

強電場下におけるセラミックスの点欠陥構造と高温物質輸送に関する研究

南部, 洸太

<https://hdl.handle.net/2324/7182428>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



博士論文

強電場下におけるセラミックスの点欠陥構造と 高温物質輸送に関する研究

南部 洸太

九州大学大学院工学府
材料工学専攻

目次

第 1 章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 電場/電流支援焼結 (FAST/ECAS)	2
1.3 フラッシュ現象	3
1.3.1 フラッシュ焼結	3
1.3.2 フラッシュ現象の制御手法	5
1.3.3 フラッシュ現象の応用	9
1.4 フラッシュ現象の発生メカニズム	10
1.4.1 熱暴走	11
1.4.2 強電場下における点欠陥生成	12
1.5 フラッシュ現象下における拡散促進メカニズム	14
1.5.1 熱的效果	15
1.5.2 非熱的效果	18
1.6 課題点と解決策	19
1.7 本論文の構成	22
第 2 章 立方晶ジルコニアのカチオン拡散挙動に及ぼす強電場の効果	23
2.1 緒言	23
2.2 実験方法	23
2.3 結果	28
2.3.1 通電挙動	28
2.3.2 微細組織	29
2.3.3 カチオン拡散挙動の定量評価	32
2.4 考察	35
2.4.1 フラッシュ現象下におけるカチオン拡散の促進効果	35
2.4.2 フラッシュ現象下における拡散促進メカニズムの推定	37
2.5 結言	38

第 3 章 フラッシュ現象下における立方晶ジルコニアの粒成長挙動に及ぼす電流・電力の効果・	39
3.1 緒言	39
3.2 実験方法	41
3.3 結果	42
3.3.1 通電挙動	42
3.3.2 試料外観像と微細組織	44
3.3.3 フラッシュ現象下における粒成長挙動	44
3.4 考察	45
3.4.1 フラッシュ現象下における粒成長メカニズム	45
3.4.2 粒成長速度の電流・電力依存性	47
3.4.3 拡散促進効果の粒径依存性	48
3.4.4 フラッシュ現象下における粒成長挙動の温度依存性	49
3.5 結言	52
第 4 章 フラッシュ現象を用いた立方晶ジルコニアの低温・高速でのき裂修復	53
4.1 緒言	53
4.2 実験方法	54
4.3 結果	56
4.3.1 試料への圧痕導入試験	56
4.3.2 通電挙動	57
4.3.3 き裂修復挙動の粒径依存性	58
4.3.4 き裂修復に伴う粒成長挙動	62
4.4 考察	63
4.4.1 き裂修復のメカニズム	63
4.4.2 き裂修復挙動に対する粒径依存性	64
4.5 結言	66

第 5 章 フラッシュ現象を用いた正方晶ジルコニアの低温高速接合	67
5.1 緒言	67
5.2 実験方法	68
5.3 結果	70
5.3.1 通電挙動	70
5.3.2 微細組織	71
5.3.3 接合体の破壊強度	73
5.3.4 接合条件の探索	74
5.4 考察	75
5.4.1 フラッシュ現象下における接合メカニズム	75
5.4.2 フラッシュ接合に必要な通電条件	76
5.5 結言	77
第 6 章 イットリアにおける交流フラッシュ現象を用いた高速焼結	78
6.1 緒言	78
6.2 実験方法	78
6.3 結果	80
6.3.1 通電挙動	80
6.3.2 相対密度と微細組織	80
6.3.3 試料温度の周期的変動	82
6.4 考察	83
6.4.1 フラッシュ現象開始温度の周波数依存性	83
6.4.2 交流フラッシュ焼結の発生メカニズム	86
6.5 結言	86
第 7 章 結論	87
参考文献	91
研究業績	113
謝辞	115

第1章 序論

1.1 緒言

近年、強電場下において発現する特異な焼結挙動、いわゆるフラッシュ焼結がセラミックスの新しい緻密化技術として報告された。粉末成形体に対して数十～数百 V/cm の電場を印加しながら昇温すると、臨界温度に達した際に原子拡散が促進され、急激な緻密化が開始してごく短時間のうちに完了する。このフラッシュ焼結は、粉末成形体を低温・高速で高密度化させることが可能であるため、独自の原子拡散促進効果が存在していると考えられている。また焼結のみならず、セラミックス緻密体でも強電場の印加によりフラッシュ現象が発生し、拡散現象が促進されることから、その他の高温プロセスへの応用も進んでおり、新たな省エネルギープロセスとしても実用化が期待される。

2010 年のフラッシュ焼結発見から 10 年以上が過ぎ、数多くの研究グループによる精力的な調査により、フラッシュ焼結のおもな発生メカニズムは、ジュール加熱による試料温度上昇と電気伝導度の上昇の雪崩効果(熱暴走)であるとおおよそ理解された。一方で、フラッシュ現象中における原子拡散の促進メカニズムについては、いくつかのモデルが提案されているものの、研究グループごとに大きく見解が異なっており、統一的な理解を求めて現在も議論の最中である。

拡散促進メカニズムの決定を妨げる理由としては、フラッシュ焼結は数秒の間に、緻密化や粒成長などの組織変化に加え、電流の上昇や電圧の降下、試料温度の変化など、数多くのパラメータが複雑に影響しあいながら同時に変化する現象だからである。そういった中でも、これまでの詳細な研究により、フラッシュ現象下での拡散現象に影響を及ぼす多くのパラメータが特定され、これらを適切に制御する手法も見出されてきた。よって、これまでの知見をもとにフラッシュ現象中に働くパラメータを限定することで、セラミックス内部で起こる非平衡な物質輸送メカニズムの解明が可能になりつつある。工業的にも、拡散促進メカニズムが解明されることで、電場を利用した新たな機能・構造セラミックスの開発や機能の重畳、省エネルギーセラミックス製造プロセスが可能となり、産業への応用も急速に進むことが期待される。

そこで本論文では、高温下での物質輸送現象に及ぼす、フラッシュ現象独自の拡散促進効果を定量的に評価するとともに、拡散促進メカニズムの特定を行い、これまで必ずしも明確ではなかった電場と拡散現象に関する新たな物理的描像を得ることを目的として遂行された。

1.2 電場/電流支援焼結 (FAST/ECAS)

セラミック材料の製造には、粉末成形体を高温(1000°C 以上)かつ長時間焼結することが必要となる[1-3]。一般的に焼結は、粉末粒子間のネック形成、緻密化、粒成長という過程を経て完了するため、これらの過程における物質輸送現象を活性化することが重要である。最も簡便な焼結手法として、電気炉を用いた大気中での常圧焼結が行われてきたが、緻密な焼結体を得るには千数百度といった高温を数時間保持することが求められ、エネルギー消費が大きいという欠点が存在する。例えば、代表的な構造セラミックス材料である 3 mol% イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体(3Y-TZP)の緻密体を得るには、1400~1600°C にて数時間の保持を必要とする[4]。セラミック材料の製造に関連する環境負荷を削減することは、持続的な社会の実現が求められている昨今において重要な研究課題である。よって、セラミックス製造における焼結時間の短縮と焼結温度の低減に向けて革新的な技術の開発が現在も行われている。

その中でもこれまでに、原料粉末の粒径微細化[5]、焼結助剤の添加[6]、液相焼結[7,8]、高速焼結[9,10]、外部圧力の印加[11,12]などが行われてきた。このような緻密化に要するエネルギー低減策の一つとして、外部場すなわち磁場や電場・電流[13]を印加することで緻密化を促進する電場支援焼結(FAST: Field Assisted Sintering Technique) [14]および電流支援焼結(ECAS: Electric Current activated/assisted Sintering)[15]が注目されている。この中でも特に、放電プラズマ焼結(SPS: Spark Plasma Sintering)[16,17]、マイクロ波焼結(MWS: Micro Wave Sintering)[18,19]は ECAS や FAST の中でも代表的な手法である。これらの手法を簡単に説明すると、SPS は基本的にセラミックの粉末をダイスに詰めたのち、真空中ないしは雰囲気制御下にて、一定の応力条件下でそのダイス(ないしは試料自体)にパルス電流を印加し、圧縮応力とジュール加熱によりセラミックを短時間で緻密化する手法である[11,14]。加熱のために、10 V 以下の電圧と数 1000 A までの大電流が電極を介して試料を封入したダイスへ印加される[20]。MWS は、周波数(約 300 MHz-300 GHz)の電磁波をセラミック粉末成形体に照射することにより試料内部で自己発熱が起こり、従来の焼結温度以下の温度かつ短時間での焼結を可能とした手法である[18,19]。このような電場および電磁波を利用した焼結手法は、焼結温度と時間を効果的に低減できるために注目を集めている。

2009 年に Ghosh と Raj らにより、3Y-TZP において、微弱な直流電場(DC field)の印加により粒成長が抑制されることが報告された[21]。このメカニズムに関して著者らは、電場が粒界における空間電荷や不純物の偏析に影響を与えた、あるいは電場により粒界エネルギーが変化した可能性があることを指摘した。先述したように、焼結過程における緻密化と粒成長は強い関連があるため、焼結に対する電場の効果も調査されている。2010 年に、Raj および Yang と Conrad は、直流電場[22]と交流電場(AC field)[23]の両方が 3Y-TZP の緻密化を加速することを報告した。数 V/cm から数十 V/cm の電場印加により粒成長の抑制や焼結の促進を図るこの手法は、SPS や MWS と同じく FAST というカテゴリ内に位置しているが、独自の名称はなく単に FAST と呼ばれる。

1.3 フラッシュ現象

1.3.1 フラッシュ焼結

フラッシュ焼結の発見

2010年にColognaおよびRajらは、強電場下において3Y-TZP粉末成形体が瞬間的に緻密化することを報告した[24]。FASTでは、3Y-TZP粉末成形体に対して20 V/cm程度の比較的微弱な電場を印加しながら炉内温度を上昇していくことにより、通常の焼結よりも早い速度で緻密化し、およそ1450°Cで緻密体が得られた。一方、60 V/cm以上の強電場を3Y-TZP粉末成型体へ印加しながら昇温すると、ある炉内温度で急激な電流値の増加と試料温度の上昇が確認され、それに伴って緻密化が開始し5秒以内に完了するという驚くべき挙動が確認された(Figure 1.1)。この瞬間的に緻密化が完了する画期的な焼結技術は、発見者であるColognaとRajらによりフラッシュ焼結(Flash sintering)と名付けられた。急激な緻密化が起こる温度は電場強度に依存し、60 V/cmの条件では1030°C、120 V/cmの条件では850°Cで確認された。従来の3Y-TZPの焼結では1450°Cで1時間の保持が必要なところ[4]、強電場を印加することでおおよそ600°Cも低温かつ1/720の時間でほぼ完全な緻密化が実現したことから、画期的な省エネルギーセラミックス製造プロセスとして注目され、以後数多くの研究報告が行われている[25]。

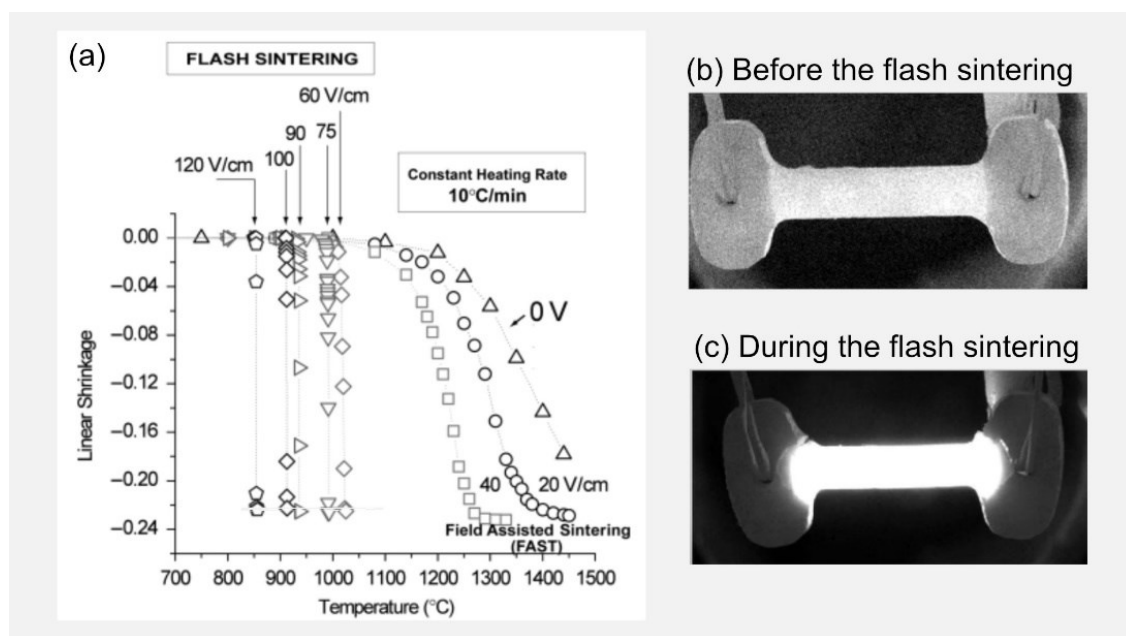


Figure 1.1 (a) Linear shrinkage curves as functions of the furnace temperature (T_f ; °C) at dc electrical field in 3Y-TZP[24]. Densification occurs when the field is greater than a threshold value, estimated to be about 60 V/cm in the present experiments, leading to sintering in just a few seconds at unusually low temperatures. Photographs of 3Y-TZP (b) before and (c) during flash sintering[26].

フラッシュ焼結と SPS の相違点

同じ FAST/ECAS 技術の 1 つに位置する SPS とフラッシュ焼結は、応力印加が伴うか否かだけの類似技術として認識されることがあるが、明確な違いが存在する。第一に、試料に印加される電流・電場の強度および電流の経路が異なる。SPS の場合は、10-1000 A 程度の高電流と数 V/cm という低電場条件で行われる。一方、フラッシュ焼結は最大でも数 A という比較的低電流と数十 V/cm から数百 V/cm の強電場が用いられる。また、SPS において電流は試料周囲のダイスを通る間接加熱なのに対して、フラッシュ焼結は試料自体に電流が流れる直接加熱である点が大きく異なる。第二に、装置構成が大きく異なる。SPS は真空ポンプおよび 1 軸加圧用油圧ポンプ、グラファイトダイスおよびパンチ、大電流/低電圧電源が必要である[11,17]。対してフラッシュ焼結は、電気炉と電極、高圧電源のみからなり、非常にシンプルかつ安価な設備で実施することが可能である[24]。

フラッシュ焼結の研究例

フラッシュ焼結が発見されて以降、強電場下での物質輸送に関する研究が急速に進められ、数多くの材料系においてフラッシュ焼結が緻密化に有効であることが報告されてきた[27]。特にイオン伝導材料や電子伝導材料、半導体材料、絶縁体材料などの伝導メカニズムの異なる材料を研究することで、その特異な通電挙動の理解が進められてきた。

イオン伝導材料はフラッシュ研究の初期から熱心に調べられており、3Y-TZP[24,28–39]や 8mol% イットリア安定化立方晶ジルコニア多結晶体(8Y-CSZ) [40–53]、ガドリニア(GdO_2)添加セリア($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$)[54–59]など代表的な材料に関しては、多数の報告がされてきた。イオン伝導材料の電気伝導率は温度に対して正の依存性を持つため、高温下では比較的容易にフラッシュ焼結が開始し急激な試料温度上昇に伴い緻密化が進行する。電子伝導、ホール伝導材料でもフラッシュ焼結は有効であることが報告されており、例えば、炉内温度 300°C にて 12.5 V/cm の電場を印加することでマンガン酸コバルト(Co_2MnO_4)の緻密体を得られている[60,61]。また、吉田らにより酸化イットリウム(Y_2O_3)は従来 1700°C で 2 時間の焼結が必要なところ、500 V/cm の電場印加により 1140°C にてフラッシュ焼結することが確認されている[62–64]。代表的な半導体であるチタン酸バリウム(BaTiO_3)では、フラッシュ焼結を用いると 1000 V/cm にて 610°C で緻密な焼結体を得られた[65–71]。他にも、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)[72–75]や酸化亜鉛(ZnO)[76–80]、酸化チタン(TiO_2)[81–84]のフラッシュ焼結が確認されている。さらに、フラッシュ焼結は絶縁体材料にも適用可能である。絶縁材料として一般的な酸化アルミニウム(Al_2O_3)では、広い温度域において高い抵抗値を有するため、4kV/cm という大電圧を印加しなければフラッシュ焼結は発生しないが[85]、0.25 wt%の酸化マグネシウム(MgO)を添加することで Al_2O_3 が 1260°C でフラッシュ焼結し、完全に緻密化することが報告されている[86,87]。

フラッシュ焼結の利点

フラッシュ焼結に必要な炉内温度は従来の常圧焼結よりはるかに短時間で、200～1000℃も低い炉内温度で焼結体の製造が可能である[27]。ごく最近では、室温でのフラッシュ焼結により完全に緻密化した 3Y-TZP[88–90]や ZnO[91]が得られている。通常の焼結手法では、3Y-TZP は緻密化に 1600℃で1時間の保持が必要であるが[4]、フラッシュ焼結を用いることで室温にて2分以内に緻密化が完了している点は驚きの結果である[90]。これまでにフラッシュ焼結によるエネルギー削減効果を定量的に評価した報告はないが、焼結温度の大幅な低減と数秒で焼結が完了する点を踏まえると(Figure 1.2)、省エネルギーなセラミック製造プロセスとしてフラッシュ焼結は間違いなく有望である。

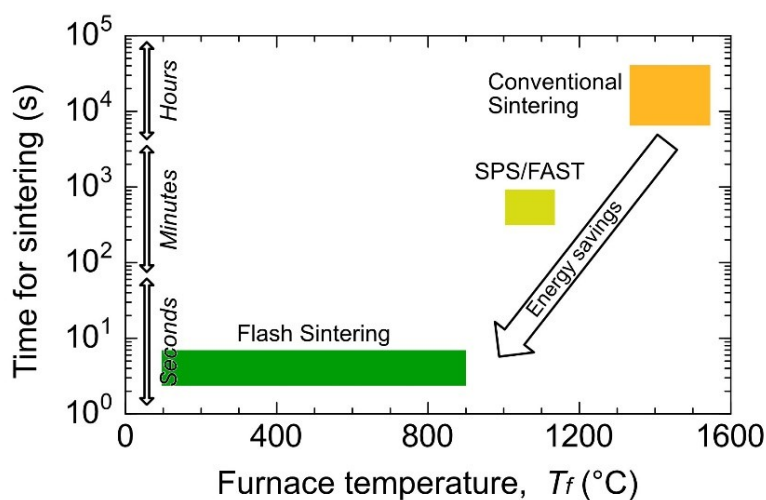


Figure 1.2 Furnace temperature (T_f , °C) and sintering time conditions required for flash sintering process. This figure was rearranged from the one created by Raj and Conrad[92].

1.3.2 フラッシュ現象の制御手法

フラッシュ焼結の標準的な装置構成はまだ十分に確立されておらず、フラッシュ焼結装置は研究グループごとに自作したものが使用されている。基本的には、フラッシュ焼結装置は電気炉、高圧電源、電極から構成される。ただし研究グループの目的によって、試料の加熱方法や電圧印加の手法、電圧/電流の制御装置や収縮挙動の観測系など様々な装置構成が存在し、それぞれに利点と欠点が存在する。本論文においても、各章の研究目的によって異なる装置構成と様々な電圧/電流制御を実施している。そこでまずは、装置構成について簡単に紹介するとともに、フラッシュ研究において最も重要といえる試料温度の測定方法と電圧/電流制御について説明する。

フラッシュ焼結装置の構成

Figure 1.3(a)に、フラッシュ焼結実験にて最もよく使用されている装置構成を示した[24,62,93,94]。試料としてよく選択されるのは、Dog-bone 形状[94,95]、または角柱状に成形されたセラミックス粉末である[96]。電気炉内に2本の白金線を介してこの試料を炉内に吊るし、もう一方の白金線端部を高压電源に接続する。そして、フラッシュ焼結中の電圧/電流挙動をモニタリングするために、回路に電圧計および電流計が組み込まれる。焼結過程の収縮挙動は、管状型電気炉の場合は下方、箱型電気炉の場合は側面の観察窓から CCD カメラまたはサーモカメラを用いて観測される。Figure 1.3(b)に、試料の変位を追跡できるよう熱膨張測定装置や機械試験機を改良した装置構成を示す[41,42,97–103]。この構成では、試料位置の保持や焼結に伴う収縮に対応するために、実験中の試料への微小な荷重印加が必要となる。したがって、よく用いられるのは角柱または円柱状の試料である[97,102]。この装置構成では変位計によって試料の収縮を計測する。フラッシュ焼結実験では、上記の基本的な装置構成に加えて、放射温度計を用いた試料温度の測定[28,29,94,102,104,105]やフラッシュ中の発光スペクトルを記録するために分光計が取り付けられる[34,73,106,107]。他にもフラッシュ焼結中の構造変化を追跡するために、X 線回折(XRD: X-Ray Diffraction) 装置を伴った構成も開発されている[33,76,81,108,109]。

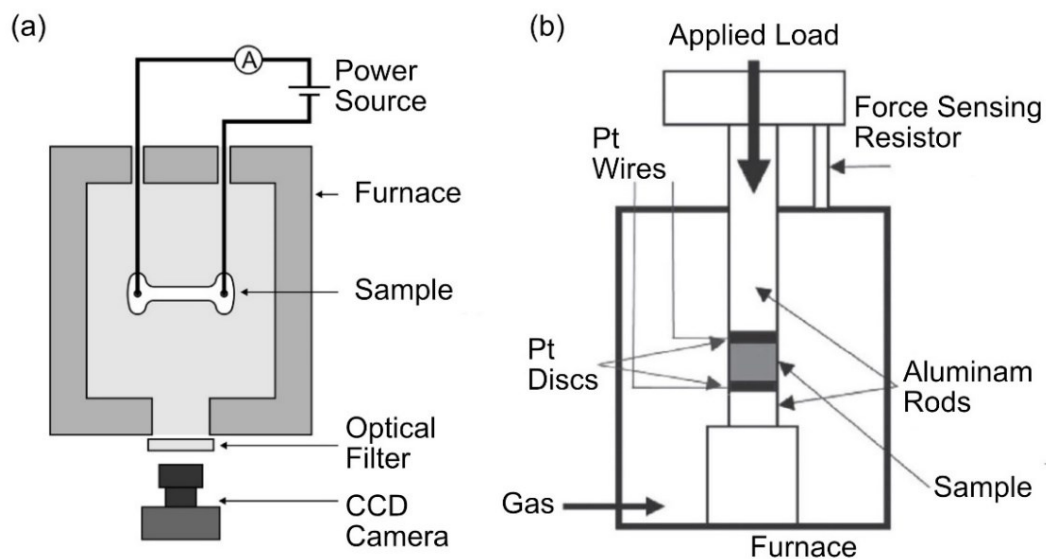


Figure 1.3 Set up for flash sintering experiments: (a) Electric furnace with dog-bone sample[62], (b) dilatometer/mechanical loading frame[110].

・フラッシュ焼結過程における電圧/電流制御

フラッシュ焼結の特徴的な挙動として、ある炉内温度に到達した際に、急激な試料温度の上昇とそれに伴う急速な緻密化が発生することにある。2013年に Francis および Raj らの研究により、このフラッシュ焼結挙動が発生してから終了までには、3段階に区分される特徴的な現象の変化があると説明された[26,111]。

- ・ Stage-I: 電気伝導度の炉内温度依存性が直線性を逸脱 (インキュベーション期間)

Figure 1.4(a)に、フラッシュ焼結実験における一般的な電圧・電流の制御過程を示す。試料に対してあらかじめ設定された強度の電場を印加したまま、炉内を一定の速度で加熱していく。比較的低い炉内温度では、その材料の電気伝導率に見合った電流値が試料を流れ、直線的に増加していく。そしてある炉内温度に到達すると、電圧値は一定なのにも関わらず電流値がその直線性を逸脱し始める。この数秒から数十秒のタイミングを Stage-Iまたはインキュベーション期間と呼ぶ[26,111]。

- ・ Stage-II: 急激な電気伝導度の上昇と電圧の降下 (フラッシュ現象の発生)

その後、電流値は指数関数的に増加し、瞬間的な緻密化が開始する。ただし、高压電源は電流を無限に供給することができないため、電圧一定制御から電流一定制御へ切り替わり、電流値の増加を抑えるべく電圧が降下する。この際、高压電源の応答速度によっては上限値として設定した電流値(制限電流値)を上回ることがあり、このような挙動は電流サージと呼ばれる[26,43,111]。Stage-IIに見られる挙動は、粉末成形体のほかにも緻密体[96,98,98,102]や単結晶[112–114]でも発生することが確認されている。よって、Stage-IIに見られる特異的な挙動は、焼結とは関係なく発生することからフラッシュ現象と呼ばれる。この非線形的な電気伝導度(電流)の上昇とそれに伴う試料温度の上昇、そしてその後起こる電圧降下が一般的にフラッシュ現象の発生と定義される[111]。

- ・ Stage-III: 電圧・電流および試料温度の安定 (定常状態)

高压電源での電流一定制御により印加電圧は降下し、その後は制限電流値を継続して出力するよう電圧が安定する段階を Stage-IIIと呼ぶ[111]。Stage-IIの段階においてほとんど焼結緻密化は完了するが、この Stage-IIIでも緻密化と粒成長は進行する。

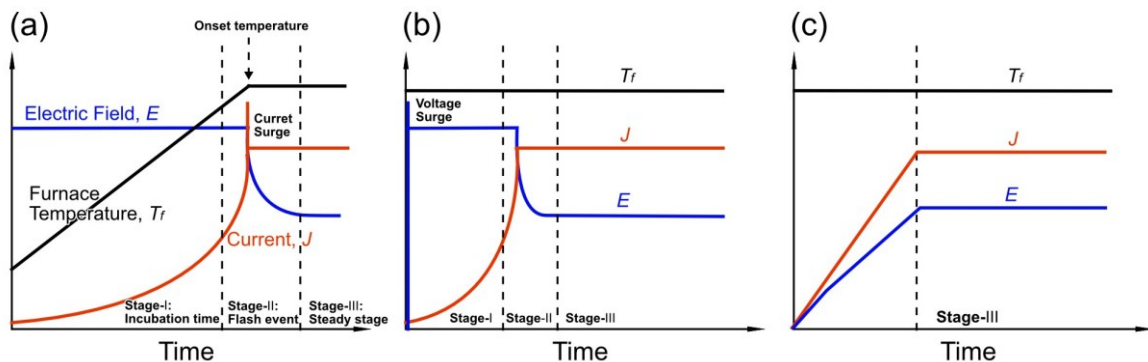


Figure 1.4 Electric field (E) and current (J) evolution during flash sintering experiments: (a) Current-to-voltage control at constant heating rate, (b) current control and (c) current-rate control at constant furnace temperature.

Figure 1.4(b)に、フラッシュ実験にてよく用いられる電圧・電流の制御手法を示す。最初的手法(Figure 1.4(a))との大きな違いは、炉内を一定温度に保った状態から電場を印加する点である。この制御手法は、フラッシュ現象の発生に十分な温度下にて電場を印加するため、Stage-Iおよび Stage-IIの期間が非常に短いという特徴を持つ。また、フラッシュ現象の発生から終了

までの電圧・電流が比較的安定に制御される利点がある。一方、電圧サージが発生する欠点が存在する。この手法は、緻密体へのフラッシュ現象の適用時に用いられることが多く、本論文の第3-5章においてもこの制御手法を適用した[96,102,115]。

Figure 1.4(c)に、電流速度制御法(Current-rate control)のプロセスを示す[49,50,57,77,116–122]。この手法は、炉内温度一定のもと微弱な電流値から出力を開始し、その後は電流を任意の速度のもと上昇させていく制御手法である。この電流速度制御は、フラッシュ現象下での試料の焼結速度を制御するという発想のもと開発され、高密度焼結体を得るうえで非常に有効な手法であることが分かっている[39,49,50,123]。そのほかにも、急峻な電流上昇や電流サージを抑えることで、試料温度の過度な上昇を抑制できることから、熱衝撃による試料の破壊や電極の剥離を防ぐことが可能になる。本論文における第2章はこの電流速度制御により実施された。

交流電場の制御

これまでに報告されてきたほとんどのフラッシュ焼結に関する研究では、直流電場が採用されてきた[27,124]。その理由としては、直流電場と比べて交流電場では周波数や波形といったパラメータが増えるために制御が煩雑になるからである。交流フラッシュ焼結についての研究は比較的少ないが、3Y-TZP[43,47,125]や 8Y-CSZ[41–43,46,126]、ハイドロキシアパタイト(HAp)[127]、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)[128]、酸化スズ(SnO₂)[129]、ZnO[130]などで報告がある。これまでに、50-1000Hz[43,129]の周波数条件で交流フラッシュ焼結が実施されているが、焼結挙動に与える周波数の影響については評価されていない。また、交流電場の出力波形については論文中にて報告されておらず、その影響は未だ議論されていない。したがって、交流電場独自のパラメータである周波数や波形の制御に関する基本的な理解が必要である。

フラッシュ焼結中の温度計測手法

フラッシュ焼結の研究における重要な課題の1つとして、試料温度を正確に測定することが挙げられる。詳しくは1.5節で説明するが、フラッシュ焼結における特異な緻密化挙動が、試料への電力投入に伴う温度上昇のみで説明できるのか、それともその他の拡散促進効果が存在するのかが議論の対象になっているからである[32]。したがって、これまでに開発されてきたフラッシュ実験における3つの温度測定手法について紹介するとともに、現状、最も精度の高い温度計測手法について言及する。

フラッシュ焼結中の試料温度を解析する最初の試みは、発見者である Raj によって行われた[131]。Raj らは、Stage-IIIでは試料温度が定常状態になることに着目し、ジュール加熱による試料温度上昇と試料から炉内への放熱が釣り合っていると考えた。そこで試料の通電部における均質な電力投入 w を仮定し、試料から炉内への熱の散逸を熱放射のみであると仮定することで、フラッシュ現象中の試料温度 T_s を見積もる理論式が提案された[32,131]。

$$T_s = \left(T_f^4 + \frac{w}{A\sigma\epsilon} \right)^{1/4} \quad (1.1)$$

ここで、 T_f は炉内温度、 A は試料の表面積、 ε は放射率、 σ は Stefan-Boltzmann 定数である。しばしば Eq. (1.1)は BBR の式と呼ばれる。Eq. (1.1)により得られた試料温度は放射温度計にて計測された試料温度と概ね一致することが確認されている[34,62,111]。この理論式の利点は、炉内温度と試料寸法、そして試料へ投入された電力さえ分かれば簡便に試料温度を見積もれる点である。ただし、表面からの放射熱しか考慮していないため、試料表面温度しか評価できないという点は注意する必要がある。また、通電した試料全体の平均温度でしか見積もられないため、局所的な組織と温度の対応付けができない。この理論式による試料温度推定は、あくまで大雑把な見積もりであり、伝熱を伴う実験系や局所的な試料温度の決定には適していない。

正確さと簡便さを兼ね備えた試料温度計測手法としては、放射温度計の使用がある[62,63,94,96,102]。フラッシュ現象下における試料の発光は、熱放射に起因すると報告されている[107]。よって、フラッシュ実験における試料温度の決定には、放射温度計の使用が有効である。ただし、計測においては試料の放射率を考慮する必要があるため、正確な温度測定のためには熱電対を用いた高温領域での温度較正が必要不可欠である[100]。また、放射温度計によって得られる温度データは、観測視野内の試料表面温度であることに注意する必要がある。本論文内の各章で実施された全てのフラッシュ実験は、熱電対を用いて温度較正済みの放射温度計を用いて試料温度の測定を実施した。

フラッシュ現象中におけるその場 XRD 観察により、格子定数の変化を計測することで正確な試料温度を見積もることも行われている[34,108,132]。ただし、フラッシュ焼結装置と XRD を組み合わせた構成はやや煩雑であり、また得られる温度情報は X 線の到達深さに依存するため試料の内部温度計測は難しいという欠点がある。上記 3 つの温度測定手法に共通していることは、試料の内部温度が測定できないことである。つまり、実験的にフラッシュ焼結中の内部試料温度を計測することは困難であり、現状ではシミュレーションなどによって見積もるほかにない[100,133]。

1.3.3 フラッシュ現象の応用

これまでにフラッシュ現象を焼結以外の高温拡散プロセスへ応用することも検討されてきた[93,96,98–101,103,114,115,134–150]。その中でも 2018 年に吉田と佐々木らは、3Y-TZP の変形挙動に対するフラッシュ現象の効果を先駆けて調査し、従来よりも塑性変形能がはるかに向上することを報告した[98,99]。従来の 3Y-TZP の高温引張試験では温度 1000°C、ひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の条件では、ほとんど塑性変形を示さずに破断した。一方で、同様の実験条件にも関わらず直流フラッシュ現象下では、20 MPa 以下の変形応力で塑性変形が進行し、140%ほどの公称ひずみを示した(Figure 1.5(a))。この結果は、フラッシュ現象がセラミックス加工に対しても有用であることを示しており、新たな省エネルギーセラミックス加工プロセスとしての実用化が期待される。

2016 年に、試料に電極の取り付けを必要としない非接触型のフラッシュ焼結が初めて実

施され、フラッシュ焼結の発生にプラズマが重要な役割を果たすことを報告した(Figure 1.5(b))[151]。また、2022 年には Jalali と Raj らも 8Y-CSZ の非接触型のフラッシュ焼結を実施しており、試料がほぼ完全に緻密化したことを報告した[152]。電極を必要とする通常のフラッシュ焼結では、電極の取り付け位置により電流の流れる経路が限定される場合[71]があり、複雑形状を有する試料にはあまり適さない。しかし、非接触型フラッシュ焼結はこの問題点を解決できる可能性を秘めており、応用への期待が高まっている。

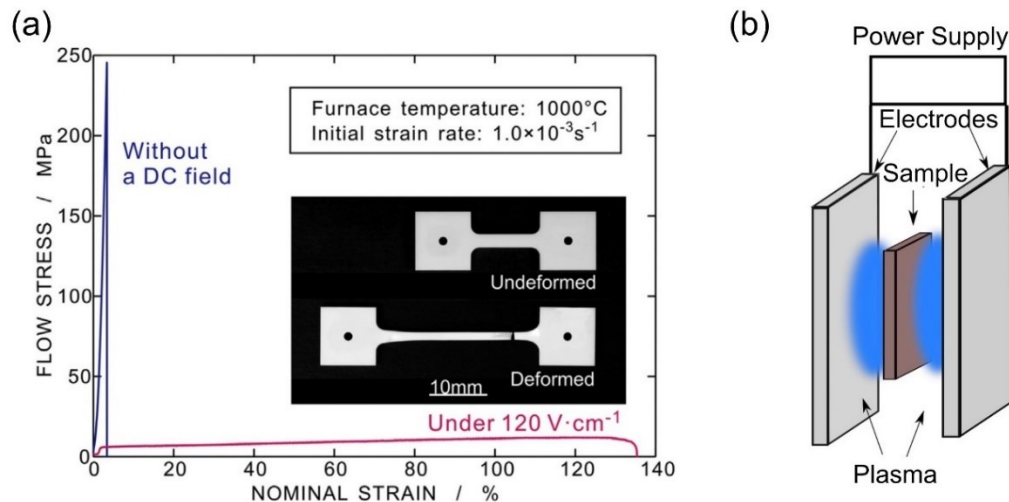


Figure 1.5 Application examples of flash event; (a) Stress-strain data for 3Y-TZP specimens with and without an applied DC field and (b) a schematic of components to realize contactless flash sintering.

1.4 フラッシュ現象の発生メカニズム

フラッシュ焼結は電気伝導度と試料温度の上昇、およびそれに伴う急速な緻密化という新たな現象として確立されており、その「発生」メカニズムについては議論が決着しつつある。一方で、「拡散促進」メカニズムについてはいまだに激しい議論の対象となっている。この 1.4 節では、これまで提案されてきたフラッシュ現象の発生メカニズムの現状の理解について述べる。フラッシュ現象の拡散促進メカニズムについては、次節にて詳細を述べることとする。

現在、フラッシュ現象の発生を説明するために、実験的証拠に基づく 4 つのモデルが提案されている。具体的には、1.熱暴走、2.フレンケル欠陥の生成、3.電気化学的還元による欠陥生成、4.絶縁破壊である。またこれらのモデルは 2 種類に大別され、熱暴走モデルと、電場・電流印加による欠陥生成で説明される非熱的モデル(上記 2-4 が該当)がある。これらモデルに関しては次項で詳しく説明するが、現状、フラッシュ現象の発生には、熱暴走が最も有力なメカニズムであり、これは本研究分野における多くの研究者が認めるところである。そのほかの非熱的メカニズムは、熱暴走の開始を支援する副次的なメカニズムだと考えられる。

1.4.2 強電場下における点欠陥生成

フレンケル欠陥の生成 (Frenkel pairs nucleation)

Raj らは、フラッシュ現象の発生には熱暴走に加えて、試料にフレンケル欠陥が雪崩的に生成され、多数の自由電子、正孔、欠陥、格子間原子が導入されることで試料の電気伝導度が急激に上昇し、フラッシュ現象が発生すると提案した[24,26,104]。ただし、フレンケル欠陥の生成を発生メカニズムとするに至った論理や、フラッシュ現象下での欠陥生成の妥当性についてはほとんど議論されないまま現在に至っている[26]。

フレンケル欠陥の生成を支持する実験的証拠として、Lebrun および Raj らの高分解能その場 X 線回折による、フラッシュ焼結中の 3Y-TZP における格子膨張の変化を観察した報告がある[132]。その結果では、熱膨張とは異なる 0.2% 程の格子膨張が確認され、第一原理計算の結果からこの格子膨張は 1~1.5 mol% 程度のフレンケル欠陥の導入によって発生したと結論付けられた(Figure 1.7)。ただし注意すべき点として、3Y-TZP 試料にフレンケル欠陥が導入されたという根拠もないままに、「フレンケル欠陥の導入によって格子膨張が発生した」という恣意的な仮定のもと第一原理計算が実施されていることから、定量的な評価に意味があるのかは疑問がもたれる。他にも Naik と Raj らは、フラッシュ現象中の 3Y-TZP における発光現象を分光分析により解析した。その結果、フラッシュ現象中の顕著な発光は、フレンケル欠陥としてイオン化する際に生成される電子-正孔対の再結合に起因する電界発光であると結論付けられた[73]。ただし、彼らは得られた発光のピーク位置を同定しておらず、電界発光がフレンケル欠陥の生成を示す根拠とするには信頼性に欠ける。最近では、Todd らによりフラッシュ焼結中における 3Y-TZP の発光が詳細に調査され、フラッシュ現象中の発光は熱放射で完全に説明でき、フレンケル欠陥の存在を示す根拠にはならないと Raj らの理論を強く否定した[107]。フラッシュ焼結とフレンケル欠陥の関連性について、調査は続けられてはいるものの[57,132,154,163–165]、強電場下においてフレンケル欠陥が形成されたという直接的な証拠はなく、Todd ら以外にも理論の妥当性を疑問視する報告がある[27,159,162,166]。

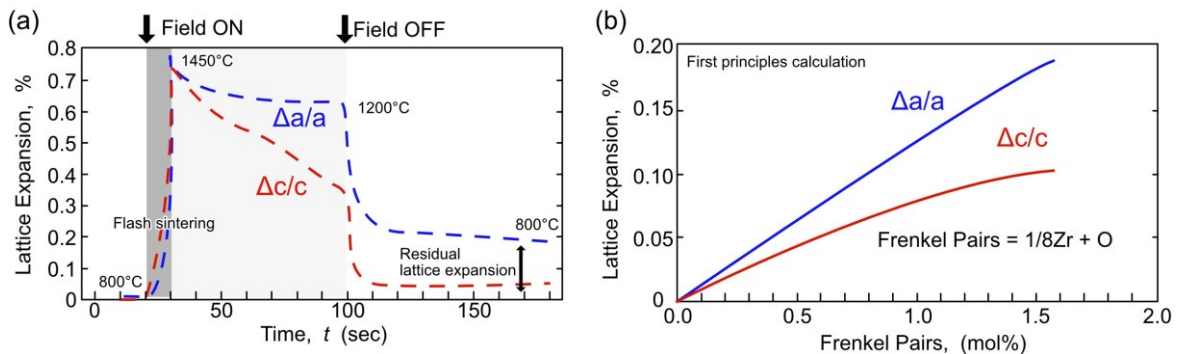


Figure 1.7 (a) The a and c lattice parameters of tetragonal zirconia during the flash experiment. (b) Comparison of changes in a and c lattice constants estimated by first principles calculations assuming insertion of oxygen and zirconium vacancy-lattice pairs with experimental lattice expansions.

電極部での電気化学的還元 (Partial electrochemical reduction)

フラッシュ現象の発生を説明するために、電気的還元により試料中に生成される点欠陥の寄与も検討されてきた。フラッシュ焼結実験に広く用いられる 3Y-TZP や 8Y-CSZ では、強電場下において電気的還元により酸素欠陥が生成することが知られており[124,159,167–171]、この酸素欠陥が試料中に蓄積することで電気伝導度もまた上昇[159]し、熱暴走の発生を支援した可能性がある。

3Y-TZP や 8Y-CSZ のフラッシュ焼結体では、試料の一部が黒色化することが研究初期段階から報告されている[41,126,172–175]。Biesuz らは、8Y-CSZ の直流/交流フラッシュ焼結中における黒色化の発生過程を詳細に調べており、電気的還元により荷電酸素欠陥($V_O^{\bullet}$, $V_O^{\bullet\bullet}$)および中性酸素欠陥($V_O^{\times}$)が生成することを報告した[126]。Figure 1.8 に、フラッシュ焼結により黒色化した 8Y-CSZ 単結晶の外観写真、および電気化学反応に伴う黒色化の進行過程について模式的に示す[126]。8Y-CSZ に強電場が印加されると、アノード付近の酸素原子($O_O^{\times}$)は、2 つの電子(e')、 $1/2$ の酸素分子(O_2)および荷電酸素欠陥($V_O^{\bullet}$)に分離し、電子はアノードから回路に流れ込み、酸素分子は試料から脱離する。一方で、荷電酸素欠陥($V_O^{\bullet}$)はカソードに向かって電気泳動し、そこで酸化反応が起こると理解されている。ただし、カソード付近にて蓄積した $V_O^{\bullet}$ は試料に供給された電子を補足し、 $V_O^{\bullet}$ ひいては $V_O^{\bullet\bullet}$ が生成すると説明されている。このカソード付近で生成した中性酸素欠陥はバンドギャップ内に新たな欠陥準位を作り、試料が黒色化する[126]。この黒色化現象は、スピネル($MgAl_2O_4$)[172]、 TiO_2 [174,176]や CeO_2 [177]、 Al_2O_3 [178]のフラッシュ焼結体においても報告されており、様々な材料系において電気的還元による欠陥生成がフラッシュ現象の発生に寄与していることが予想される。また、3Y-TZP フラッシュ焼結体では紫外光のもとで顕著な青色発光を示すことが報告されており、分光分析の結果から過剰な荷電酸素欠陥($V_O^{\bullet}$)の導入が蛍光発光を増強すると理解された[179–183]。よって、フラッシュ焼結体の蛍光発光もまた、電気的還元による酸素欠陥の生成を示す強い証拠だと考えられる。

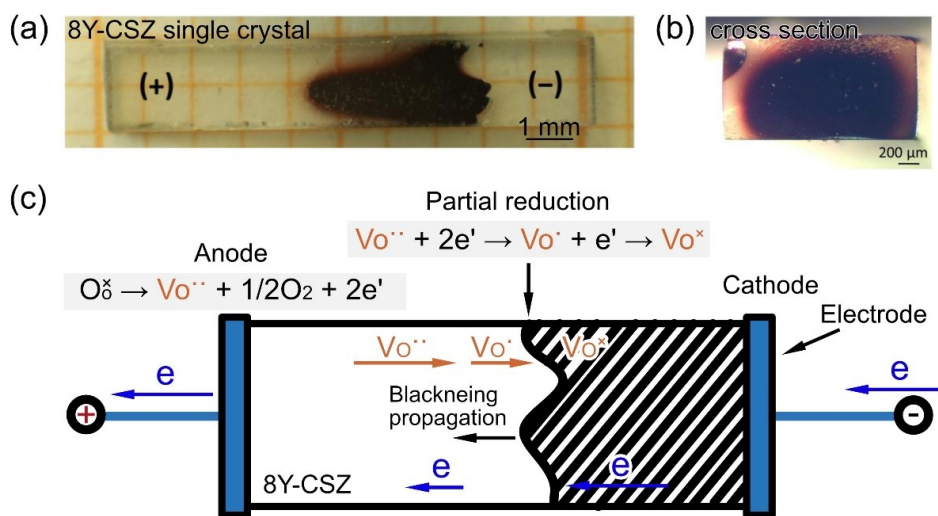


Figure 1.8 Blackened sample after DC-Flash sintering in Ar (a) along the gauge section and (b) in the cross section. (c) Schematic explanation of the electrochemical reactions and of the blackening propagation in 8Y-CSZ subjected to a flash sintering[126].

絶縁破壊 (Dielectric breakdown)

2018 年以降、新しいメカニズムとして絶縁破壊が提案されている[70,87,178,184–186]。絶縁破壊とは、強電場下において絶縁体が突如導電体となり電流が流れる現象である。絶縁破壊においても強電場の印加と急峻な電流値の増加、そしてそれに伴うジュール加熱が発生するため、フラッシュ現象の特徴と類似する点が多い。Biesuz や Shi らは、絶縁破壊が発生した根拠として Al_2O_3 [178]や BaTiO_3 フラッシュ焼結体[70,186]の内部を通る放電痕を確認している。しかしながら、 Al_2O_3 のフラッシュ焼結に必要な印加電場強度は 1 kV/cm [178]なのに対して、絶縁破壊に必要な電場強度は数 130 kV/cm [187]とはるかに高いため、絶縁破壊は起こらないと予想される。また、フラッシュ焼結後の放電痕は一部の材料でしか確認されていないため、絶縁破壊の証拠を示すさらなる結果が待たれる。

1.5 フラッシュ現象下における拡散促進メカニズム

フラッシュ現象の理解に向けた次のステップとして、フラッシュ現象下における高速な拡散現象の機序に興味をもたれる。現在までに提案されている拡散促進メカニズムは、1.高速加熱、2.粒界過熱、3.フレンケル欠陥の生成、4.電氣的還元による欠陥生成の 4 つである。現状これらの中で、どの拡散促進メカニズムがどのような仕組みによって、どの程度拡散を促進しているのかが本研究分野における最大の論点となっており、研究者グループごとに見解が大きく分かれている。そこでこの 1.5 節では、最初にフラッシュ現象独自の拡散促進効果が見出された経緯について説明したのち、フラッシュ現象下での拡散促進モデルについて詳細を説明するとともに、それぞれのモデルにおける現状の理解について述べる。

フラッシュ現象独自の拡散促進効果について議論が明確に始まったのは、2012 年の Cologna および Raj らによる初期の速度論的解析結果からである。彼らは焼結速度に関するアレニウスの式をもとに、通常焼結とフラッシュ焼結の焼結速度比からフラッシュ焼結中の試料温度の推定を試みた [131]。

$$\log_{10} \frac{v_{Flash}}{v_{Conv.}} = \frac{Q_{Sint.}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_{Conv.}} - \frac{1}{T_{Flash}} \right) \quad (1.2)$$

ここで v は焼結速度、 $Q_{Sint.}$ は焼結の活性化エネルギー、 T は試料温度である。3Y-TZP は従来の焼結プロセスにおいて 1450°C で約 1 時間を要するのに対し、フラッシュ焼結中では約 3.6 秒で緻密化したことから、その焼結速度比は 1000 倍である。したがって、Eq. (1.2) からフラッシュ焼結中の試料温度は 1900°C と見積もられた(Figure 1.9(a))。これは XRD により実測されたフラッシュ焼結中の試料温度 1250°C よりもはるかに高いことが報告された。この結果をもとに Raj らは、フラッシュ焼結には温度に換算すると 650°C に相当する拡散促進効果があることを報告した。Figure 1.9(b)に、上記解析により想定された拡散促進効果(Diffusion-Promoting

Effect)と温度効果(Temperature Effect)の関係性を模式的に示す。ここで温度効果とは、単にジュール加熱に伴う試料温度上昇分の拡散促進効果のことを指す。Raj らの解析から、フラッシュ焼結における高速な緻密化は温度効果では説明できず、フラッシュ現象独自の拡散促進効果が存在していることが認められた。この報告以降、独自の拡散促進効果のメカニズム解明に向けた精力的な研究がすすめられた結果、現在では「高速加熱」や「粒界過熱」により説明される熱的效果(Thermal Effect)と、「フレンケル欠陥の生成」や「電気的還元による欠陥生成」により説明される非熱的效果(Athermal Effect)が、拡散促進メカニズムとして提案されるに至っている。

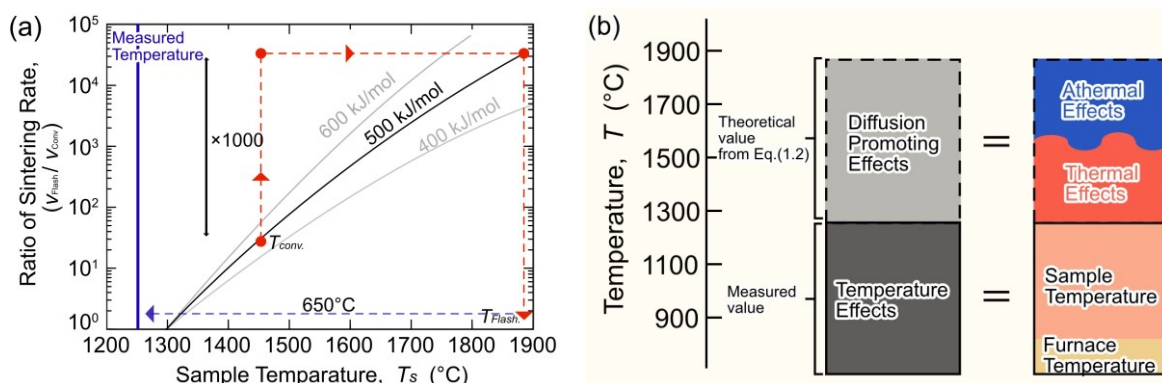


Figure 1.9 (a) The relationship between specimen temperature (T_s ; °C) and the sintering rate. Assuming an activation energy of 500 kJ/mol, a temperature of 1900°C is required to obtain a sintering rate equivalent to flash sintering using conventional sintering [131]. (b) Based on the analysis by Raj et al, schematic illustration of the relationship between diffusion-promoting effects and temperature effects in the flash event.

1.5.1 熱的效果

高速加熱モデル(Rapid heating)

1970 年代より、試料の高速加熱(数十°C/s)により従来の低速昇温よりも緻密化が促進する高速焼結(Fast Firing)とよばれる手法が知られている[188–190]。ごく最近では、さらに昇温速度を高めた超高速高温焼結(UHS: Ultrafast high-temperature sintering)と呼ばれる新たな手法も開発されており、室温にて Al_2O_3 がたった 10 秒で焼結可能になるなど省エネルギーな焼結法として注目を集めている[190–193]。

2017 年に Todd らは、フラッシュ焼結もまた急激な試料温度上昇を伴うことに着目し、急速な緻密化の原因は強電場の効果ではなく高速加熱に起因するというモデルを提案した[10,194]。彼らは室温下の 3Y-TZP を高温中の炉内に挿入する高速焼結実験を行い、得られた高速焼結体とフラッシュ焼結体の相対密度を比較した。両方の実験は、ほぼ同じ焼結温度(1300°C 前後)に揃えられており、昇温速度も高速焼結で 50°C/sec、フラッシュ焼結で 94°C/sec と同じオーダーの範囲内で制御された(Figure 1.10(a))。その結果、得られた焼結体の相対密度はフラッシュ現象の有無に関わらず 98-99%で同程度であったことから、フラッシュ焼結にお

ける焼結緻密化の促進は高速加熱によるものであると結論付けられた[10]。ほぼ同時期に Zhang や Luo らも、ZnO における高速焼結実験を行い同様の効果を報告している[195]。また Wang らは、8Y-CSZ を対象に UHS とフラッシュ焼結中の緻密化挙動を詳しく調べており、どちらの手法においても緻密化促進の要因は高速加熱による表面拡散の抑制であると結論付けている[53]。彼らは焼結に要するみかけの活性化エネルギーが、常圧焼結(716 kJ/mol)と比較して、UHS では 246 kJ/mol、フラッシュ焼結では 421 kJ/mol であったことを報告しており、この大幅な減少の原因については、高速加熱によって支配的な物質輸送メカニズムが粒界拡散から粒内拡散に変化したことに加え、表面拡散が抑制されたためであると説明された。

上記の結果にもとづいて、拡散促進メカニズムの一つとして高速加熱モデルが提案されたが、報告された結果・結論には議論の余地がある。例えば、Todd らの結果[194]において高速焼結およびフラッシュ焼結で比較された試料は、昇温後の保持時間が異なっており (Figure 1.10(b))、これら焼結体の比較からでは、緻密化が高速加熱による効果なのか断定ができない。したがって、フラッシュ現象下における拡散促進効果を説明するには根拠が不十分である。さらに、高速加熱モデルの適用は Stage-II かつ焼結現象を伴う場合のみに限られるため、緻密体における拡散促進[93,99,100,102]について適用できるモデルではないことに注意すべきである。また、Raj らはフラッシュ焼結と超高温高速焼結における緻密化挙動の類似性を認めつつも、フラッシュ現象における拡散促進効果は昇温速度では十分に説明できず、他にフレンケル欠陥の生成が拡散促進に寄与した可能性を指摘している[196]。

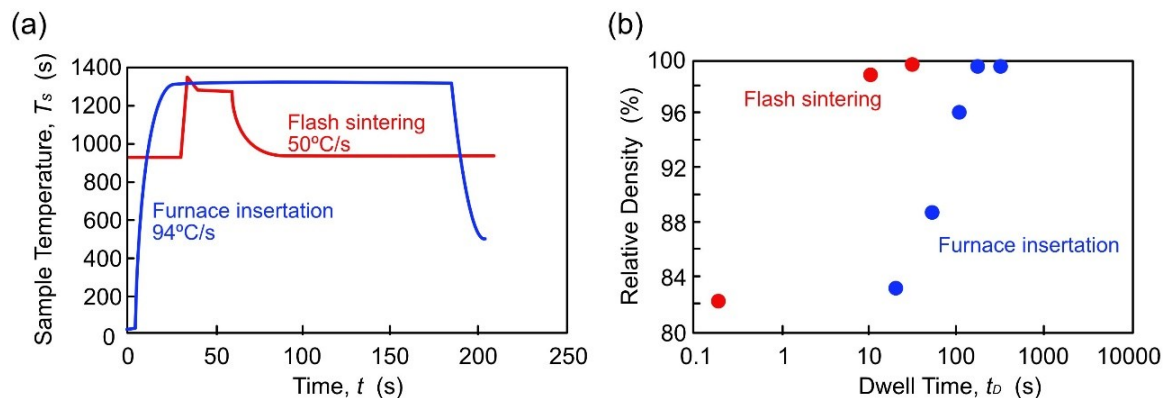


Figure 1.10 (a) Typical temperature-time profiles for the different heating methods. (b) Relative density against time using methods with different heating rates[194].

粒界過熱モデル(Grain boundary overheating)

上記の巨視的な高速加熱現象とは別に、粒界における局所的なジュール加熱が液相を形成し、フラッシュ焼結における拡散プロセスや緻密化の促進に寄与するモデルが提案されている[159,160,162,197–205]。Figure 1.11 に、粒界加熱モデルにおける組織中の電流経路についての模式図を示す。粒界過熱モデルは粒内と粒界、どちらの電気伝導率が高いかで2つのモデルに分かれ、それぞれ異なった様式での局所的な温度上昇を引き起こす。

粒界は、粒内よりも高い拡散係数や空間電荷層の形成など、バルクとは異なる特徴を持つ

ことがよく知られている[206–212]。2013年にNarayanは、MgOにおいて粒界での欠陥偏析が粒界電気伝導度を上昇し、粒界に電流が集中することでジュール加熱により局所的溶融を引き起こすと考察した[197](Figure 1.11(a))。加えて、焼結初期においてはネックの断面積が比較的小さいため、ネックの電流密度はバルク全体よりもはるかに高くなり、これが急速な緻密化に寄与することを指摘した。2016年にChaimらも、粒界過熱を支持する同様の提案をしている[160]。ただし、このNarayanやChaimらが示したケースは、粒内電気伝導率 σ_{bulk} よりも粒界電気伝導率 σ_{gb} が高い材料(MgO[213], STO[214], Y_2O_3 [215–218]など)にしか適用ができない。例えば、フラッシュ実験でごく一般的に用いられる8Y-CSZにおいては、 σ_{gb} は σ_{bulk} よりも2桁程度低く[215]、フラッシュ焼結後急冷した3Y-TZP緻密体においても、1桁程度低いことが報告されており[118]、粒界が伝導パスとはなり得ないからである。

2019年に、Biesuzらも8Y-CSZのフラッシュ焼結における粒界過熱の寄与を報告しているが、彼らはNarayanやChaimとはやや異なる粒界過熱モデルを想定していると思われる[159,203]。彼らは、 σ_{bulk} よりも σ_{gb} が低い材料(8Y-CSZ[215], 3Y-TZP[118], GDC[216], TiO_2 [217], Er_2O_3 [218]など)においては、フラッシュ現象中の主な電流パスは粒内であると捉え、伝導過程において電流が粒界を通過する際に、粒界が抵抗として機能することで局所的な温度上昇が発生したと想定している(Figure 1.11(b))。ただし、2012年の段階でHollandらにより、通電下における粒界近傍での温度勾配はほぼ無視できることが報告されている[219]。具体的には、3Y-TZPにおける熱伝導の数値シミュレーションを行い、電流密度 10 mA/mm^2 の条件下では粒界と粒内の温度差は 1°C 以下であり、粒界での顕著な温度上昇はないと結論付けられた。このHollandらの結果に対してBiesuzらは、実際のフラッシュ実験における電流値よりも低い条件で温度勾配が見積もられたことを指摘している[159,203]。そこで彼らは、フラッシュ現象発生時により近い電力密度条件(64.4 mW/mm^2)で、二粒子モデルを想定した熱伝導シミュレーションを実施しており、粒内よりも粒界温度が 3000 K 以上高く見積もられたことから、粒界溶融の可能性を支持している[203]。

これら粒界過熱モデルの検証が進み、実際の実験系においてもその妥当性が確かめられれば、Stage-IIからStage-IIIにかけてフラッシュ現象全般への適用が可能のため、拡散促進効果をよく説明できるかもしれない。

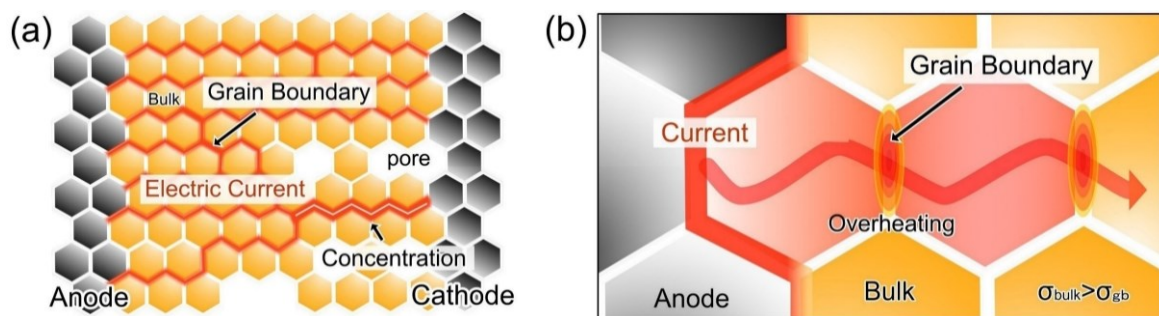


Figure 1.11 Schematic of current paths in the microstructure in the grain boundary heating model. These models assume that the grain boundary is (a) a current path and (b) resistance in a series circuit.

1.5.2 非熱的效果

フレンケル欠陥の生成 (Frenkel pairs nucleation)

フラッシュ現象下におけるフレンケル欠陥の生成については、1.4.1 項で述べた通り不明な点が多く議論が分かれている。フレンケル欠陥は格子間元素と欠陥により構成されるため、欠陥生成は焼結速度を大幅に高めることが予想されてきた[24,26,28,30,86,132,163,164]。

Mishra と Bram らは、Gd-doped CeO₂ のフラッシュ焼結を行い、従来よりも数十倍速い速度で完全な緻密体が得られたと報告した[57]。彼らは、実際に試料へ投入された電力と BBR の式(Eq. (1.1))から見積もられた投入電力との間に差があることに着目し、電力の差分がフレンケル欠陥の生成のために消費されたと主張した。しかしながら、BBR の式は試料の内部温度や伝熱を考慮していないため、実際の投入電力と一致しないのは妥当であり、またその差分のエネルギーがフレンケル欠陥のみにより消費されたという前提についても疑問が残る。1.4.2 項でも述べた通り、これまでにフラッシュ現象中のフレンケル欠陥の生成を示す実験的な根拠が得られていないことから、その拡散促進効果を議論するのは現状では難しい。

電氣的還元による欠陥生成 (Defect generation due to partial reduction)

直流フラッシュ焼結試料の微細組織において、カソード付近での黒色化(Figure 1.8(a))や顕著な粒成長(Figure 1.12)が観察されたことから、電氣的還元による点欠陥の生成が拡散を促進すると提案されてきた[47,62,220–224]。近年では、電氣的還元による点欠陥生成に起因した拡散係数の上昇[225]や粒界拡散の活性化エネルギーの低下[100,101,226,227]が報告されてきた。

2011 年に Kim と Chen らは、8Y-CSZ フラッシュ焼結体のカソード側にて異常粒成長した組織を確認し、その粒界移動度が無電場の場合よりも 100 倍早いことを報告した[220]。彼らは、電氣的還元により導入された過剰な酸素欠陥が、カチオンの移動障壁を低下させたために粒界移動度が上昇したと予想した。最近同グループは続報として、第一原理計算を用いて、酸素欠陥存在下では Zr カチオンの移動障壁が低下することを報告した[226,227]。また Xu らの分子動力学シミュレーションの結果からも、強電場下での 8Y-CSZ 粒界付近において、Zr 欠陥の生成とそれに伴う粒界拡散係数の上昇が報告されている[225]。また本村および吉田らは、直流フラッシュ現象下での 3Y-TZP の 3 点曲げ試験を実施し、流動応力とひずみ速度の関係から塑性変形のみかけの活性化エネルギーを見積もった結果、およそ 210 kJ/mol と電場なしの従来の値(500-600 kJ/mol)よりもはるかに低いことを報告した[100]。彼らはその原因を、強電場下における点欠陥形成エネルギーの減少に起因すると説明した。これらの報告から、電氣的還元による欠陥生成と拡散性の間には相関関係があり、組織中での過剰な欠陥生成が Stage-II や Stage-III で確認された緻密化、粒成長、塑性変形を促進していた可能性は高い。しかしながら、この電氣的還元による欠陥生成がフラッシュ現象中の拡散性に対してどの程度影響を与えているのかを詳細に評価した例はない。

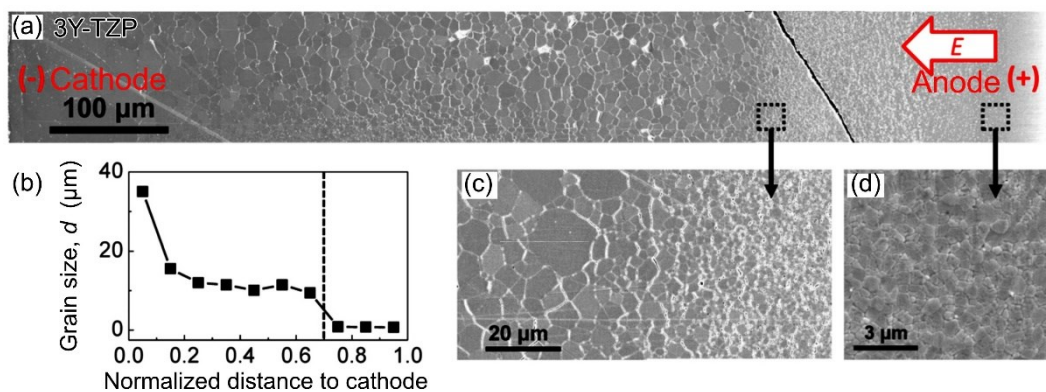


Figure 1.12 (a) Microstructures of 3Y-TZP sample flash-sintered under 250 mA/mm² for 20 h. (b) Grain size distribution. High-magnification images of (c) the transition region and (d) the anode side[221].

本節にて、現在提案されているフラッシュ現象下での拡散促進メカニズムについて実験的根拠と合わせて述べた。これらのメカニズムは、フラッシュ現象における拡散促進に対して複合的に関与している可能性が高い。なぜならば、単一モデルでは説明できない実験事実が存在するからである。例えば、高速加熱モデルや粒界過熱モデルでは、試料の黒色化や電極に依存した結晶粒の粗大化は説明できない。よって、フラッシュ現象下での拡散促進メカニズムを決定するには、フラッシュ現象下で働く拡散促進モデルを限定し、その状態で拡散現象を評価することが重要になる。しかしながら、次節に示すような多くの課題点が存在する。

1.6 課題点と解決策

現在の本研究分野における最大の興味は拡散促進メカニズムの解明である。より具体的には、どのような拡散促進メカニズムが働いていて、こういったタイプの拡散現象に対して、どのようなパラメータの変化にもとづき、どの程度の拡散促進を及ぼしているのかを明らかにすることである。しかしながら、この10年間のうちにメカニズム解明に向けてその理解が進みつつも、未だ本分野における研究者の見解が一致していないことは明らかである。分野全体での統一的な見解を得るには、以下のような課題点の解決が必要不可欠である。

課題点 1 高速かつ複雑な動的現象

原子拡散の促進メカニズムとして、高速加熱と粒界過熱、そしてフレンケル欠陥の生成と電氣的還元による欠陥生成が提案されているが、フラッシュ焼結は数秒の間に緻密化と粒成長が同時起こる複雑な動的現象ゆえ、拡散現象の解析が複雑化しており、拡散促進メカニズムの理解を困難にしている。また、試料温度や電流、電圧も瞬間的に激しく変化するために、どのパラメータが焼結現象にどの程度影響を及ぼしているのか把握することが難しい(Figure 1.13)。したがって、拡散促進効果を明らかにする第一歩としては、比較的単純な拡散現象に着目し、

試料温度や電流、電圧の変化が伴わない領域を解析することが望ましい。そこで本論文の第2-5章では、緻密化を伴わない高密度体を使用することで観測する拡散現象を単純化し、さらに定常状態におけるラッシュ現象に着目することで働くメカニズムの限定を試み、フラッシュ現象独自の拡散促進メカニズムを特定することとした。

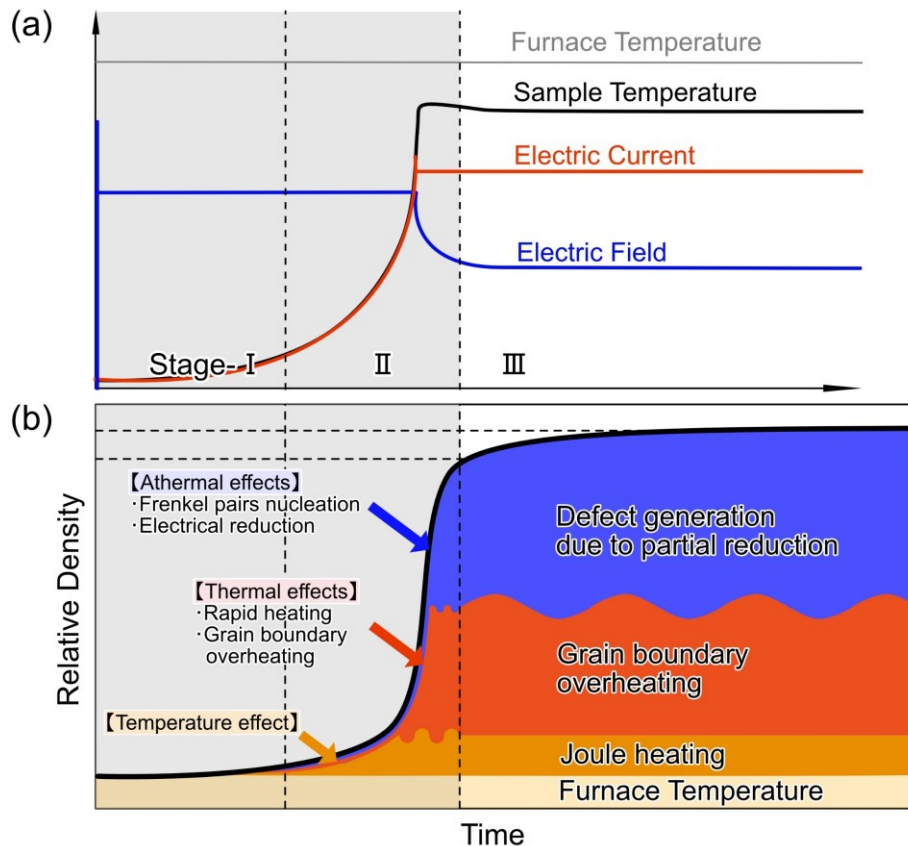


Figure 1.13 (a) Electric field, electric current and sample temperature variation during the flash sintering at constant furnace temperature. (b) Diffusion-enhanced models of densification behavior during flash sintering that may be activated at various stages.

課題点2 焼結挙動に影響を及ぼす多数のパラメータの制御

類似した装置を用いて、ほぼ同様の実験条件下でフラッシュ焼結が実施されているにもかかわらず、得られた焼結体の組織や最終密度は研究グループによって異なる。その理由は、フラッシュ現象中に数多くのパラメータが相互に作用しあいながら複雑に変化するからである。実際、フラッシュ現象開始温度やフラッシュ現象中の試料温度、焼結体の相対密度や結晶粒径などは、数多くのパラメータに依存して敏感に変化する。具体的には、材料パラメータ(電気伝導度[104]、不純物元素[64,228]、初期粒径[28,69,96]、試料形状・寸法[27,71])と電気的パラメータ(電場強度[27]、電流密度[26]、電流上昇速度[57]、印加周波数[94])、そして実験環境(炉内温度[112]、炉内雰囲気[35,229]、電流/電圧制御手法[182]、電極材料[230]、試料温度の観測系[27])などの組み合わせによって実験結果が異なる。当然、研究グループ毎にこれらのパラメータ全てを統一することは困難であるため、得られた結果を先行研究と比較・検討する際に、

予期せず異なるパラメータが働いている結果同士を比較して考察している可能性がある。これらの状況を踏まえると、拡散促進メカニズムについて言及するには、観察対象となる拡散現象中に働くパラメータが単一になるよう精緻に制御し、その他のパラメータの寄与を極力除外することが必要不可欠である。また、拡散現象に影響を及ぼす可能性のあるパラメータは、すべて論文中に開示することが重要である。これらの考慮がなされなければ、分野全体としての統一的なメカニズムの理解を得るのは困難である。

課題点3 温度効果と熱的・非熱的效果の混在

拡散促進メカニズムを推定するには、実験結果から温度効果(ジュール加熱による温度上昇)の寄与を除外した上で、熱的效果と非熱的效果の寄与に関して議論することが重要である。そもそも拡散現象は熱活性化過程であることから、フラッシュ現象下における拡散促進に温度効果が寄与していることは間違いない。つまり論点は、”温度効果では説明できない”フラッシュ現象独自の拡散促進効果が、熱的效果または非熱的效果で説明できるのか、もしくは両方が働いているとすれば、それぞれがどの程度寄与しているのかという点にある。にもかかわらず、温度効果が除外されていない条件下で実験が行われ、3つの拡散促進効果が混在した結果からメカニズムに言及するような論文が散見される。温度効果を排除して熱的・非熱的拡散促進効果の寄与を評価するには、フラッシュ現象中と同じ試料温度で熱処理(無電場)した試料との拡散挙動の比較が必要不可欠である。加えて、フラッシュ現象中の試料温度を正確に見積もることが非常に重要であり、1.3節で述べた通り現状の温度計測手法では試料表面付近の温度しか計測できないため、組織観察もまた試料表面近傍で行う必要がある。これらの考慮がなされることで初めて、フラッシュ現象独自の拡散促進効果についての議論が可能になる。

課題点4 点欠陥構造の特定

原子拡散への非熱的效果の寄与が認められた場合、この強電場下で導入される特異な点欠陥が拡散促進へどの程度影響を及ぼしているのか明らかにする必要がある。実際、電場誘起欠陥が物質輸送へ及ぼす影響をシミュレーション手法によって定量評価する試みも行われている[57,132,225]。しかし、強電場下で導入される点欠陥構造を特定されていないため、得られた計算値は信頼性に欠ける。点欠陥構造の理解には、結晶構造解析と分光分析手法からの洞察が必要となるが、まずは非熱的促進効果の有無を調査することが先決である。

1.7 本論文の構成

本論文では、第 1 章にてこれまでのフラッシュ現象に関する知見とその理解状況をまとめるとともに、課題点と本研究の位置づけについて述べた。第 2 章では、フラッシュ現象下での拡散対実験を実施し、フラッシュ現象独自の拡散促進効果を組織観察により直接的に評価する。また、実験パラメータを精緻に制御することによってフラッシュ現象下で働く拡散促進メカニズムを限定し、フラッシュ現象下での拡散促進メカニズム特定に向けた知見を得る。第 3 章では、フラッシュ現象下における粒成長挙動を評価し、その拡散促進効果に対する電流・電力密度依存性を調査した。第 4 章では、セラミックスのき裂修復にフラッシュ現象を適用し、修復挙動に及ぼすフラッシュ現象の拡散促進効果と、その拡散促進に対する粒径の依存性を調査した。第 5 章では、交流フラッシュ現象を適用してセラミックス緻密体同士の接合を試み、その交流電場が及ぼす拡散現象への効果を評価するとともに、フラッシュ現象の実用化に向けて効率的な接合条件の探索を行った。第 6 章では、交流電場を用いたフラッシュ焼結を実施し、これまで明らかになってこなかった交流電場独自のパラメータである周波数が焼結体に及ぼす影響を調査し、交流フラッシュ焼結によって高密度体を得るための指導原理を見出す。最後に、第 7 章では本論文の総括を行う

第2章 立方晶ジルコニアのカチオン拡散挙動に及ぼす強電場の効果

2.1 緒言

1.3 節で述べた通り、セラミックス粉末成形体に臨界値以上の電場を印加することで、ある臨界温度以上でフラッシュ現象という特異な挙動が発現し、比較的低温においても瞬時に焼結が完了する[24]。このフラッシュ現象を緻密体にも適用することで、塑性変形能の向上[98–101,103,134,137,139,141] や 拡 散 接 合 [102,231,136,135,140,138,143,147]、き裂修復[93,96,114,115,142]といった、高温プロセスが従来よりも低温・短時間で実現することから、これらを律速しているカチオン拡散が電場・電流の印加によって促進していると考えられる。フラッシュ現象下でのカチオン拡散促進の要因としては、高速加熱モデル[10]や粒界過熱モデル[160,197]で説明される熱的效果と、フレンケル欠陥の生成[24]や電氣的還元による欠陥生成[220]に代表される非熱的效果が検討されている。これら拡散促進メカニズムについては激しい議論の対象となっており、おもな興味は拡散現象に対してどのようなメカニズムが主体的に働いて、どの程度の拡散促進効果が存在するのかである。フラッシュ現象下における拡散現象のメカニズムを議論する上では、1.6 節で述べたとおり、焼結よりも単純な拡散現象を観測対象として、温度効果を分離したフラッシュ実験から、フラッシュ現象独自の拡散促進効果を定量的に抽出し、そこから熱的または非熱的效果の寄与を明らかにする必要がある。

そこで、フラッシュ研究で一般的によく使用される 8Y-CSZ 多結晶体をモデル材料として、 HfO_2 を成膜した $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ 拡散対を作成し、Hf をトレーサーとしたフラッシュ現象中の相互拡散実験を実施するとともに、そのカチオン拡散挙動を組織観察により直接的に評価した。また得られた観察結果にもとづいて、強電場下における支配的な拡散プロセスの特定や、フラッシュ現象下で促進された拡散挙動の定量評価、さらには拡散促進メカニズムの推定を実施した。

2.2 実験方法

$\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ 拡散対の作製

本研究では市販の 8Y-CSZ 粉末(TZ-8Y; 東ソー, 日本)を用い、常圧焼結によって作製した 8Y-CSZ 緻密体に対して HfO_2 を製膜することで $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ 拡散対を作成した。8Y-CSZ 原料粉末の不純物含有量(wt %)は($\text{HfO}_2 < 5.0$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.1$, $\text{SiO}_2 \leq 0.02$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.01$)である。原料粉末を 5 MPa で一軸加圧成形したのち、350 MPa の冷間静水圧プレス(CL10-55-40; 日機装, 日本)を施し、1700°C にて 2 時間の常圧焼結を行った。得られた焼結体の密度はアルキメデス法により計測した。ここで、8Y-CSZ の理論密度は 5.90 g/cm^3 として相対密度を見積もった[232]。

8Y-CSZ の焼結体の相対密度は 98%以上、初期組織の平均粒径は $10.5\ \mu\text{m}$ であることが確認された。得られた 8Y-CSZ 焼結体は、ほぼ完全に高密度化していてかつ粗大な結晶粒から構成されていたことから、拡散対実験中の相互拡散に及ぼす緻密化や粒成長の影響は排除された。8Y-CSZ 緻密体を寸法 $3.0 \times 3.0 \times 26\ \text{mm}^3$ の直方体試料に加工し、その表面を $1.0\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーで鏡面研磨した。HfO₂ の成膜はイオンプレーティング(成膜依頼-東邦化研、日本)により、8Y-CSZ 試料の $3 \times 26\ \text{mm}^2$ 面のうち 1 面のみに約 $5\ \mu\text{m}$ の厚さで蒸着した。

拡散対実験

フラッシュ現象下の拡散対実験は、Figure 2.1(a)に示した箱型の電気炉内で行った[93]。フラッシュ処理では、長方形の試料の両端に白金ペースト(TR-7091T; 田中貴金属、日本)を塗布して電極を作製し、電極の距離が約 $20\ \text{mm}$ になるように白金線で固定した後、2 本の白金線を介して電気炉内に吊り下げた。電気炉内を大気中にて 1000°C に加熱した後、高電圧電源(PKT330-13.5(800 W), 松定プレジジョン, 日本)を用いて最大電場強度 $50\ \text{V/cm}$ の直流電場または交流矩形波を試料に印加した。交流電場下でのフラッシュ実験は、 $1\ \text{kHz}$ の一定周波数で実施した。制限電流値は試料温度が 1600°C に達するように、電流密度 $270\ \text{mA/mm}^2$ の範囲で制御した。また、高速加熱による拡散促進の可能性を排除するために、電流速度制御にて 1 秒当たり $1.1\ \text{mA/mm}^2$ で電流値を上昇させた。フラッシュ現象中の表面試料温度は、放射温度計(IR-CAS; チノー, 日本)を用いてサンプリング周期 $300\ \text{Hz}$ の条件で測定を実施した。拡散対試料は、フラッシュ現象下において 10 時間の拡散処理を実施した後、電源と炉の電源を切ることによって室温まで冷却した。電力密度(P ; mW/mm^3)は、粒成長実験中に試料電極間の単位体積あたりに散逸する電力として定義され、以下の Eq. (2.1)で与えられる。

$$P = EJ/10, \quad (2.1)$$

ここで、 $E(\text{V/cm})$ は電場、 $J(\text{mA/mm}^2)$ は電流密度である。また、拡散挙動の比較のために、ZrO₂-HfO₂ 拡散対に対して炉内温度 1600°C (昇温速度: 0.17°C/s)での電場を伴わない熱処理(HT: Heat Treatment)を 10 時間実施した。

2 次元組織観察

フラッシュ処理後、走査電子顕微鏡(SEM, Miniscope TM3030Plus; 日立ハイテク, 日本)で微細構造を観察した。SEM 像は、熱処理および交流フラッシュ拡散対では直方体試料の中央部分、直流フラッシュ拡散対ではカソードおよびアノード周辺にて観察を実施した(Figure 2.1(b))。SEM 観察を実施するにあたり、フラッシュ拡散対の表面を $0.5\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーで鏡面研磨をした。走査型透過電子顕微鏡(STEM, ARM-200FC; 日本電子, 日本)を用いて、交流フラッシュ処理した拡散対の成膜界面近傍の微細組織を観察した。STEM 観察は、集束イオンビーム(FIB, Ethos NX5000; 日立ハイテク, 日本)を用いて膜膜化した試料をピックアップした後、さらに Ar イオンビーム(PIPS; Gatan, SUSA)を用いて電子線が透過するほどの薄片化処理を施した。

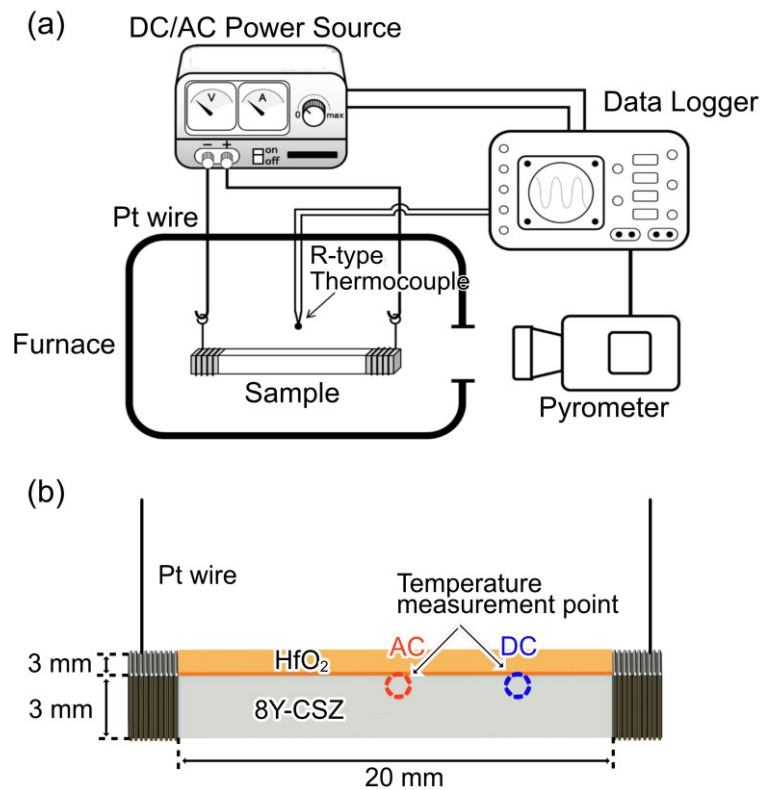


Figure. 2.1 Schematic explanations of (a) the flash experiment under the DC/AC electric field[93] and (b) the sample dimension of HfO₂-ZrO₂ couples for the flash treatment.

3 次元組織観察

フラッシュ拡散対の 3 次元観察は、Ga-plasma 型 FIB-SEM(Helios5 PFIB; Thermo Fisher Scientific, USA)を用いたシリアルセクションニング法[233,234]により行った(Figure 2.2)。反射電子像(BSE 像: Back Scattered Electron)の観察条件として加速電圧は 10 kV、スライスピッチは 50 nm である。反射電子像は、対物レンズのすぐ近くに設置した開閉式環状後方散乱電子検出器で撮影した。3 次元観察位置は、FIB 法により 50 nm にスライスピッチごとの X-Y 平面像において、交流フラッシュ拡散対で 640 枚、直流フラッシュ拡散対で 800 枚、熱処理拡散対で 800 枚、Z 軸方向に沿って連続断面観察を行った。元素マッピング像は、FIB-SEM に搭載された X 線エネルギー分散型分光器(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)を用いて、スライスピッチ 1 μm ごとに実施した。3D 画像は、PFIB-SEM 装置で得られた X-Y 平面の連続断面画像から、可視化ソフトウェア(Image-Pro Premier 3D; Media Cybernetics, USA)を用いて再構成した。

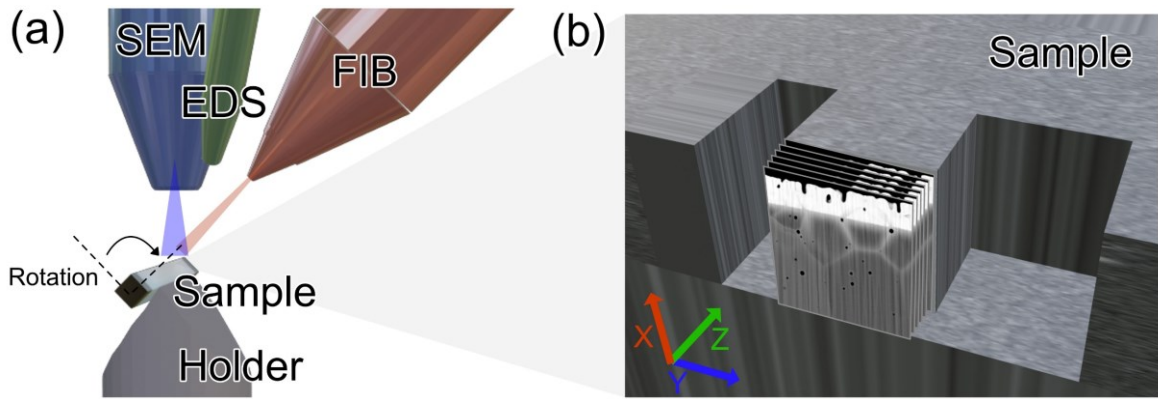


Figure 2.2 (a) Schematic illustration showing the configurations of (a) the SEM, FIB and EDS, and (b) the serial-sectioning observations.

拡散係数の導出

金属やセラミックス多結晶における原子拡散挙動は、Harrison によるモデル化を用いて、拡散対界面からのトレーサ H_f の拡散距離 x と濃度 C_{Hf} の関係から、粒内拡散係数と粒界拡散係数を定量的に評価することができる[235–240]。Figure 2.3 に Harrison によって提案された拡散モデルとその典型的な濃度プロファイルを示す。Figure 2.3(a)に示すように、粒内拡散に加えて顕著な粒界拡散が発生する場合、その濃度プロファイルは大きく2つの特徴的な領域に分けられる。一つは、界面近傍での H_f 濃度が高濃度かつ直線的な濃度減少がある格子拡散が支配的な領域1 (Figure 2.3(b)中の赤線)と、もう一つは界面から離れて H_f 濃度が低濃度で指数関数的な濃度減衰を示す粒界拡散が支配的な領域2である(Figure 2.3(c)中の赤線)。これら領域1および領域2におけるトレーサ H_f の平均濃度 $\bar{C}$ と処理時間 t_H 、そして拡散係数はそれぞれ以下のように表される[241–243]。

$$[\text{領域 1}] \quad \bar{C} = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}t_H}} \right) \right) \quad (2.2)$$

ここで C_0 は、拡散距離 $x=0$ (初期界面)におけるトレーサ濃度($C_0=0.5$)、 D_{eff} は有効拡散係数である。また、 erf は誤差関数で、次のように定義される[241–243]。

$$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}t}} \right) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}t}}} \exp(-u^2) du \quad (2.3)$$

領域1での拡散現象には粒界拡散に加えて粒内拡散を含むため、得られる拡散係数はこれらの寄与を合算した有効拡散係数として以下のように示される[244]。

$$D_{eff} = fD_{gb} + (1-f)D_l \quad (2.4)$$

ここで、 D_{gb} は粒界拡散係数、 D_l は粒内拡散係数である。また、 f は全体に占める粒界の原子サイトの割合であり、粒界幅 δ と結晶粒径 d を用いて、 $f=3\delta/d$ と近似される[244]。 $\delta \ll d$

の場合、Eq. (2.4)は以下のように与えられる。

$$D_{eff} = \frac{\delta}{d} D_{gb} + D_l \quad (2.5)$$

領域1では、最小二乗法により得られた $\bar{C}/C_0$ およびEq. (2.5)から D_{eff} の値を決定した。また、領域2における $\bar{C}$ と t_H 、そして D_{gb} および D_l は次式であらわされる[245]。

$$[\text{領域2}] \quad \delta D_{gb} = 1.3218 \sqrt{\frac{D_l}{t_H}} \left(-\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (2.6)$$

$x^{6/5}$ に対する $\ln \bar{C}$ をプロットし、その傾きを求めることで δD_{gb} と D_l のみを未知数とする関係式が得られる。よって、Eq. (2.6)の関係から、拡散対の δD_{gb} と D_l を求めた。ただし、この拡散係数の導出過程を適用するには、Le Claire パラメータ(α, β)が以下に示す条件を満たす必要がある[241,245,246]。

$$\alpha \equiv \frac{\delta}{2\sqrt{D_l t_H}} < 0.1 \quad (2.7)$$

$$\beta \equiv \frac{\delta D_{gb}}{2D_l \sqrt{D_l t_H}} > 10 \quad (2.8)$$

したがって、条件の異なる拡散対の濃度プロファイルの解析結果から、これらの数値についても見積もりを行い、Eq. (2.2)-(2.6)が適用可能なモデルか検定を実施した。本研究では上記の理論式を用いて、各処理条件で最低3箇所のHf濃度プロファイル $\bar{C}_{Hf}$ から拡散係数を見積もった。

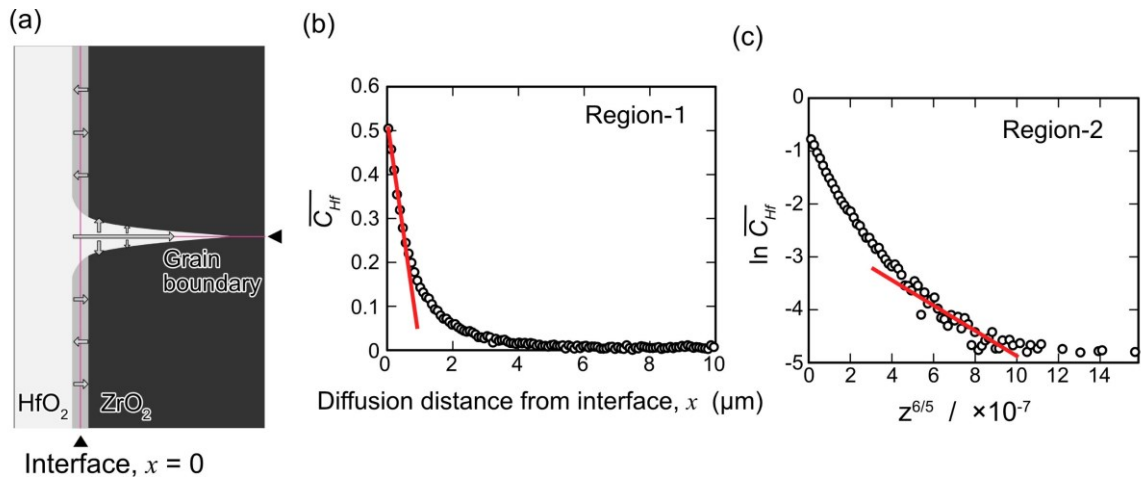


Figure 2.3 (a) Schematic illustration of the interdiffusion of HfO₂-ZrO₂ diffusion couples near the ZrO₂ grain boundary. (b) An example profile of Hf cation concentration ($\bar{C}_{Hf}$) in ZrO₂ as a function of a diffusion distance from the HfO₂-ZrO₂ interface in the diffusion couples. (c) An example plots of $\ln(\bar{C}_{Hf})$ versus $x^{6/5}$ for the diffusion couples of HfO₂-ZrO₂.

2.3 結果

2.3.1 通電挙動

Figure 2.4 に、直流および交流フラッシュ処理中の $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ 拡散対の(a)電流密度、(b)電場強度、(c)電力密度及び(d)試料温度の経時変化を示す。Figure 2.4(a)に示すように、直流/交流どちらにおいても制限電流値 270 mA/mm^2 までおよそ 4 分間かけて直線的に上昇していることから、拡散対実験中に電流速度制御が正しく実行されていることが確認される。電流の上昇に伴い電場強度も上昇していくが、比較的低電流の領域(0-30 秒)では電場が速い速度で上昇し、それ以降は緩やかに上昇した(Figure 2.4(b))。フラッシュ現象の発生は、急激な電流値の上昇と電場強度の降下で説明されるが、本実験は電流速度を制御しているために急峻な電流値の上昇と電場の降下は確認されない。したがって、どのタイミングでフラッシュ現象が発生したのかを決定するのは困難である。しかし、およそ 30 秒のタイミングで電場強度の上昇速度が変化したことは、その際に熱暴走が発生し試料温度が顕著に上昇したと考えられるため、このタイミングがフラッシュ現象の発生だと想定される。電流密度と電場強度の上昇により、それらの積である電力密度も上昇し最終的に $700\text{-}800 \text{ mW/mm}^3$ が試料へ投入され、目標の試料温度 1600°C に到達した(Figure 2.4(c)-(d))。この時の試料温度上昇速度は 2.5°C/s であった。この値は、これまで高速加熱モデルで検証されてきた上昇速度[194]の 1/10 以下である。その後、試料温度は $\pm 10^\circ\text{C}$ 程度の変動は確認されたが、おおよそ安定して 10 時間保持された。

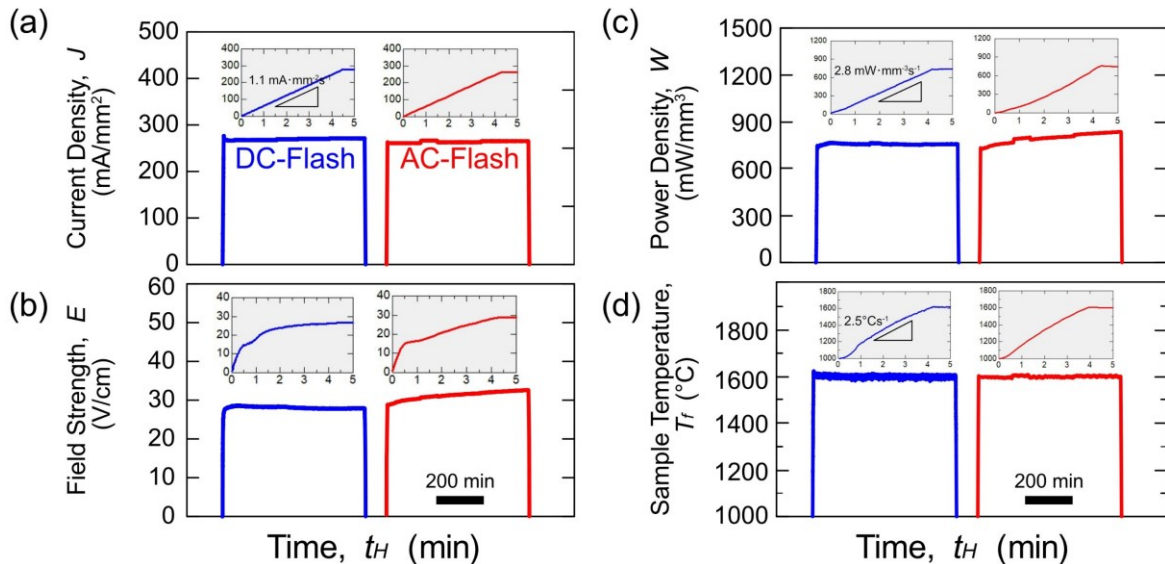


Figure 2.4 (a) Current density (J ; mA/mm^2), (b) electric field (E ; V/cm) (c) power density (P ; mW/mm^3) and (d) sample temperature (T_s ; $^\circ\text{C}$) curves as functions of time (T_H ; min) under AC and DC fields.

2.3.2 微細組織

Figure 2.5(a)に示すように、フラッシュ現象中の試料はジュール加熱に伴う試料温度の上昇に起因して顕著な発光をともなった。Figure 2.5(b)に、直流/交流フラッシュ処理後の拡散対および通常熱処理した拡散対の外観写真を示す。通常熱処理および交流フラッシュ処理した拡散対は、き裂等はなく淡黄色から白色の外観を示し、初期状態からの変化は見られなかった。一方で、直流フラッシュ処理した拡散対のカソード側からアノード側にかけてひび割れと黒色化が確認された。この黒色化は電極部での電氣的還元により高濃度の中性酸素欠陥が導入されたためだと考えられる[126]。実際、カソード側の ZrO_2 粒界には酸素欠陥の蓄積に起因[38,135,247–250]すると思われる数多くのポイドが粒界に沿って存在していた(Figure 2.5(c))。よって、直流フラッシュ処理した拡散対は、カソード側の拡散挙動を SEM-EDS により評価することが困難であるため、アノード側の微細組織のみから拡散促進効果を議論した。

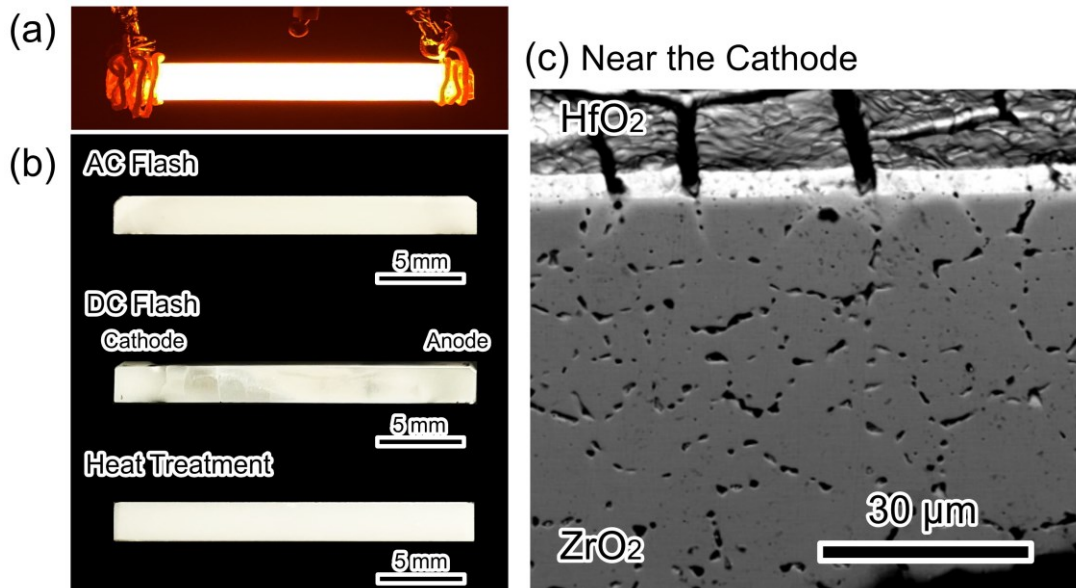


Figure 2.5 (a) Photographs of HfO_2 - ZrO_2 diffusion couple during flash event and (b) diffusion couples after DC/AC flash- and heat-treatments. (c) Low-magnification BSE image near the cathode area of the DC-flash treated diffusion couple.

Figure 2.6(a)-(c)は、直流/交流フラッシュ処理および熱処理した拡散対中央における、成膜界面付近の断面 BSE 像から再構築した 3D-SEM 像を示している。交流フラッシュ拡散対の 3D-SEM 像(Figure 2.6(a))において、 $x = -5$ では HfO_2 表面が示されており、き裂がありつつもフラッシュ処理後も HfO_2 (白色)は ZrO_2 (黒色)上に剥離せずに存在していた。 $x = 0$ の界面近傍に着目するとグレーのコントラストが見られ、これは Hf と Zr が相互拡散していることを示す。さらに ZrO_2 相中では、 x 方向に進むほど Hf 拡散量は減少していくものの、 $x = 3$ から $x = 5$ の視野内の ZrO_2 粒界すべてで Hf が顕著に存在していることが確認された。直流フラッシュ処理した拡散対(Figure 2.6(b))や熱処理拡散対(Figure 2.6(c))でも同様に、 ZrO_2 の粒界部に沿った Hf

拡散が確認された。この結果から、直流/交流や電場の有無によって主な拡散プロセスは変化しておらず、熱処理の場合と同様、粒界拡散がフラッシュ現象下でも支配的であることが分かった。また、直流/交流フラッシュ処理の場合に比べ、Figure 2.6(c)の熱処理拡散対の $x = 5$ では、粒界部での Hf の存在がほとんど認められなかったことから、フラッシュ処理により Hf(Zr) カチオンの粒界拡散性が向上したことが分かる。

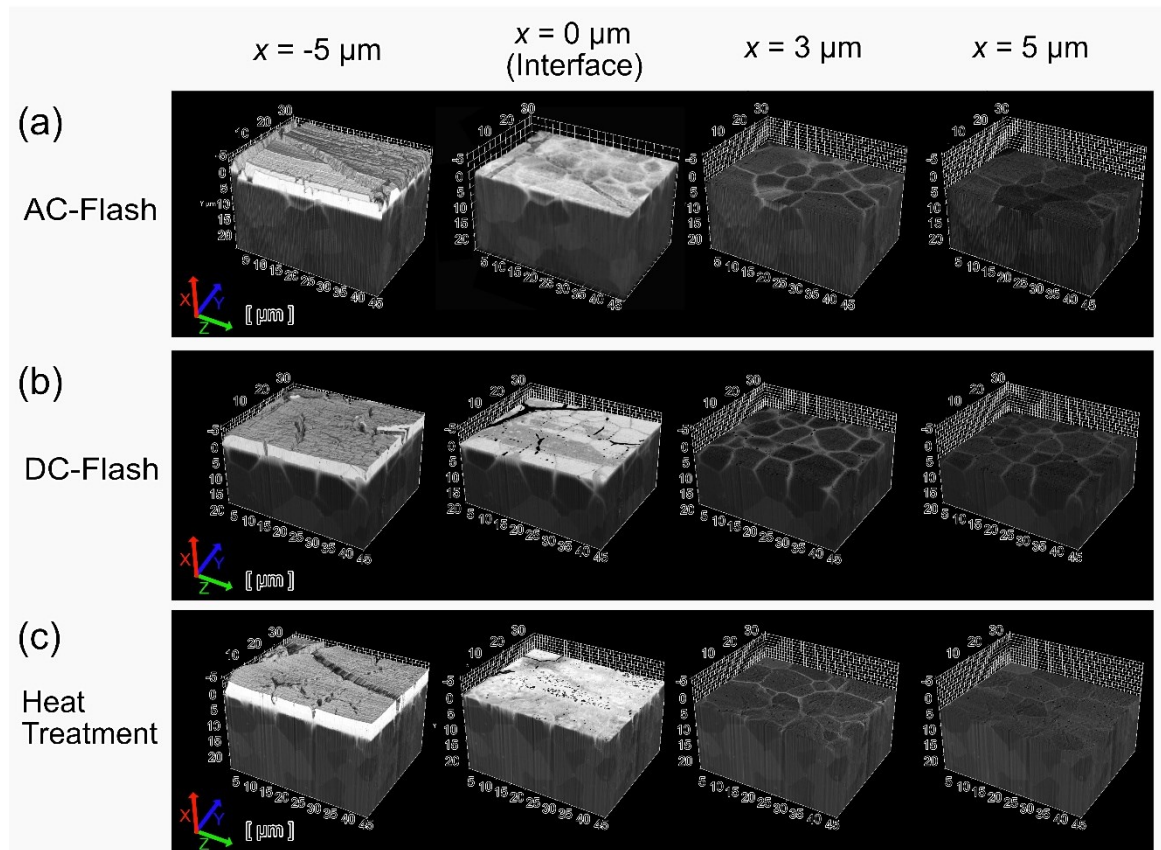


Figure 2.6 3D-BSE images constructed from BSE images: (a) AC flash-, (b) DC flash-, (c) heat-treated $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ diffusion couples. The Y-Z cross-sectional microstructures at $x = -5, 0, 3$, and $5 \mu\text{m}$ are shown, in which x is the distance into the ZrO_2 phase from the $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ interface; $x = -5$ is the microstructure of the top surface of the HfO_2 layer and $x = 0$ is the microstructure of the $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ interface.

Figure 2.7 は、成膜界面付近における各断面の EDS 像から再構築した 3D-EDS 像を示したものである。図中の ZrO_2 組織は透明化処理されており、Hf の分布のみが可視化されている。また、Figure 2.7(a),(c),(e)は X-Z 面、Figure 2.7(b),(d),(f)は Y-Z 面に着目して可視化している。3D-EDS 像の X-Z 面を見ると、上述の BSE 像でも説明したように、直流/交流フラッシュおよび熱処理拡散対のいずれの場合も粒界拡散していることがわかる。X-Y 面を見ると、直流および交流フラッシュ処理した拡散対では、成膜界面から ZrO_2 中へ Hf が最大で $8 \mu\text{m}$ および $7 \mu\text{m}$ ほど、それぞれ粒界拡散していることが確認された(Figure 2.7(a),(c))。一方で、フラッシュ処理した拡散対と同じ試料温度にて同じ時間保持したのにも関わらず、熱処理拡散対の粒界拡散距離は $4 \mu\text{m}$ 程度であった(Figure 2.7(e))。これらの結果から、ジュール加熱による試料温度の上

昇以外にも、直流/交流電場の印加によって生じるフラッシュ現象独自の効果がカチオンの拡散挙動の促進に寄与したと考えられる。特に、このカチオン拡散の促進効果は、特に粒界でより顕著に現れることが見出された。

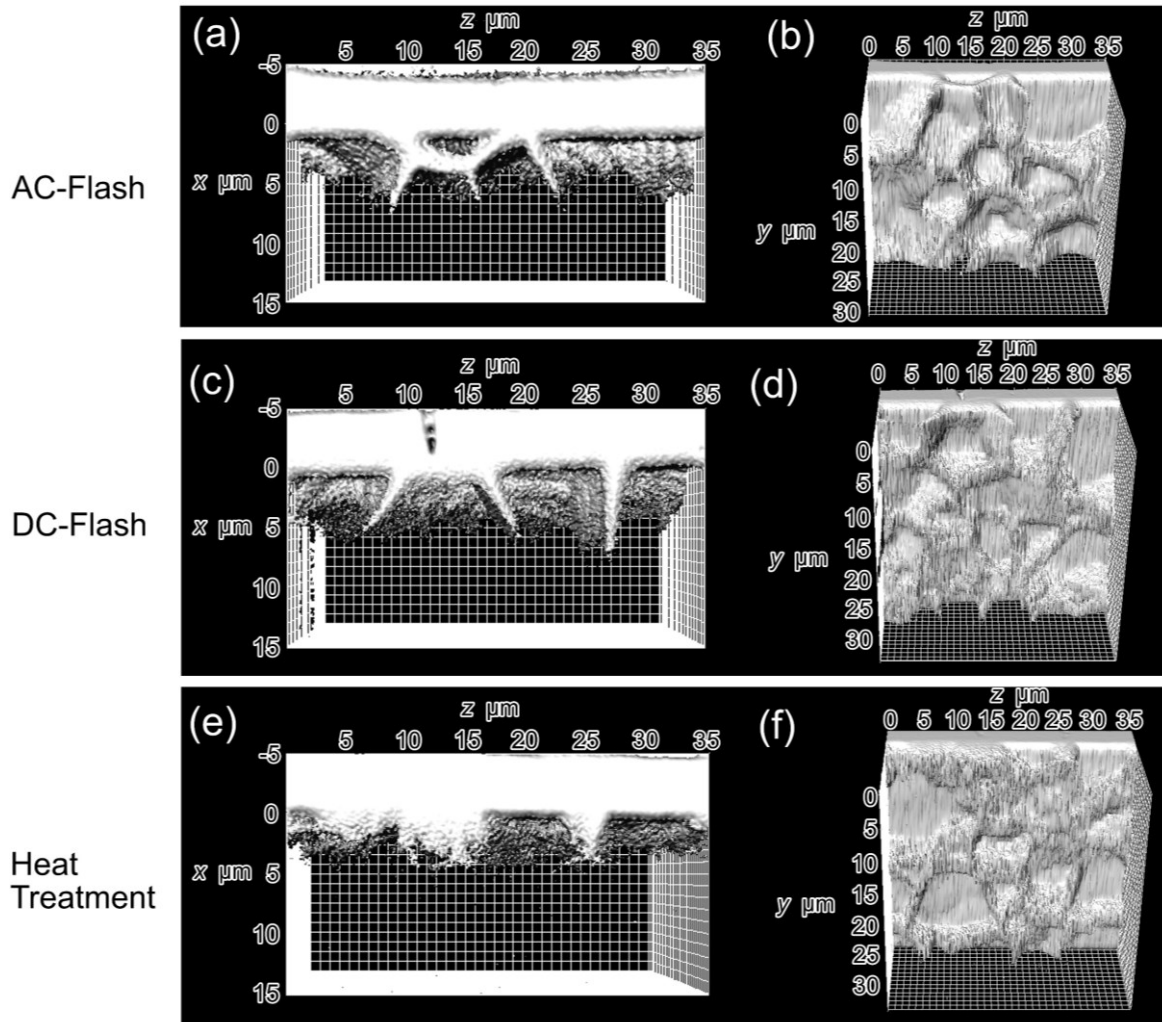


Figure 2.7 3D-EDS images reconstructed from EDS images near the deposition interface of (a,b) AC flash-treated, (c,d) DC flash-treated and (e,f) heat-treated diffusion couples; the ZrO_2 structure is shown transparent. (a),(c),(e) and (b),(d),(f) focus on the X-Z and Y-Z planes, respectively.

Figure 2.8 に、交流フラッシュ処理した $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ 拡散対の界面近傍の STEM 明視野像および粒界の HR-STEM 像を示した。HR-STEM 観察は、(a)中に矢印で示した領域(b)で実施された。Figure 2.8(b)の HR-STEM 像では、2つの結晶粒の格子縞が明瞭に確認され、粒界には第2相組織もアモルファス層も観察されなかった。アモルファス相がないことは、顕著な粒界過熱が発生していないことを示唆している。

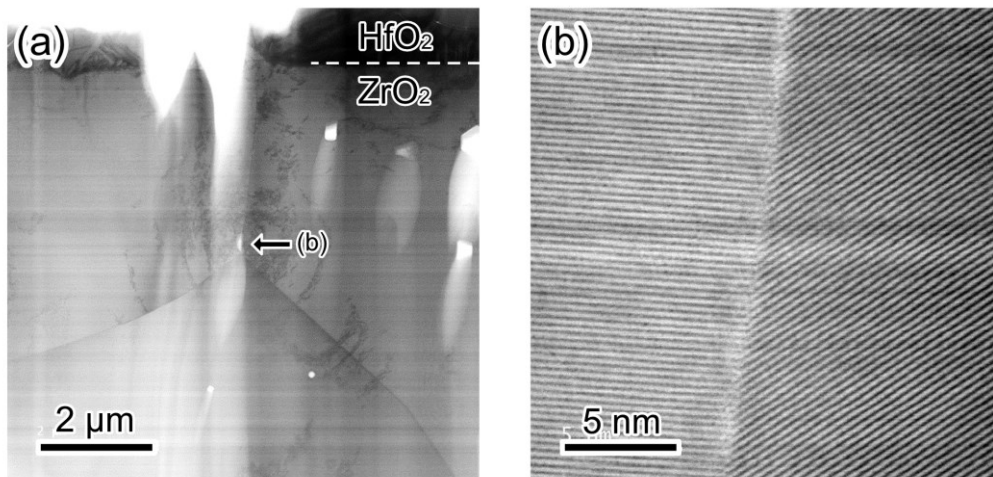


Figure 2.8 (a) Bright-field scanning transmission electron microscopy (STEM) image of a triple junction near the interface of the AC flash-treated $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ diffusion couple. (b) HR-STEM image near the interface of the diffusion couples. The observed area is indicated in by the arrow in (a).

2.3.3 カチオン拡散挙動の定量評価

Figure 2.9(a)-(c)に直流/交流フラッシュ処理および熱処理を施した拡散対について、界面付近の BSE 像上に EDS 分析によって得られた Hf および Zr の界面からの距離に対する平均濃度プロファイルを重ねて示す。また Figure 2.9(d)-(f)と Figure 2.9(g)-(i)に、BSE 像に対応した Hf および Zr の EDS マッピング像をそれぞれ示す。より正確な拡散係数を導出するために、粒界が edge-on 状態で観察された EDS データを選択して見積もりを実施した。交流フラッシュ処理した拡散対の Hf プロファイルより、成膜界面から $1\ \mu\text{m}$ ほどの距離までは ZrO_2 中に Hf が 10 at%以上存在し、拡散距離に対応して Hf 濃度は直線的に現象した。この領域では粒界拡散に加えて粒内拡散も顕著に起きていることが EDS 像からもわかる。成膜界面からの拡散距離が $1\text{-}7\ \mu\text{m}$ の範囲では、Hf 濃度は指数的減衰を示し、この領域を超えると Hf の濃度は 1%以下となり ZrO_2 の単相組織になっていた。直流フラッシュ処理した拡散対においても、Hf はほぼ同様の濃度プロファイルを示した。一方、熱処理した拡散対では、フラッシュ処理した拡散対と同様に境界からの拡散距離が $1\ \mu\text{m}$ 程度では粒内拡散が顕著であったが、粒界拡散距離は比較的短く $4\text{-}5\ \mu\text{m}$ 程度であった。

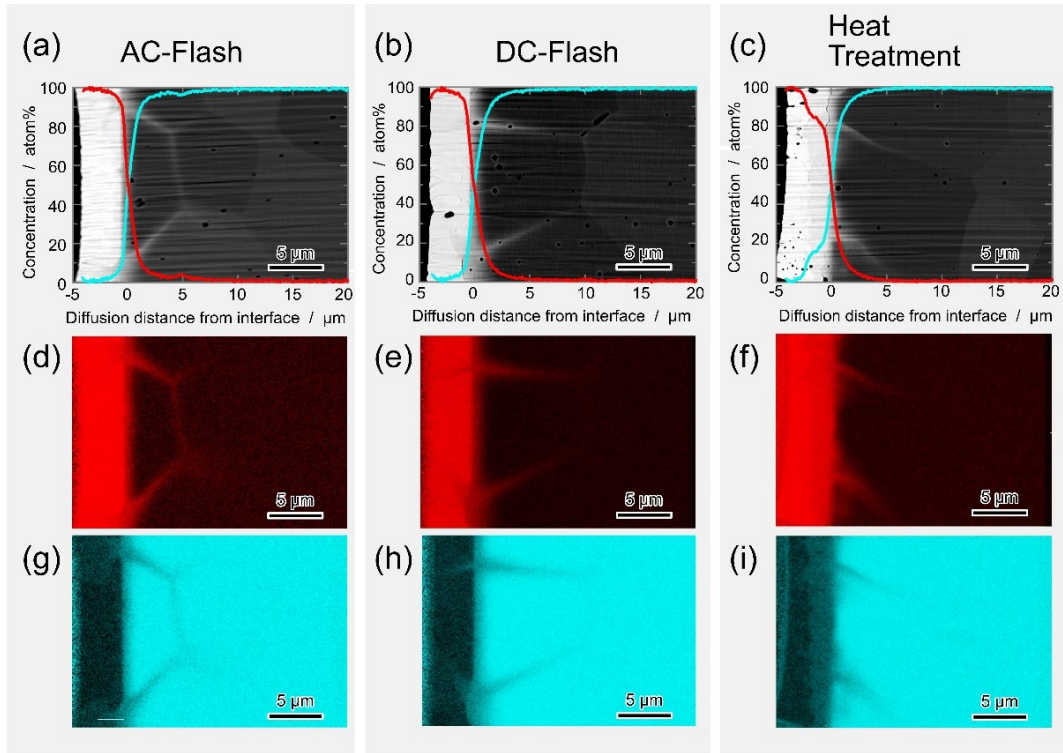


Figure 2.9 BSE images of (a)AC flash-treated, (b)DC flash-treated, and (c)heat-treated diffusion couples near the interface overlaid with the average concentration profiles of Hf(red colored line) and Zr(blue colored line) as a function of the diffusion distance from the interface obtained by EDS analysis. (d)-(f) and (g)-(i) show the EDS mapping images of Hf and Zr corresponding to the BSE images, respectively.

EDS により得られた Hf の濃度プロファイルから、直流/交流フラッシュ処理および熱処理拡散対における Zr カチオンの粒内拡散係数 D_l および粒界拡散係数 D_{gb} を評価した。Figure 2.10 に、界面からの拡散距離 x に対する平均 Hf 濃度 $\overline{C_{Hf}}$ をプロットした結果を示す。また、Figure 2.11 に $x^{6/5}$ に対する $\ln \overline{C_{Hf}}$ をプロットした結果を示す。また、これらのプロットから見積もられた D_{eff} 、 D_l および D_{gb} 、そして Le Claire パラメータ (α , β) を Figure 2.12 および Table 2.1 にまとめた。本研究では、 δ を 0.5 nm と仮定して D_{gb} を求めた[251]。これまで報告されてきた立方晶 ZrO_2 の 1600°C における D_l および D_{gb} は、それぞれおよそ $2 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ および $2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ である[251]。これらの値と本研究の熱処理拡散対により得られた D_l^{HT} および D_{gb}^{HT} を比較すると、1 桁程度のズレはあるものの文献値との大きな差はないことから、本解析手法により妥当な拡散係数の値が評価されたといえる。熱処理と直流フラッシュ処理中における拡散係数を比較すると、粒内拡散係数にほとんど有意な差は見られない($D_l^{HT} \approx D_l^{DC}$)が、 D_{gb}^{DC} は D_{gb}^{HT} より少なくとも 2.1 倍、最大で 3.6 倍に増加するという結果が得られた。本研究により、これまで明らかにされてこなかった温度効果以外の、フラッシュ現象独自のカチオン拡散促進効果を定量的に評価することに成功した。特に、フラッシュ現象は粒界拡散に強く寄与していることを特定した。交流フラッシュ処理においても、通常の熱処理と比べて最大で 4.1 倍に相当する D_{gb}^{AC} の有意な上昇が認められた。ただし、交流フラッシュ処理中においても、熱処理と比べて D_l の有意

な拡散促進効果は見られなかった。一方で、直流と交流フラッシュ処理中の粒内/粒界拡散係数に有意な差はなく、極性に依存した拡散促進効果の変化は確認されなかった。

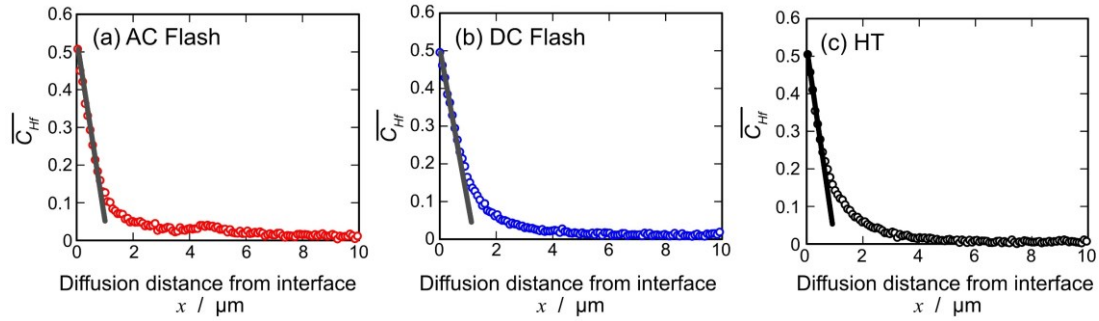


Figure 2.10 Plots of average Hf concentration of $\bar{C}_{Hf}$ in ZrO_2 as a function of the diffusion distance and the theoretical curves based on Eq. (2.1) for the (a)AC flash- (b)DC flash- and (c)heat-treated diffusion couples.

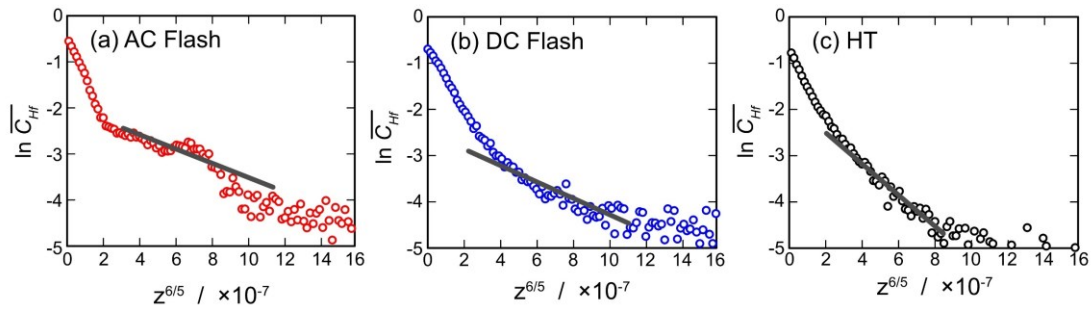


Figure 2.11 Plots of $\ln(\bar{C}_{Hf})$ versus $x^{6/5}$ for the (a)AC flash-treated, (b)DC flash-treated and (c)heat-treated diffusion couples.

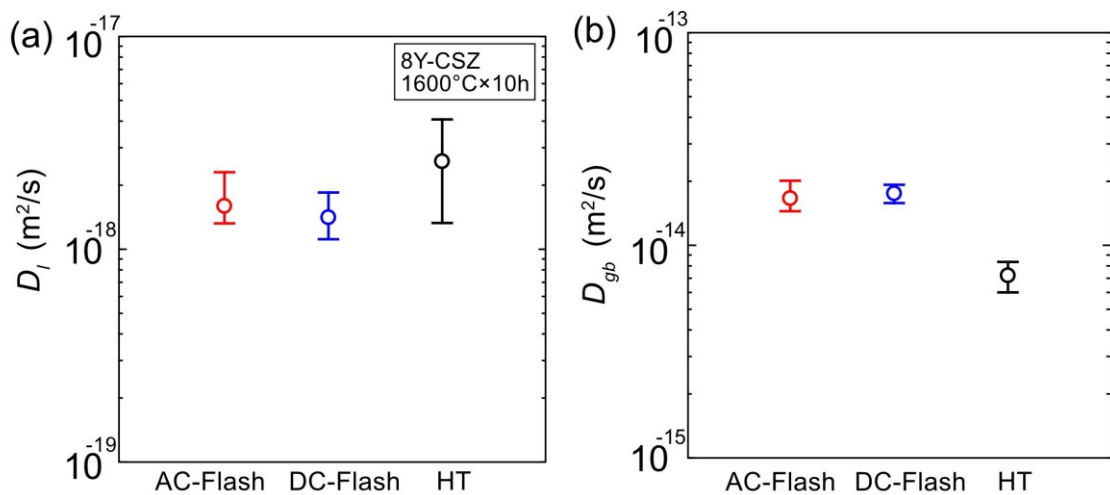


Figure 2.12 (a) lattice and (b) grain boundary diffusion coefficients for AC flash-, DC flash- and heat-treated diffusion couples.

Table 2.1 Effective diffusion coefficient D_{eff} , lattice diffusion coefficient D_l and grain boundary diffusion coefficient D_{gb} for Hf cation in the AC flash- DC flash- and heat-treated diffusion couples. The Le Claire parameters α and β are also listed. A grain boundary width δ was assumed to be 0.5 nm.

	Holding Time	Sample Temperature	Effective diffusion coefficient	Lattice diffusion coefficient	Grain-boundary diffusion coefficient	Le Claire parameters	
	t_H (sec)	T_s (°C)	D_{eff} (m ² /s)	D_l (m ² /s)	D_{gb} (m ² /s)	α (< 0.1)	β (> 10)
Heat Treatment	36000	1600	$0.90^{+0.10}_{-0.05} \times 10^{-17}$	$2.51^{+1.57}_{-1.20} \times 10^{-18}$	$0.52^{+0.06}_{-0.12} \times 10^{-14}$	0.001	13
DC-Flash	36000	1600	$1.67^{+0.13}_{-0.17} \times 10^{-17}$	$1.42^{+0.41}_{-0.33} \times 10^{-18}$	$1.34^{+0.11}_{-0.14} \times 10^{-14}$	0.001	145
AC-Flash	36000	1600	$1.77^{+0.43}_{-0.47} \times 10^{-17}$	$1.67^{+0.65}_{-0.39} \times 10^{-18}$	$1.29^{+0.37}_{-0.19} \times 10^{-14}$	0.003	80

2.4 考察

2.4.1 フラッシュ現象下におけるカチオン拡散の促進効果

拡散現象は熱活性化過程であるため、Arrhenius の式にもとづいた基礎的な理論式によりフラッシュ現象独自の拡散促進を担うパラメータの推定を行った。その結果、(1) Q_{gb} の減少、または(2)粒界幅 δ と振動数項 D_0 の増加が、拡散促進に影響を与えることが推測された。

Zr カチオンの粒界拡散の温度依存性は以下の式で表される。

$$\delta D_{gb} = D_0 \exp(-Q_{gb}/RT_s) \quad (2.9)$$

ここで δ と D_0 が一定だと仮定すると、 D_{gb}^{HT} と D_{gb}^{DC} の比から、

$$Q_{gb}^{DC} = Q_{gb}^{HT} - RT \ln(D_{gb}^{DC}/D_{gb}^{HT}) \quad (2.10)$$

と表すことができる。ここで、 $D_{gb}^{DC}/D_{gb}^{HT}=3.6$ であるため Eq. (2.10)より、 $Q_{gb}^{HT} = 309$ kJ/mol[206]から最大で 22 kJ/mol 程度の低下が見込まれる。よって、フラッシュ現象独自の拡散促進効果は、Zr カチオンの Q_{gb} の低下により発生した可能性がある。また別の可能性として、フラッシュ現象によって Q_{gb} は変化しておらず、 δ および D_0 またはそのどちらかの増加が拡散を促進した可能性が想定される(Figure 2.13)。最も単純な例としては δ が 3.6 倍になることである。これまでに、フラッシュ現象下においても粒界コアの幅は増加しないことが報告されているが[31]、仮に粒界近傍に酸素欠陥が蓄積した場合には見かけの上の粒界拡散パスが増加することになり粒界拡散の促進を説明できるかもしれない。一方で、 D_0 の上昇も可能性の一つとして疑われる。単純な拡散現象における D_0 は以下の式で与えられる[252,253]。

$$D_0 = \frac{1}{6} \lambda^2 f z v_0 \quad (2.11)$$

ここで、 λ は面間隔、 f は相関係数、 z は再隣接格子点の数、 ν_0 は原子の格子振動数である。これまでに報告された、放射光を用いた 3Y-TZP におけるフラッシュ現象中の格子膨張の変化を観察した結果から、熱膨張とは異なる欠陥導入に起因した格子の膨張が最大で 0.2%程度存在することが分かっている[132]。したがって、定性的には λ が変化したことで D_0 が変化しても不思議ではない。

一方で、1.5.2 節で述べた通り、フラッシュ現象下の 3Y-TZP では塑性変形に要するみかけの活性化エネルギーが、電場がない通常の変形時の 500-600 kJ/mol から 300 kJ/mol ほど低下することが報告されている[100]。また、3Y-TZP と酸化ランタン(La_2O_3)の反応焼結においても、焼結に要する活性化エネルギーが 300 kJ/mol 程低下することが報告されている[254]。これらの報告と比較すると、本研究で見積もられた Q_{gb} は 22 kJ/mol と低下量は少ない。もしも本研究において、例えば従来の半分の 150 kJ/mol ほど Q_{gb} に変化が生じた場合、 ZrO_2 の融点付近にて δ および/または D_0 が 1 桁程度減少しなければならない(Figure 2.13)。また、1800°C 以上の温度帯では、通常熱処理中の方がフラッシュ処理中よりも粒界拡散係数が増加する傾向になり、本研究結果と矛盾する。よって、本研究においては Zr カチオンの Q_{gb} が大幅に減少するとは考えにくい。本研究結果と先行研究の間でフラッシュ現象下における Q_{gb} の低下量に差が生じた理由について、詳細は第 3 章と第 4 章にて述べるが、拡散促進効果は試料の結晶粒径や投入する電流・電力密度に依存するため、これらの値が異なる条件下では拡散の活性化エネルギーもまた変動すると予想された。

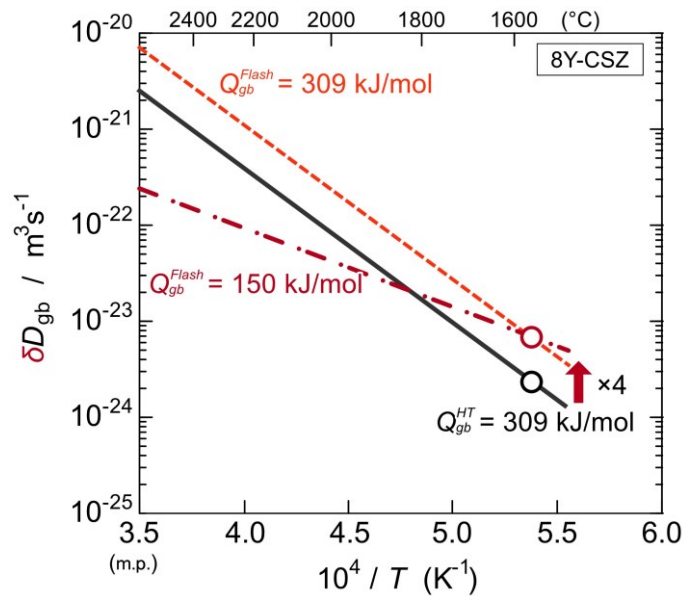


Figure 2.13 Arrhenius plot of grain boundary diffusion coefficients for 8Y-CSZ. The black line shows the temperature dependence of the grain boundary diffusion coefficient for the heat-treated sample at the previously reported activation energy of 309 kJ/mol[206,255]. The dashed and chained lines show the temperature dependence of the grain boundary diffusion coefficients under the flash event assuming 309 kJ/mol and 150 kJ/mol activation energies, respectively.

2.4.2 フラッシュ現象下における拡散促進メカニズムの推定

Figure 2.12 に示したように、フラッシュ現象下ではカチオンの粒界拡散が顕著に促進されることが明らかになった。これまで、フラッシュ現象下における拡散促進メカニズムとして、高速加熱モデル[10]、粒界過熱モデル[160,197]、フレンケル欠陥の生成[24]、電気的還元による欠陥生成[220]が提案されている。本研究により得られた結果から、本研究で働いたフラッシュ現象独自の拡散促進メカニズムを考察した結果、その主な要因は電気的還元による欠陥生成に起因したと考えられる。

Figure 2.5(c)に示したように、直流フラッシュ処理した拡散対では、電気的還元による中性酸素欠陥の生成[126]に起因した試料の黒色化がカソードからアノードにかけて確認された。また、直流フラッシュ拡散対のカソード側の粒界では、酸素欠陥の蓄積[38,135,247–249]に起因すると思われる $1\sim 2\ \mu\text{m}$ ほどのボイドが多数確認された(Figure 2.5(c))。これらの結果は、フラッシュ現象中に拡散対の粒界部において、多量の酸素欠陥が導入された強い証拠である。試料へ導入された酸素欠陥は、Zr カチオンの拡散係数の上昇[225]や拡散の移動障壁を低下させることが報告されている[226,227]。これら先行研究の結果を踏まえると、2.4.1 節で述べた Q_{Zr} の低下が起きていても不思議ではない。交流フラッシュ処理においては、黒色化や粒界部における多数のボイドの発生は確認されておらず、現状では交流フラッシュ処理した拡散対に酸素欠陥が導入されたという実験的証拠はない。しかしながら、交流フラッシュ現象下においても荷電酸素欠陥($V_{\text{O}}^{\bullet}$, $V_{\text{O}}^{\bullet}$)が導入されることが 8Y-CSZ や Y_2O_3 で示唆されている[95,126]。よって、黒色化を担う中性酸素欠陥($V_{\text{O}}^{\bullet}$)が存在しなくとも、交流フラッシュ中は荷電酸素欠陥($V_{\text{O}}^{\bullet}$, $V_{\text{O}}^{\bullet}$)が拡散促進に寄与している可能性がある。よって、本研究におけるフラッシュ現象中の Zr カチオンの粒界拡散促進効果は、電気的還元による酸素欠陥の生成と、粒界近傍での酸素欠陥蓄積による2つのステップを想定することでよく説明ができる。

フレンケル欠陥の生成による拡散の促進効果[24]については、現状その存在を確認することが困難でありかつ、発生過程も提案されていないことからその寄与を議論することできない。高速加熱モデルについては、これまで報告されてきた昇温速度($50\sim 350^\circ\text{C/s}$) [10,194]よりも十分に遅い速度(2.5°C/s)で試料温度上昇を制御したため、確認された拡散促進効果に対する高速加熱の寄与は除外できる。

粒界過熱モデルにおいては、粒界部にて電流が集中することで局所的に温度が上昇し、それに伴い液相が生成することで拡散現象が促進されることが想定されている。本研究で用いた 8Y-CSZ は、粒内よりも粒界電気伝導率の方が2桁程度低く[215,256]、フラッシュ焼結後急冷した 3Y-TZP 緻密体においても粒界電気伝導率は粒内よりも1桁程度低いことが報告されているため[118]、そもそも粒界に電流が集中したとは考えられない。また、粒界加熱モデルではフラッシュ焼結体の粒界部にて第2相やアモルファス相が析出することが報告されている[159,197,257]。しかしながら、Figure 2.8 に示したように、交流フラッシュ処理した拡散対の成膜界面付近の HR-STEM 像からは、粒界部における第2相やアモルファス相の存在は確認されなかった。したがって、本研究において顕著な粒界過熱が発生していない。その一方で、粒内

を流れる電流が粒界を通過する際に粒界が抵抗として働き、溶融しない程度の試料温度上昇が発生した可能性はある。そこで、 $Q_{gb}^{Flash} = Q_{gb}^{HT} = 309 \text{ kJ/mol}$ [206]と仮定して、Eq. (2.9)からおよそ 3.6 倍の D_{gb} を得るために必要な温度を導出したところ、 1740°C と見積もられた。本研究で計測された試料表面の温度は 1600°C であることから、粒界と粒内の間で 140°C の温度差が生じていたために拡散が促進されたという可能性は否めない。したがって、フラッシュ現象における独自の拡散促進メカニズムとして、電気的還元による欠陥生成が主体的に活動していると結論付けられるが、部分的に粒界過熱が寄与した可能性も示唆された。

2.5 結言

本章では、フラッシュ現象中におけるカチオン拡散挙動を組織観察により直接的に理解することを目的として、 $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ 拡散対に対する直流/交流フラッシュ処理を行い、電場/電流独自の拡散促進効果を定量的に評価した。その結果は以下のようにまとめられる。

- (1) $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ 拡散対における Hf と Zr の相互拡散挙動を、SEM-EDS 観察により直接的に評価することで、フラッシュ現象下におけるカチオンの拡散促進挙動を初めて可視化することに成功した
- (2) 3 次元 SEM-EDS 観察の結果から、フラッシュ現象中において顕著な粒内拡散の促進は認められなかったが、粒界拡散が劇的に促進していることが確認された。
- (3) EDS 観察により得られた Hf カチオンの濃度プロファイルから、電場を印加しない熱処理時と比べて、フラッシュ現象中における Zr カチオンの粒界拡散係数は最大で 4.1 倍ほど増加することが認められた。
- (4) 直流フラッシュ処理した拡散対では、黒色化やカソード側の粒界部における多数のボイドが確認されており、これらの結果は電気的還元により生成した酸素欠陥が特に試料の粒界部に導入された強い証拠である。酸素に関連した欠陥は拡散現象を促進することが知られていることから、本研究で確認されたフラッシュ現象独自の粒界拡散促進メカニズムは電気的還元による酸素に関連した欠陥生成で最もよく説明できる。

第3章 フラッシュ現象下における立方晶ジルコニアの粒成長挙動に及ぼす電流・電力の効果

3.1 緒言

フラッシュ現象独自の拡散促進効果の起源を明らかにするために、これまでにフラッシュ焼結体における微細組織への電場と電流の影響が調査されてきた[47,52,97,125,194,220–223,258–266]。しかしながら、同じ ZrO_2 系であっても相反する結果が報告されている。例えば Dong らは、電流密度を $10\text{--}600\text{ mA/mm}^2$ の範囲で増加させると、完全に高密度化した YSZ 焼結体のカソード近傍で粒成長が促進されることを報告した[220–222]。他にも、Ren らは、 $100\text{--}500\text{ mA/mm}^2$ の範囲で電流密度を増加させると、フラッシュ焼結 YSZ 試料の粒成長が加速されることを報告した[264]。この粒成長速度の電流密度依存性は、フラッシュ現象中の電氣的還元による酸素欠陥の生成に起因すると説明された。さらに、Liu らは、印加した電場強度が $70\text{--}300\text{ V/cm}$ の範囲で増加するにつれて、フラッシュ焼結により得られた YSZ 試料の粒径が増大することを報告している[262]。この電場強度に依存した粒成長の加速は、粒界に沿った Y'_{Zr} の偏析と酸素欠陥による空間電荷層の生成の観点から説明された。他の研究においても、フラッシュ現象中の電氣的還元による点欠陥生成によって、粒成長が促進されたことを報告している[47,97,125,220–223,263,266]。一方で、電流や電場が粒成長を抑制するという上記とは反対の実験結果も報告されている[194,258,259,261,265]。例えば Ji らは、 42 mA/mm^2 の電流密度でフラッシュ焼結した YSZ 試料の粒成長挙動は、電場を印加しない高速加熱処理試料と比較して抑制されることを示した[194]。この結果は、粒界に沿って形成される空間電荷と電場の相互作用によるものであると説明された。さらに Conrad と Wang は、電場印加によって生成されるフレンケル欠陥が粒界エネルギーを低下させるため、粒成長速度もまた低下したと主張した[259,261]。

上述したように、フラッシュ現象中の粒成長挙動は既にいくつかの研究で報告されている。しかしながら、粒成長の促進または抑制に対する電場と電流の具体的な影響については、依然として不明な点が多い。これには2つの要因が存在する。まず第1に、従来報告されてきた電場もしくは電流に依存した粒成長挙動は、フラッシュ焼結を経た試料にて評価されており、焼結過程での緻密化現象を含んでいることから、電場・電流によって促進(または抑制)される本質的な粒成長が評価されていない可能性がある[47,125,194,223,258,262–265]。第2に、フラッシュ現象中の粒成長に対するに拡散促進効果が、温度効果と完全に分離されずに調査されている[194,262,264,265]。例えば、フラッシュ焼結時の電流密度に依存した粒成長の促進を報告した論文では、試料温度が 1000°C も異なる条件下で作成された試料の組織を比較して、粒成長挙動の電流密度依存性に言及している[264]。他にも、粒成長に対する電場の促進効果は、試料温度が 830°C も異なる試料同士を比較することで評価された[262]。また、電場による粒

成長の抑制効果は、試料温度に 70°C の温度差がある条件下でフラッシュ焼結した試料の組織を比較することで調査されている[194]。つまり、これまでの報告では、電場強度と電流密度の変動と同時に、試料温度もまた変動している条件下で粒成長挙動を比較検討しており、フラッシュ現象中の粒成長挙動に対する電流もしくは電場による影響が正確に評価されていない。

粒成長挙動に対する電流や電場の影響を詳細に調べるためには、試料温度が統一された条件下でフラッシュ処理することが必要不可欠である。ただし、電流ないし電場が変化することでジュール加熱量もまた変化するため、試料温度を同一にすることは難しい。そこで本研究では、試料寸法(比表面積)を変化させることでこの問題を解消した。フラッシュ現象発生中の試料温度と電力密度の関係は、しばしば Eq.(1.1)の黒体放射の式で表される[32,131]。フラッシュ現象中は試料表面から炉内への熱損失が生じるために、試料温度は表面積に強く依存する。さらに、フラッシュ現象中の電場と電流パラメータを独立に制御することは不可能であるため、試料温度は一般的に電力の関数として示される。Eq.(1.1)の右辺の W/A の項は、電極間の体積(V)を用いて次のように電力密度(P)で表すことができる。

$$\frac{W}{A} = \frac{W \cdot V}{A \cdot V} = \frac{P}{S}, \quad (3.1)$$

したがって、Eq.(1.1)は次のように書き換えられる。

$$T_s = \left[T_f^4 + \frac{P}{S\epsilon\sigma} \right]^{1/4}, \quad (3.2)$$

ここで、 P は定常状態における単位体積当たりの電力損失、 S はサンプル電極間の比表面積である。Eq.(3.2)を用いることで、試料寸法を制御して比表面積を変化させることで、試料温度とほぼ一定に保ちながら、粒成長挙動に対する電力密度の依存性を評価することが可能になる(Figure 3.1)。ただし、電力の変化に伴い電流と電場は同時に変化するため、どちらか一方の影響のみを抽出することは不可能である。そこで、高温下で比較的高い電気伝導度を示す 8Y-CSZ 多結晶体[215,267]を用いることで、電場強度がほとんど変化のない状況下での、電流・電力の依存性に着目した。

これらの考察にもとづき、本研究では比表面積の異なる 8Y-CSZ 試料において、同じ温度での粒成長挙動に対する電流・電力密度の拡散促進効果を調査するとともに、その拡散促進効果の電流・電力密度依存性を評価した[268]。

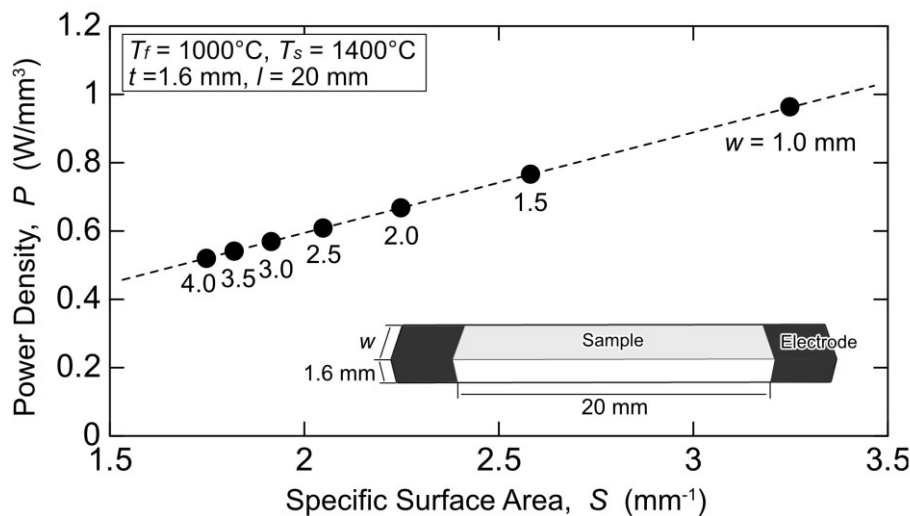


Figure 3.1 Specific surface area dependence of the power density (P ; mW/mm^3) at constant furnace temperature (T_f ; $^{\circ}\text{C}$) and constant sample temperature (T_s ; $^{\circ}\text{C}$). Assuming a sample thickness(t) of 1.6 mm and a length(l) of 20 mm, the specific surface area was varied by using width(w) as a variable.

3.2 実験方法

試料作製

本研究では市販の 8Y-CSZ 粉末(TZ-8Y; 東ソー、日本)を用い、常圧焼結によって作製した 8Y-CSZ 緻密体を用いた。原料粉末を 5 MPa で一軸加圧成形したのち、350MPa の冷間静水圧プレス(CL10-55-40; 日機装、日本)を施し、1250 $^{\circ}\text{C}$ にて 40 時間の常圧焼結を行った。得られた焼結体の密度はアルキメデス法により計測した。ここで、8Y-CSZ の理論密度は 5.90 g/cm^3 として相対密度を見積もった[232]。その結果、8Y-CSZ の焼結体の相対密度は 98%以上であった。また、組織観察の結果、初期組織の平均粒径は 0.8 μm であることが確認された。得られた高密度試料から寸法 1.5 $\times$ 1.6 $\times$ 26 mm^3 および 3.3 $\times$ 1.6 $\times$ 26 mm^3 の直方体試料に加工した。それぞれの試料の比表面積 S は 2.6 mm^{-1} および 1.9 mm^{-1} であり、以降対応するフラッシュ処理(Flash-Treatment)試料をそれぞれ FT-2.6 および FT-1.9 と呼ぶこととした。

粒成長実験

交流フラッシュ現象を用いた粒成長実験は、Figure 2.1 で示したものと同様の箱型電気炉で行った[93]。長方体試料の両端に白金ペースト(TR-7091T; 田中貴金属、日本)を塗布した電極を作成し、電極間の距離が約 20 mm になるように白金線で固定した。この直方体試料を 2 本の白金線を介して電気炉内に吊り下げた。電気炉内を大気中にて 600 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した後、高電圧電源(PKT330-13.5(800 W); 松定プレジジョン、日本)を用いて最大電場強度 50 V/cm の交流矩形波を試料に印加した。交流電場下でのフラッシュ実験は、500 Hz の一定周波数で実施した。また、制限電流値は試料温度が 1280 $^{\circ}\text{C}$ 、1340 $^{\circ}\text{C}$ 、1400 $^{\circ}\text{C}$ に達するよう

に、電流密度 $200\text{--}300\text{ mA/mm}^2$ の範囲で制御した。フラッシュ現象中の表面試料温度は、放射温度計(IR-CAS; チノー, 日本)を用いてサンプリング周期 300 Hz の条件で、試料の中央部にて測定を実施した。電源と炉の電源は一定時間後に切った。一定時間の粒成長実験終了後、試料は高電圧電源と電気炉の出力を切断することで炉冷した。フラッシュ処理が粒成長に及ぼす影響を調べるため、電場を印加しない通常の熱処理も炉内温度 1400°C にて保持時間 $30\text{--}120$ 分の範囲で実施した。熱処理に使用したのは、 $3.3 \times 1.6 \times 26\text{ mm}^3$ の直方体試料を使用した。以降、無電場下での熱処理(Heat-Treatment)した試料を HT と表記した。

微細組織観察

微細組織の観察は、フラッシュ処理ままの状態ですべて試料表面にて行った。粒成長実験と微細組織観察は同じ試料にて、フラッシュ処理の合計の保持時間が $1, 5, 15, 30$ 分なるような条件のもと、実験と観察をそれぞれ交互に繰り返して実施した。フラッシュ処理後の微細組織は、電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM; S-4800, 日立ハイテク, 日本)を用い、直方体試料の中央部分で観察を実施した。フラッシュ処理による粒成長実験の前に、8Y-CSZ 試料の表面を $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーで鏡面研磨を行った。SEM 像を用いて結晶粒の数をカウントし、平均結晶粒径を見積もった。粒を球形と仮定して、1 粒あたりの平均断面積から計算される見かけの粒径の 1.225 倍を平均粒径(d)として決定した[269]。 d は、4-5 箇所の SEM 像を用いて 500 粒以上の平均値として評価した。

3.3 結果

3.3.1 通電挙動

Figure 3.2 は、比表面積の異なる試料をフラッシュ処理した際の時間に対する(a)印加電場強度、(b)電流密度、(c)電力密度、および(d)試料温度の変化を示したものである。交流フラッシュ実験は、ブランク試験により事前に較正された電流密度へと調整することで、炉内温度 1000°C において試料温度が 1400°C となるように制御された。試料に交流電場を印加すると、電流密度はあらかじめ設定した制限値まで急峻に増加し (Figure 3.2(b))、電場強度は制限の電流密度を維持するように自動的に減少するように高圧電源側で制御された (Figure 3.2(a))。電圧降下後も、FT-2.6 と FT-1.9 の電場強度は約 30 V/cm で安定して制御された。電力密度の値は、フラッシュ現象の発生に伴って急激な上昇を示した (Figure 3.2(c))。FT-1.9 よりも比表面積の大きい FT-2.6 では、フラッシュ現象が発生した瞬間に電力密度が最大で 3000 mW/mm^3 に達したが、 1 秒以内に 1000 mW/mm^3 の安定値まで急速に低下した。FT-1.9 でもフラッシュ現象発生時に電力密度の急激な上昇が確認されたが、その後急激に低下し、 550 mW/mm^3 と安定した値を示した。Figure 3.2(d)に示したが、試料への急速な電力の投入により、試料温度は 5 秒以

内に 1000°C から 1400°C まで上昇した。フラッシュ現象発生時の電力サージによる任意の試料温度からの過熱は確認されなかった。しかし、FT-2.6 では試料温度がフラッシュ処理の 3 サイクル目と 4 サイクル目で不安定になった。ただし Table 3.1 にまとめたように、試料温度 1400°C からの温度変動は $\pm 10^\circ\text{C}$ とわずかであった。そのため、試料の比表面積を変えることで、試料温度と電場強度をほぼ一定に保ちながら、異なる電流・電力密度での粒成長挙動を評価した。

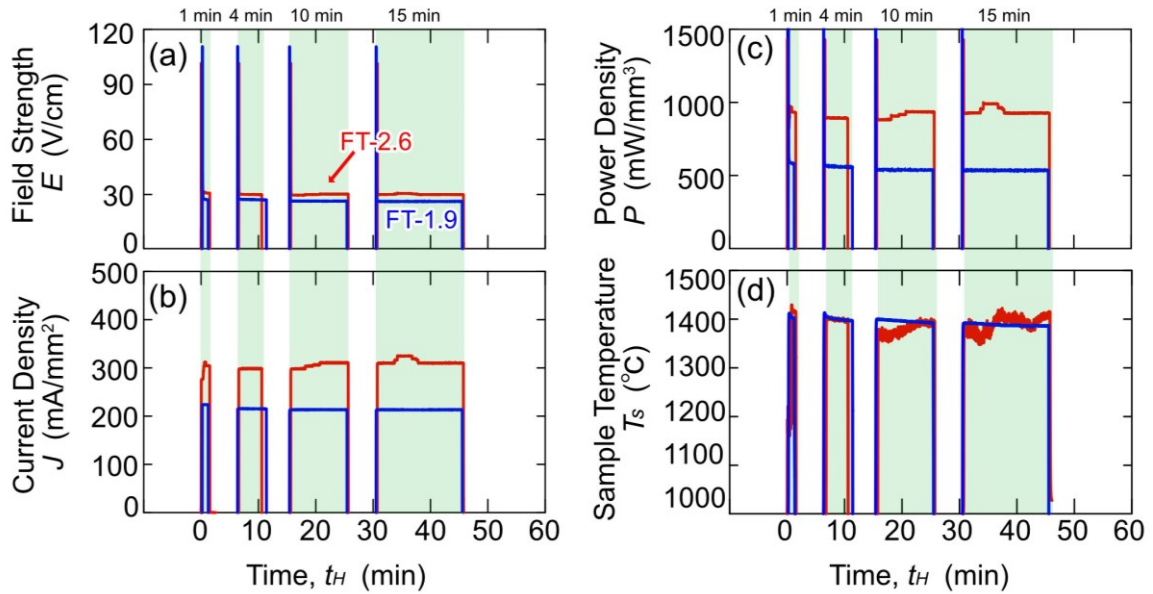


Figure 3.2 (a) Applied field strength (E ; V/cm), (b) current density (J ; mA/mm²), (c) power density (P ; mW/mm³), and (d) sample temperature (T_s ; °C) as functions of time during AC flash experiments on samples with different specific surface areas (FT-1.9 and FT-2.6). The grain growth experiment and microstructure observation were repeated for the same sample for a total experimental holding time of 30 min.

Table 3.1 Sample geometry, applied maximum field strength (E), current density (J), power density (P), holding time (t_H), sample temperature (T_s), and average grain size (d_t) in an AC flash treatment at a furnace temperature of 1000°C.

Samples	Sample Geometry $w \times t \times l$ (mm)	Field Strength E (V/cm)	Current Density J (mA/mm ²)	Power Density P (mW/mm ³)	Holding Time t_H (min)	Sample Temperature T_s (°C)	Average Grain Size d_t (μm)
FT-2.6	1.5×1.6×20	31	305	945	1	1410	2.3
		30	300	900	5	1400	3.4
		30	310	935	15	1395	4.2
		31	325	1005	30	1405	4.6
FT-1.9	3.3×1.6×20	28	225	630	1	1400	1.3
		28	215	600	5	1400	2.4
		27	210	570	15	1395	3.2
		27	210	570	30	1395	3.9

3.3.2 試料外観像と微細組織

炉内温度 1000°C にてフラッシュ処理を行い、試料温度 1400°C で 30 分間保持した試料の外観像を Figure 3.3(a)に示す。直流電場下でのフラッシュ実験では試料の黒色化がしばしば報告されているが、今回の交流電場下でのフラッシュ処理試料では確認されなかった[41,95,172,173]。Figures 3.3(b)–(i)に、各試料のゲージ部中央にて観察した微細組織を示した。フラッシュ処理した試料は、保持時間と比表面積に関係なく均一で等軸な結晶粒組織を示した。しかし Table 3.1 にまとめたように、フラッシュ処理試料の粒成長挙動は比表面積 S によって異なっていた。FT-2.6 の平均粒径は 1 分以内に $0.8\mu\text{m}$ から $2.3\mu\text{m}$ に増加し、30 分間保持すると、平均粒径は $4.5\mu\text{m}$ に達した。一方、FT-1.9 の平均粒径は同じ試料温度 1400°C で 30 分間フラッシュ処理を行った後でも $3.8\mu\text{m}$ 程度であった。

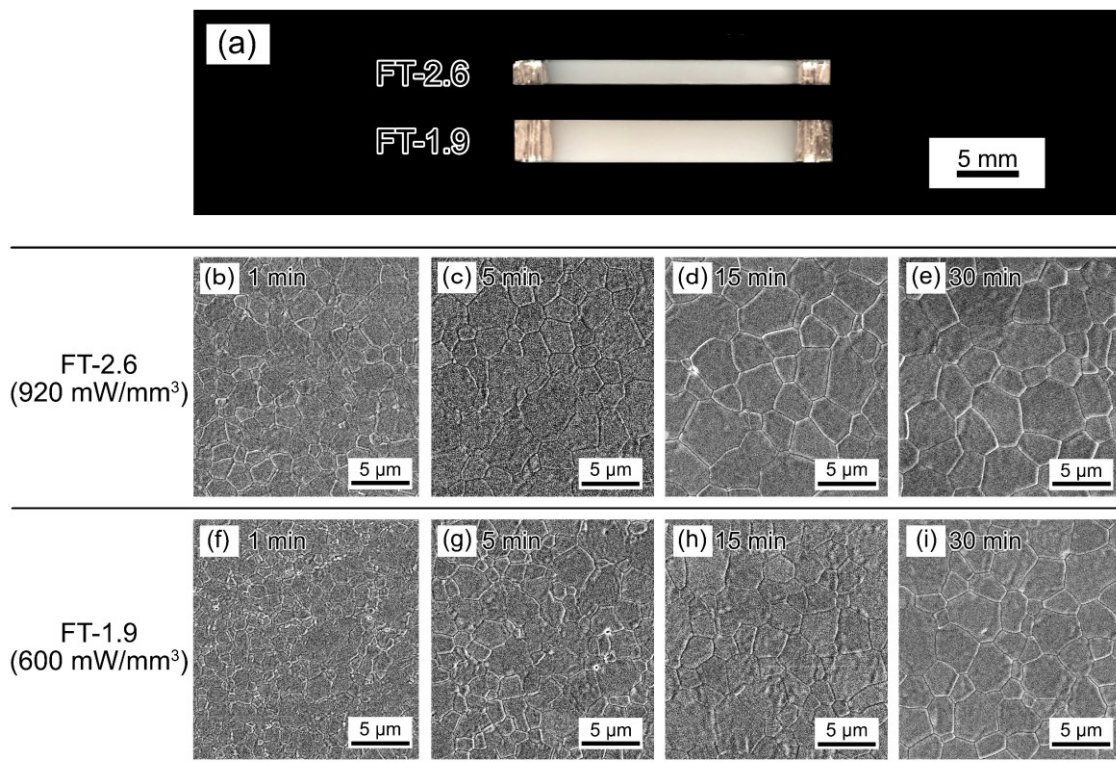


Figure 3.3 (a) Sample appearance after flash treatment at a furnace temperature of 1000°C and a sample temperature of 1400°C for 30 min. SEM images of (b)–(e) FT-2.6 and (f)–(i) FT-1.9 taken at the center of the gauge sections of the flash-treated samples for holding times of 1, 5, 15, and 30 min.

3.3.3 フラッシュ現象下における粒成長挙動

Figure 3.4 は、交流フラッシュ処理および熱処理試料の粒成長挙動を示す。フラッシュ処理試料と熱処理試料の粒成長曲線は放物線状であり、粒成長速度の増加は時間とともに緩やかになる傾向にあった。熱処理試料では、2 時間保持した際の平均粒径は $2.0\mu\text{m}$ まで成長してお

り、これは過去の文献値とおおよそ一致していた[255,270–272]。試料温度が同じであるにもかかわらず、通常の熱処理をした 8Y-CSZ の粒成長は、FT-1.9 および FT-2.6 よりも相対的に遅かった。この結果は、交流電場下での粒成長の促進がジュール加熱による温度効果だけでは説明できないことを示している。

比較的高い電流・電力密度が投入された FT-2.6 では、FT-1.9 よりも結晶粒が明らかに粗大化していた。特にフラッシュ現象中の粒成長挙動は粒径にも依存しているようであり、FT-2.6 の粒成長速度は、平均粒径 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下の微細粒の領域では比較的速度く、粒成長に従って急激に鈍化した。第2章の拡散対試験の結果と合わせて考えると、このような粒径に依存した粒成長速度の変化は、フラッシュ現象独自の拡散促進効果が粒界拡散性を向上させており、さらにその粒界拡散性の向上は電流・電力にも依存することを示唆している。

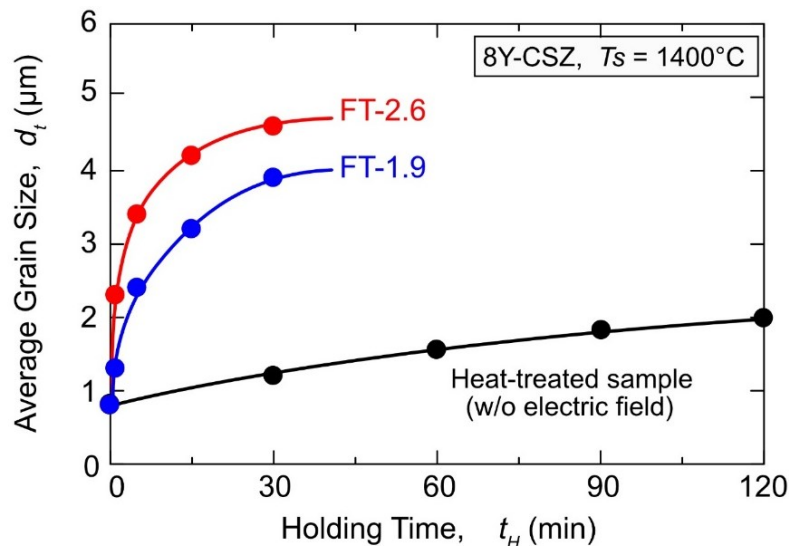


Figure 3.4 Grain growth behavior of the AC flash-treated samples FT-1.9 (blue symbols) and FT-2.6 (red symbols) at a sample temperature (T_s) of 1400°C . For comparison, the grain growth behavior of a heat-treated sample (black symbols) without an electric field at the same temperature is also shown.

3.4 考察

3.4.1 フラッシュ現象下における粒成長メカニズム

フラッシュ現象下での粒成長挙動の速度論的な解析を実施した。その結果、高い電流・電力密度でフラッシュ処理した FT-2.6 のみ n が従来の値から逸脱した、 $n = 4.8$ という大きな値によって特徴付けられた。この結果は、フラッシュ現象中の粒成長メカニズムが従来の粒成長とは異なる可能性を示唆していた。

オストワルド型の粒成長挙動は、次式で与えられるべき乗則の関係に従う[273]。

$$d_t^n - d_0^n = K t_H, \quad (3.3)$$

ここで、 d_t は保持時間 t_H における平均粒径、 d_0 は $t_H=0$ における初期粒径、 K は粒成長速度定数、 n は粒成長指数である。Eq. (3.3)の2つの未知のパラメータ K と n を明確にするために、 $(d_t^n - d_0^n)$ と t_H の両対数プロットを Figure 3.5 に示す。適切な n 値の場合、Figure 3.5 の破線で示すように、 $\text{Log}(d_t^n - d_0^n)$ vs $\text{Log}(t_H)$ の関係の傾きは1になるはずである。理想的な傾きが1であることを考慮し、Eq. (3.3)に従って決定された最適な n 値と結果の K 値を Table 3.2 にまとめた。対照的に HT と FT-1.9 では、粒成長は HT よりも FT-1.9の方が速かったが、以前の研究で報告されたように粒成長挙動は n 値が3に近い値で特徴付けられた[255,270–272]。一方、本研究では興味深いことに、高い電流・電力密度でフラッシュ処理した FT-2.6 のみ n が従来の値から逸脱した、 $n=4.8$ という大きな値によって特徴付けられた。5に近い n 値は 8Y-CSZ だけでなく他の材料でも報告例は少なく、フラッシュ現象中の粒成長メカニズムが従来の粒成長とは異なる可能性を示唆している。

8Y-CSZ の粒成長挙動は一般的に Zr カチオンの粒界拡散が律速過程[239,255,274]であることに加え、第2章の結果を踏まえると、本研究においても交流フラッシュ処理によって Zr カチオンの粒界拡散が促進されたと想定される。先行研究では、フラッシュ処理中の粒成長挙動は粒界部での空孔拡散により、通常の熱処理中の粒成長よりもはるかに速いことが示唆されている[275]。また Qin らは、粒界に沿った過剰な酸素欠陥が新たな物質移動メカニズムを引き起こすことで粒成長を促進する可能性があるかと論じている[47]。これらの研究は、フラッシュ現象によって組織中に導入された点欠陥が、粒界における拡散現象と強く関係していることを示唆している。現時点では、これらの研究結果と本研究との関連性は明らかではないが、本研究で観察された粒成長の促進は、フラッシュ処理による組織中への酸素欠陥の導入とそれに伴う粒界拡散性の向上という観点から説明することができるかもしれない。

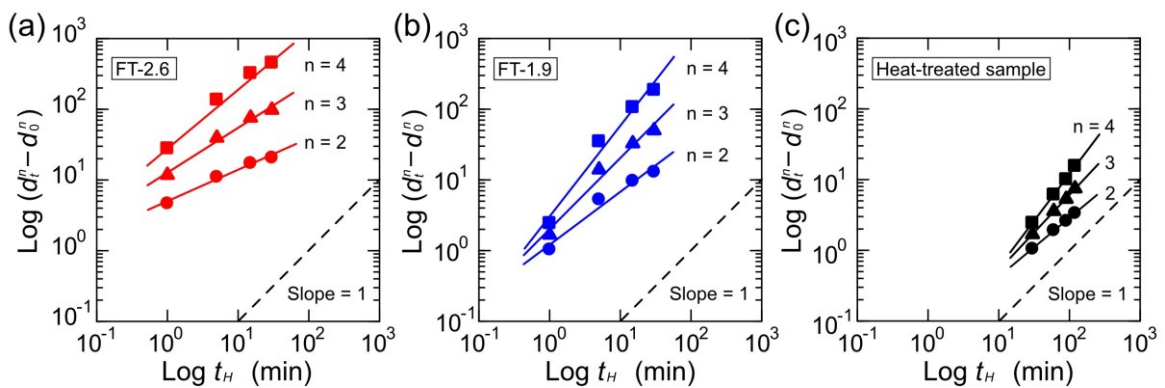


Figure 3.5 Double logarithmic plots of $(d_t^n - d_0^n)$ and holding time (t_H), where d_t is the average grain size at t_H and d_0 is the initial grain size ($t_H = 0$). The slope of the log–log plots of $(d_t^n - d_0^n)$ versus t_H should be 1 for the appropriate grain growth exponent n (dashed line).

Table 3.2 Initial average grain size (d_0), grain growth exponent (n), grain growth rate constant (K), and slope of the log-log plots of ($d_t^n - d_0^n$) and holding time (t_H).

Samples	$d_t^n - d_0^n = Kt_H$			$\text{Log}(d_t^n - d_0^n)$
	d_0	n	K	$/ \text{Log}(t_H)$
Heat treatment	0.80	2.6	0.05	0.999
		3.0	0.04	1.098
FT-2.6	0.82	3.0	12.69	0.634
		4.8	61.85	0.998
FT-1.9	0.81	3.0	2.01	1.006

3.4.2 粒成長速度の電流・電力依存性

粒成長速度に対する電流・電力依存性を評価した結果、高い電流・電力密度でフラッシュ処理した FT-2.6 は、低電流・電力密度が投入された FT-1.9 よりも粒成長速度は 6 倍以上も速いことが確認された。この結果は、フラッシュ現象独自の拡散促進効果が電流・電力密度に依存していることを示す。

Table 3.2 に、 $n=3$ と仮定して計算された FT-2.6、FT-1.9、HT の K 値も併せて示した。ここで注意点として、FT-2.6 のみ n 値が大きく異なるために、FT-1.9 および HT の K 値と直接比較することはできない。ただし、あくまで目安として $n=3$ における FT-2.6 の K 値から、他の試料との比較検討を実施した。8Y-CSZ の粒成長速度はフラッシュ処理中に大きく促進され、特に FT-2.6 で顕著であった。具体的には、FT-1.9 および FT-2.6 の粒成長速度は、HT の粒成長速度のそれぞれ約 50 倍および 300 倍であった。また、高電流・電力が投入された FT-2.6 は FT-1.9 と比較して、粒成長速度は 6 倍ほど高い。これらの結果から、フラッシュ現象独自の拡散促進効果は電流・電力密度に依存して変化することが明らかとなった。これまでに、フラッシュ現象中の 3Y-TZP において、電流密度の増加とともに試料中の酸素欠陥濃度が増加することが報告されている[38]。定常段階(Stage-III)における 3Y-TZP の電気伝導率を、種々の電流密度の下で測定しており、ジュール加熱による試料温度上昇分を考慮してもなお、高温無電場下よりも高い電気伝導率を示した。このフラッシュ現象下における電流密度に依存した電気伝導率の上昇は、電氣的還元による電荷キャリア濃度と酸素空孔濃度の増加に起因すると説明された。第2章の結果から、フラッシュ処理による粒成長の促進効果は、電氣的還元により生成した酸素欠陥が粒界近傍に蓄積することで、Zr カチオンの粒界拡散性が向上したと考えられる。これらを踏まえると、本研究で確認された粒成長速度の電流・電力依存性は、電流・電力密度の上昇により酸素欠陥濃度もまた上昇したことに起因して、フラッシュ現象独自の拡散促進効果が増強された可能性が高い。

3.4.3 拡散促進効果の粒径依存性

フラッシュ現象下における粒成長の促進効果は、微細粒であるほど顕著に現れることが分かった。この結果は、フラッシュ現象独自の拡散促進効果が電流・電力密度だけではなく、界と強い関連性があることを示しており、第2章の結論を支援する証拠である。

電場を印加しない場合の 8Y-CSZ の従来の粒成長挙動は、Eq. (3.3)で説明され、3.4.1 項の解析結果から $n=3$ とする。ここで、Eq. (3.3)に新たなパラメータとしてフラッシュ現象下での粒成長促進倍率(効果) X を追加し、これを Eq. (3.4)と定義する。

$$d_t^3 - d_0^3 = (X \cdot K) t_H, \quad (3.4)$$

また、Figure 3.6(a)に、試料温度 1400°Cにおけるフラッシュ処理試料 FT-1.9(青色)、FT-2.6(赤色)および熱処理試料(黒色)の保持時間 t_H に対する $d_t^3 - d_0^3$ の線形依存性を示す。また、破線は HT の速度定数 K_{HT} に対して $X=38$ および 62 とした際の粒成長挙動を示している。この X 値は、保持時間 30 分における FT-1.9 および FT-2.6 の平均粒径とフィッティングするように定めた。フラッシュ現象下での粒成長促進倍率 X は、電流・電力密度のみによって決定されると仮定すると、 n 値(粒成長挙動の直線性)は変化しないはずである。そこで、 $X=38$ の場合と FT-1.9 の粒成長挙動を比較すると、やはり FT-1.9 は直線性をおおよそ維持している。一方で、 $X=62$ の場合と比較的高電流・電力が投入された FT-2.6 の粒成長挙動を比較すると、直線性を大きく逸脱していることは間違いない。すなわち、高電流・電力密度の場合には拡散促進効果が粒径に対して顕著に依存する可能性がある。

そこで、Eq. (3.4)にもとづいて変形した Eq. (3.5)から各時間範囲(t_{H1} から t_{H2})における X を求めるとともに、得られた X に対して粒径 d_2 の逆数をプロットしたものを Figure 3.6(b)に示す。

$$X = \frac{K_{Flash}}{K_{Ht}} = \frac{(d_{t2}^3 - d_{t1}^3)}{\Delta t_{H2-1} \cdot K_{HT}}, \quad (3.5)$$

高電流・高電力が投入された FT-2.6 において、フラッシュ現象下での粒成長促進倍率(効果) X は、粒径の逆수에比例して上昇していく傾向にあることが分かる。また、拡散促進効果 X は粒径が粗大であるほどその寄与が減少していくことが予想される。したがって、フラッシュ現象における拡散促進効果は粒径(粒界)と密接に関係している可能性がある。これらの関係性については第4章で詳しく説明するが、フラッシュ現象下においては粒界拡散が劇的に促進されており、微細粒では粗大粒と比べて粒界体積(拡散パス)が多いために、見かけ上は粒径に依存していた可能性が高い。ただし、FT-1.9 においても X は粒径に対して同様の挙動を示しているように見えるが、その一方で薄い青の破線で示されたように、粒径に依存していない可能性もある。よって、低電流・電力密度条件における X の粒径依存性については追加の調査が必要である。

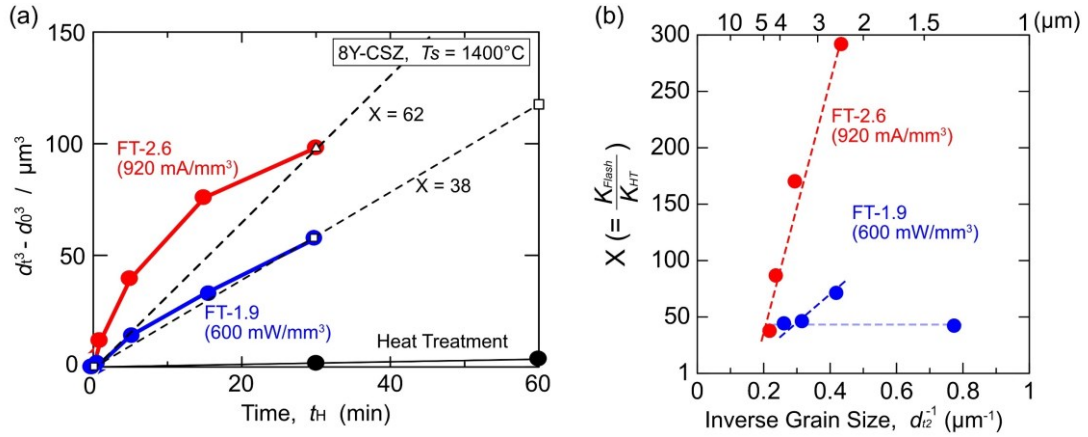


Figure 3.6 (a) The linear dependence of $d_t^3 - d_0^3$ against the holding time for AC flash-treated samples FT-1.9 (blue symbols), FT-2.6 (red symbols), and heat-treated sample (black symbols) at a sample temperature (T_s ; $^\circ\text{C}$) of 1400°C . (b) Plots of the diffusion-promoting effect versus inverse grain size in the each time region.

3.4.4 フラッシュ現象下における粒成長挙動の温度依存性

電場を印加しない従来の 8Y-CSZ の粒成長速度は、以下の Eq. (3.6)を用いて表すことができる[258–260]。

$$K = \frac{48D_0\Omega\gamma_{\text{gb}}}{RT} \exp\left(-\frac{Q_{\text{gg}}}{RT}\right), \quad (3.6)$$

ここで、 D_0 は前指数項、 Ω は原子体積、 γ_{gb} は粒界エネルギー、 Q_{gg} は粒成長の活性化エネルギー、 R は理想気体定数、 T は絶対温度である。フラッシュ処理中の粒成長も Eq. (3.6)に従うと仮定すると、フラッシュ処理によって促進される粒成長挙動は粒界エネルギー γ_{gb} が増加すること、または粒成長の活性化エネルギー Q_{gg} が減少することの2つの要因に起因すると考えられる。これまでに、FAST 領域における γ_{gb} についてはいくつか報告されているが[260,276,277]、フラッシュ処理した試料の正確な γ_{gb} については報告されていない。一方、粒成長の活性化エネルギー Q_{gg} については、試料温度を変えて粒成長挙動を調べることにより、Eq. (3.5)に基づいて実験的に評価することが可能である。そこで、フラッシュ現象下における粒成長の活性化エネルギーの導出を試みた。その結果、粒成長挙動は電流・電力密度、粒径、試料温度などの複雑な要因に影響して n 値が変化しており、フラッシュ現象下における活性化エネルギーを決定することは困難であった。

Figure 3.7 は、FT-2.6 試料について異なる炉内温度でフラッシュ処理した際の時間に対する(a)印加電場強度、(b)電流密度、(c)電力密度、および(d)試料温度の変化を示したものである。炉内温度に関係なく、試料へ投入する電力密度はおよそ 920 mW/mm^3 に保たれた。この値は炉内温度 1000°C におけるフラッシュ処理中に FT-2.6 へ投入された電力とほぼ同じである。また、炉内温度 600°C と 800°C の場合、FT-2.6 の試料温度はそれぞれ 1280°C と 1340°C に達したことが確認された(Figure 3.7(d))。

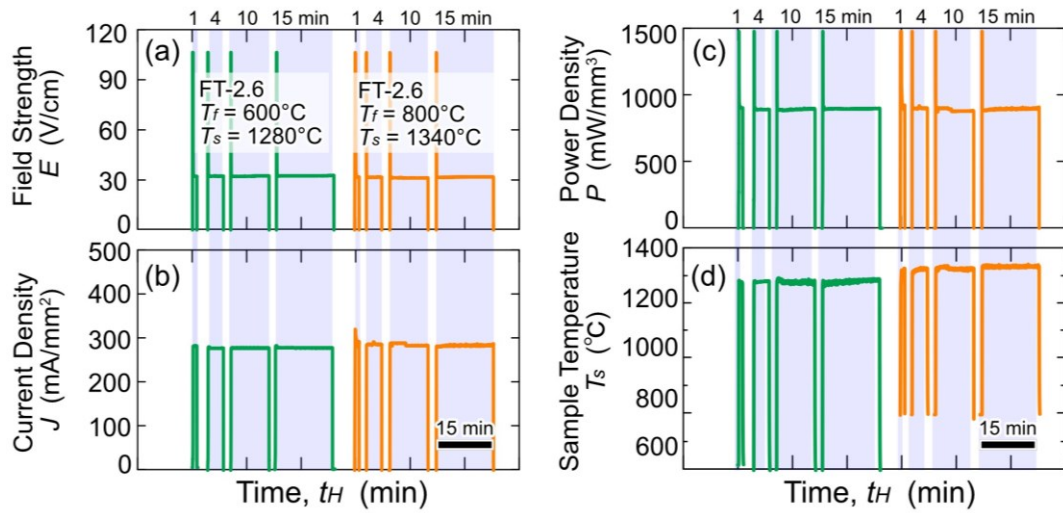


Figure 3.7 (a) Applied field strength (E ; V/cm), (b) current density (J ; mA/mm²), (c) power density (P ; mW/mm³), and (d) sample temperature (T_s ; °C) as a functions of time during AC flash experiments on FT-2.6 samples with different furnace temperature (T_f ; °C). The grain growth experiment and microstructure observation were repeated in the same sample for a total experimental holding time of 30 min.

Figure 3.8 は、異なる炉内温度においてフラッシュ処理中の投入電力を一定に制御した際の FT-2.6 の平均粒径を保持時間に対してプロットしたものである。比較のために、炉内温度 1000°C ($T_s = 1400^\circ\text{C}$) での粒成長挙動もあわせて示した。電力密度一定の条件下での 8Y-CSZ の粒成長挙動は、試料温度とともに粒成長速度が増加するという従来の傾向を示した。一方で異なる試料温度条件下でも、比較的細粒の領域($d_t < 2\ \mu\text{m}$)で粒成長速度が速く、粒成長とともに急激に鈍化する傾向が同様に見られた。

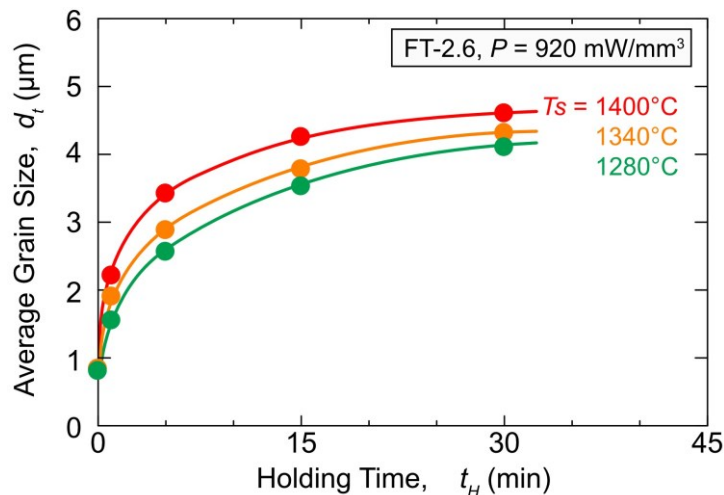


Figure 3.8 Grain growth behavior of the AC flash-treated samples FT-2.6 at a sample temperature (T_s) of 1280°C (green symbols), 1340°C (orange symbols) and 1400°C (red symbols).

Table 3.3 は、異なる試料温度における FT-2.6 の粒成長挙動をまとめたものである。ここで n 値と K 値は、両対数プロットによる解析から見積もった。Figure 3.9 に示すように、電力密度と試料サイズが同じであっても、両対数プロットの傾きが 1 になるときの n 値は試料温度によって変化した。よって、フラッシュ条件下での粒成長挙動は電力密度、粒径、試料温度などの複雑な要因に影響されるため、 n 値や粒成長メカニズムを決定することが困難であった。しかしながら、電場の有無による 8Y-CSZ の Q_{gg} を比較するために、 $n=3$ でのフラッシュ処理試料の Q_{gg} を見積もった。電場なしの従来の 8Y-CSZ の粒成長挙動では、 Q_{gg} は約 340-400 kJ/mol と報告されている[255,270,271]。一方でフラッシュ処理した FT-2.6 では約 260 kJ/mol であり、電場を印加しない従来の粒成長より 100 kJ/mol 程度低下した。この傾向は、フラッシュ現象下での焼結と塑性変形の見かけの活性化エネルギーが低下することを報告した先行研究ともよく一致している[100,254]。フラッシュ現象下での粒成長の見掛けの活性化エネルギーの低下に関しては、いくつかの論文にてその可能性が報告されている。これまでに第一原理計算により、YSZ 中の酸素欠陥の存在が Zr カチオン欠陥の移動障壁を低下させ、その結果、見掛けの活性化エネルギーが低下する可能性が示唆されている[226,227]。さらに、フラッシュ焼結によって得られた YSZ 中の酸素欠陥の蛍光発光に関する詳細な研究から、酸素欠陥濃度は電流密度の増加とともに増加することが明らかになった[182,278]。したがって、粒成長の見掛けの活性化エネルギーは、電流密度と電力密度の増加に伴って減少し、それによって高電流・電力密度での粒成長が促進されると結論づけることができる。ただし、フラッシュ現象下での Q_{gg} は $n=3$ の仮定のもとで見積もられており、 Q_{gg} の定量的な議論するためには、今後さらなる検討が必要である。

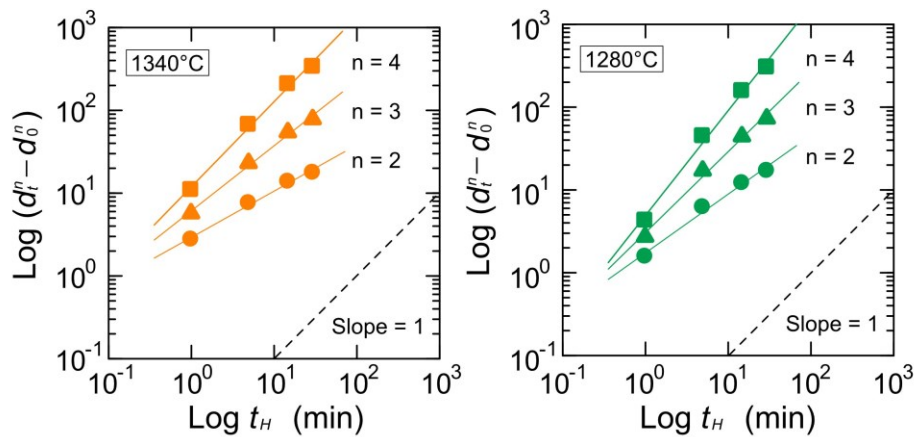


Figure 3.9 Double logarithmic plots of $(d_t^n - d_0^n)$ and holding time (t_H), where d_t is the average grain size at t_H and d_0 is the initial grain size ($t_H = 0$). The slope of the log-log plots of $(d_t^n - d_0^n)$ versus t_H should be 1 for the appropriate grain growth exponent n (dashed line).

Table 3.3 Sample geometry, applied maximum field strength (E), current density (J), power density (P), furnace temperature (T_f), sample temperature (T_s), initial average grain size (d_0), average grain size (d_t) grain growth exponent (n), grain growth rate constant (K), and slope of the log-log plots of ($d_t^n - d_0^n$) and holding time (t_H) in an AC flash treatment at a furnace temperature of 600°C, 800°C and 1000°C.

Samples	Sample Geometry $w \times t \times l$ (mm)	Field Strength E (V/cm)	Current Density J (mA/mm ²)	Power Density P (mW/mm ²)	Furnace Temperature T_f (°C)	Sample Temperature T_s (°C)	$d_t^n - d_0^n = K t_H$						$\text{Log}(d_t^n - d_0^n) / \text{Log}(t_H)$	
							d_0	$d_{t=1}$	$d_{t=5}$	$d_{t=15}$	$d_{t=30}$	n	K	
FT-2.6 (1280)	1.5×1.6×20	33	275	915	600	1280	0.80	1.5	2.6	3.5	4.2	3.0	2.92	0.995
FT-2.6 (1340)	1.5×1.6×20	32	285	920	800	1340	0.80	1.8	2.9	3.8	4.3	3.0	6.10	0.785
												4.0	11.90	0.998
FT-2.6 (1400)	1.5×1.6×20	31	305	945	1000	1400	0.82	2.3	3.4	4.2	4.6	3.0	12.69	0.634
												4.8	61.85	0.998

3.5 結言

本研究では、比表面積の異なる試料を用いることで電流・電力密度の影響のみに着目し、8Y-CSZ の粒成長挙動に対するその拡散促進効果を精密に調査した。その結果は以下のようにまとめられる。

- (1) 試料の比表面積を変化させることにより、試料温度と電場強度をほぼ一定にした状態での 8Y-CSZ の粒成長挙動に及ぼす電流・電力密度の影響を精密に評価した。
- (2) 試料温度が同じで保持時間が非常に短いにもかかわらず、比較的高電力が投入された FT-2.6 の粒成長速度は、電場なしで熱処理した試料の約 300 倍であった。したがって、交流電場下での粒成長の促進はジュール加熱による温度効果だけでは説明できない、フラッシュ現象独自の拡散促進効果が寄与している。
- (3) FT 試料では、電流・電力密度が大きくなるにつれて粒成長が顕著であった。この結果は、拡散促進効果は電流・電力密度に依存しており、特にカチオンの粒界拡散性が向上した可能性を示唆している。
- (4) 電流・電力密度が比較的低い FT-1.9 では、粒成長挙動は先行研究にて報告されたものと同様の従来の $n=3$ を示した。一方、電流・電力密度が高い FT-2.6 では $n=4.8$ と見積もられ、従来の粒成長とは異なるフラッシュ処理中の電流・電力密度に依存した粒成長メカニズムの発生が示唆された。

第4章 フラッシュ現象を用いた立方晶ジルコニアの低温・高速でのき裂修復

4.1 緒言

近年の機械加工技術の発達により、複雑形状を有するセラミックス製品の製造が可能となり、多くの工業部品の製造に利用されている[279,280]。しかしセラミックス材料は脆いために、機械加工の過程で表面に導入される微小き裂の発生を避けることは容易ではない。脆性材料中に形成されたき裂は、進展することで即時破壊の起点となり、その結果として機械的特性が著しく劣化する[281]。よって、硬度、強度など、セラミック材料や複合材料の優れた機械的特性を十分に活用するためには、工業的応用の前に微小き裂を除去することが効果的である。セラミック材料の微小き裂を除去することを目的として、自己修復技術がいくつかの材料系で研究されている[282–289]。自己修復技術では、材料を高温下で保持することにより微小き裂を修復させることが可能であるが、事前に材料組成や微細構造を制御することが必要不可欠である。例えば、き裂の修復材として第二相を母材中に分散させる手法が存在する。SiC 粒子を修復材として分散させた Al_2O_3 の場合、SiC 修復材は酸化により SiO_2 相が生成し、その体積膨張によってき裂が回復する[289]。ただし、高温で利用されるセラミックス材料においては、修復材から形成されるガラス質相が母材の高温機械的特性に影響を及ぼす可能性がある[240,290]。したがって、工業的な応用のためには、第二相やガラス相の形成を必要としない新たな修復技術を開発することが求められる。

これまでの我々の研究により、8Y-CSZ 多結晶体のき裂修復に直流フラッシュ現象が有効であることが確認された[93,114,142]。初期粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ の比較的細粒な 8Y-CSZ 多結晶体の場合、ビッカース圧痕の四隅から形成された初期長さ $20\ \mu\text{m}$ の微小き裂は、試料温度 1230°C にて 10 分間のフラッシュ処理を行うことでほぼ完全に修復した。また、集束イオンビーム(FIB)-走査型電子顕微鏡(SEM)法による断面観察から、き裂の修復は表面だけでなく、試料内部へも導入された複数の微小き裂も完全に修復していることが確認された[114]。このことは、形成された微小き裂が直流フラッシュ修復処理によって、3 次元的に修復していることを示している。

第 2 章にて、フラッシュ現象によりカチオンの粒界拡散性が上昇していることが確認されたほか、第 3 章の結果から、その拡散促進効果は粒径に依存している可能性が示唆された。フラッシュ現象を用いたセラミックスのき裂修復においてもカチオンの粒界拡散が律速過程だと考えられるため、粒径の異なる試料へのき裂修復挙動を評価することで、その拡散促進効果に対する粒径(粒界)の寄与が評価できると考えた。そこで本研究では、フラッシュ現象の研究で広く研究されている 8Y-CSZ 多結晶をモデル材料として、直流フラッシュ現象を用いたき裂修復挙動の粒径依存性を調査した[96]。

4.2 実験方法

試料作製

本研究では市販の 8Y-CSZ 粉末(TZ-8Y; 東ソー、日本)を用い、常圧焼結によって作成された 8Y-CSZ 緻密体を使用した。原料粉末を 5 MPa で一軸加圧成形したのち、350MPa の冷間静水圧プレス(CL10-55-40; 日機装、日本)を施し、1250°C にて 40 時間の常圧焼結を行った。初期粒径の異なる試料を作成するために、8Y-CSZ 焼結体をさらに大気中にて 1400°C および 1500°C でそれぞれ 2 時間熱処理した。Figure 4.1 は、焼結ままおよび追加の熱処理を施した 8Y-CSZ 試料の微細組織を示している。1250°C で 40 時間焼結した試料は、等軸粒で均一な粒度分布を持つ微細組織を有していた。得られた焼結体の平均初期粒径 d_0 は約 0.8 μm であった。さらに 1400°C と 1500°C で 2 時間の熱処理をした試料は、等軸粒と均一な粒度分布を維持したまま、それぞれ 2.4 μm および 5.4 μm まで粗大化した。得られた焼結体の密度はアルキメデス法により計測し、初期粒径に関係なく 98% 以上の相対密度を有する緻密な 8Y-CSZ 試料が得られた。本研究では、これらの細粒(0.8 μm)、小粒(2.4 μm)および粗粒(5.4 μm)の 8Y-CSZ を用いて、フラッシュ修復挙動における粒径依存性を検討した。

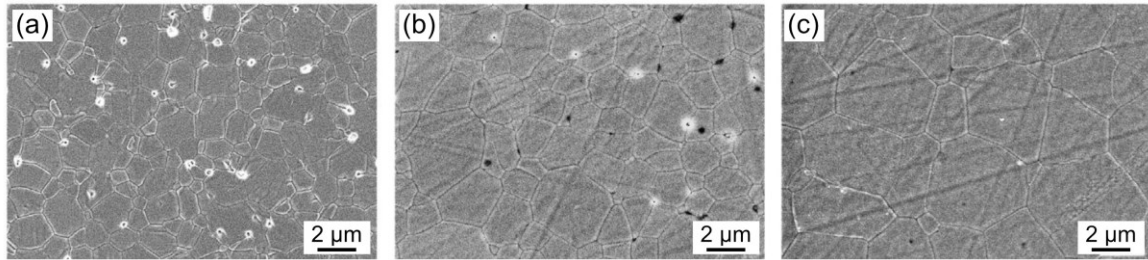


Figure 4.1 SEM images of a typical microstructure of a) fine-, b) small-, and c) coarse-grained 8Y-CSZ samples, which are as sintered at 1250 °C for 40 h, additionally annealed at 1400 °C for 2 h, and at 1500 °C for 2 h, respectively.

Figure 4.2(a)に示すように、焼結ままの 8Y-CSZ 多結晶体を寸法 $1.7 \times 2.5 \times 27 \text{ mm}^3$ の直方体形状に加工した。その後、直方体試料の表面を 1 μm のダイヤモンド砥粒を含むスラリーを用いて鏡面研磨した。研磨によって試料に生じた残留ひずみを除去するため、大気中 1100°C で 30 分間熱処理した。微小き裂は、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて焼結試料の表面に人工的に導入された。初期のき裂長さを変化させるために、ビッカース荷重 $F = 0.3$ および 1.0 kgf で 15 秒間保持する押し込み試験を試料表面に 3 mm 間隔で行った。

フラッシュ修復前後の 8Y-CSZ 多結晶体の物性値の変化を評価するため、ビッカース硬さ H_V と破壊靱性値 K_{IC} を以下の式を用いて算出した[291]。

$$H_V = 1.8544 \left(\frac{F}{a_{ave}^2} \right) [\text{kgf/mm}^2] \quad (4.1)$$

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E_V}{H_V} \right)^{0.5} \left(\frac{F}{c_{ave}^{1.5}} \right) [\text{MPa} \cdot \text{mm}^{0.5}] \quad (4.2)$$

ここで、 a_{ave} はビッカース試験によって形成した圧痕の対角寸法の平均長さ、 E_y は試料のヤング率で 8Y-CSZ の場合は 218 GPa[292]、 c_{ave} は圧子の中心から測定したき裂の平均長さである (Figure 4.2(b))。

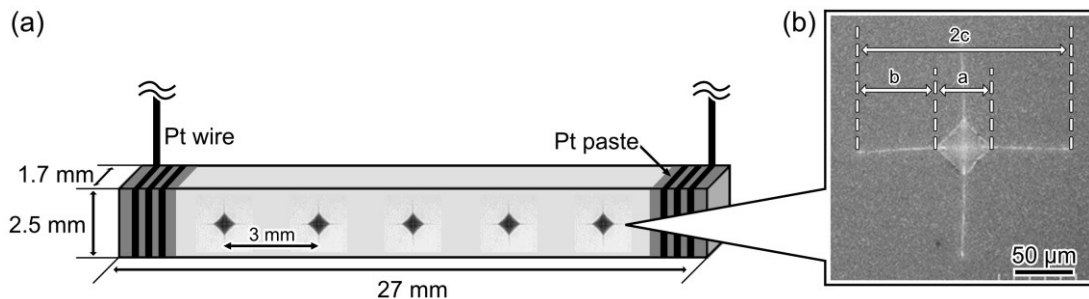


Figure 4.2 (a) Schematic explanation of the sample dimension for the flash healing test under the DC electric field, in which the microcracks were formed by the Vickers indentation method with 3 mm interval along the rectangular rod. (b) Low-magnification SEM image of the formed indent and cracks.

・フラッシュ修復実験

直流フラッシュ現象を用いた自己修復実験は、Figure 2.1 で示したものと同様の箱型電気炉で行った。フラッシュ修復処理では、直方体試料の両端に白金ペースト (TR-7091T; 田中貴金属、日本) を塗布して電極を作成し、電極の距離が約 20 mm になるように白金線で固定した。この直方体試料を 2 本の白金線を介して電気炉内に吊り下げた。大気中にて電気炉内を 800°C に加熱した後、高電圧電源 (PKT330-13.5 (800 W); 松定プレジジョン、日本) を用いて最大電場強度 50 V/cm の直流電場を試料に印加した。また、フラッシュ現象中の試料温度が 1230°C に達するように、制限電流密度を 250 mA/mm² に設定した。試料温度 1230°C の修復処理を実施したのは、修復挙動の保持時間依存性を議論する上で、修復挙動の時間的追跡が可能な温度範囲であると考えたためである [93]。フラッシュ現象中の表面試料温度は放射温度計 (IR-CAS; チノー、日本) を用いて、試料の中央部にて測定を実施した。直流電場下での試料温度 T_s は、 $T_f = 1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ の予備試験にて事前に校正した放射温度計を用いて、電気炉の観察窓から測定を実施した [93]。一定時間の修復処理を施した試料は、高電圧電源と電気炉の出力を切ることで炉冷した。き裂修復における温度効果とフラッシュ現象独自の拡散促進効果の寄与を分離するために、赤外線加熱炉 (SVF18SP; 米倉製作所、日本) を用いて無電場下での熱処理を行い、その修復挙動を評価した。このとき試料温度は 1.7 °C/s の昇温速度で 800°C まで昇温したのち、5°C/s で 1230°C まで昇温し、その状態で一定時間保持し修復処理を行った。

・組織観察

フラッシュ修復処理前後の組織を、低倍率観察には走査型電子顕微鏡(SEM, Miniscope TM3030Plus; 日立ハイテク、日本)、高倍率観察には電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, S-4800; 日立ハイテク、日本) を用いた。FE-SEM により得られた組織写真をもとに、き裂周辺の組織の観察を行うとともに、平均粒径を算出した。本研究では結晶粒を球形と仮定して、結晶粒 1 つあたりの平均断面積から計算される見かけの粒径、その値の 1.225 倍を平均粒径 d として見積もった[269]。平均粒径は、4-5 カ所の異なる領域で撮影した SEM 画像を用いて、500 以上の結晶粒の平均値として評価した。

・き裂修復挙動の評価

き裂修復挙動は、修復時間 t_H における修復き裂長さ Δl およびき裂修復率 $H(t_H)$ から評価した。ここで、 $H(t_H)$ は、初期き裂長さ l_0 に対する修復き裂長さ Δl により Eq. (4.3) で評価した。

$$H(t_H) = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{(l_0 - l_t)}{l_0} \quad (4.3)$$

ここで l_t は、ある修復時間 t_H におけるフラッシュ修復処理後のき裂長さである。き裂長さは、各条件についてそれぞれ 5 つの異なる圧痕から測定した値の平均値として計算した。

4.3 結果

4.3.1 試料への圧痕導入試験

マイクロビッカース硬さ試験機を用いて、 $F = 0.3$ および 1.0 kgf の試験力で表面に微小き裂を導入した。Table 4.1 に示すように、圧痕の平均対角寸法 a_{ave} とき裂長さ c_{ave} は、試験力 F の増加に伴い、それぞれ 20 から 35 μm 、30 から 70 μm に増加した。一方、初期粒径 d_0 の増加に伴って a_{ave} と c_{ave} の値はわずかに増加する程度であることから、これらの値は d_0 にほとんど依存しなかった。一般に機械的性質は結晶粒の大きさによって変化するため、 a_{ave} と c_{ave} 値は結晶粒の大きさによって増加するはずである。本研究において用いた試料の平均粒径が 0.5 μm 以上のサブミクロンスケールであったために、顕著な粒径依存性が現れなかった可能性がある。 F と d_0 が変化しても H_V と K_{IC} の値は実験誤差の範囲内であり、それぞれ 14.8 ± 1.2 GPa と 3.19 ± 0.20 MPa $\cdot\text{m}^{0.5}$ であった。ビッカース試験で導入される残留ひずみも d_0 に関係なくほぼ一定であると考えられる。また、先行研究で報告された a_{ave} と c_{ave} は、11.7-15.0 GPa および 1.3-2.2 MPa $\cdot\text{m}^{0.5}$ であり[292-295]、本研究にて 8Y-CSZ 試料で得られた値とおおよそ一致していた。これらの結果から本研究で使用した試料は、先行研究で広く使用されている典型的な 8Y-CSZ と同等の機械的特性を有していたといえる。

Table 4.1 Grain size-dependent diagonal length of indent a (μm), half length of the indent and crack c (μm), crack length l_0 (μm), hardness H_v (kgf/mm^2), and toughness K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{mm}^{0.5}$) evaluated by Vickers indentation tests loading at $F = 0.3$ and 1.0 kgf in the fine-, small-, and coarse-grained 8Y-CSZ samples.

Grain size [μm]	Fine grain ($d_0 = 0.8 \mu\text{m}$)			Fine grain ($d_0 = 2.4 \mu\text{m}$)			Fine grain ($d_0 = 5.4 \mu\text{m}$)		
Mechanical properties	a [μm]	c [μm]	l_0 [μm]	a [μm]	c [μm]	l_0 [μm]	a [μm]	c [μm]	l_0 [μm]
	H_v [kgf/mm^2]	K_{IC} [$\text{MPa}\cdot\text{mm}^{0.5}$]		H_v [kgf/mm^2]	K_{IC} [$\text{MPa}\cdot\text{mm}^{0.5}$]		H_v [kgf/mm^2]	K_{IC} [$\text{MPa}\cdot\text{mm}^{0.5}$]	
$F = 0.3$ [kgf]	17.9 ± 1.5	30.0 ± 3.0	20 ± 2	18.5 ± 0.9	32.2 ± 2.5	23 ± 2	19.0 ± 1.2	31.3 ± 2.5	22 ± 7
	16.5 ± 0.4	3.20 ± 0.50		15.9 ± 1.4	2.99 ± 0.19		15.1 ± 1.9	3.19 ± 0.36	
$F = 1.0$ [kgf]	35.5 ± 2.0	69.0 ± 2.3	50 ± 2	34.1 ± 1.6	69.5 ± 4.8	53 ± 2	35.1 ± 1.1	70.5 ± 5.1	55 ± 7
	14.5 ± 1.8	3.27 ± 0.20		15.7 ± 1.4	3.16 ± 0.28		14.7 ± 0.9	3.20 ± 0.38	

4.3.2 通電挙動

Figure 4.3 に初期粒径の異なる 8Y-CSZ 試料での、フラッシュ修復実験中における(a)電力密度および(b)試料温度の経時変化を示す。フラッシュ現象の発現に伴って電力密度が急激に増加したのち、すみやかに Stage-IIIへ遷移したことが確認された(Figure 4.3(a))。試料温度は、ジュール加熱により炉内温度 $T_f = 800^\circ\text{C}$ から $T_s = 1230^\circ\text{C}$ まで上昇し、そのまま安定して制御された(Figure 4.3(b))。フラッシュ現象の開始時にわずかな電力サージが発生したものの、電力密度および試料温度は良好に制御された。

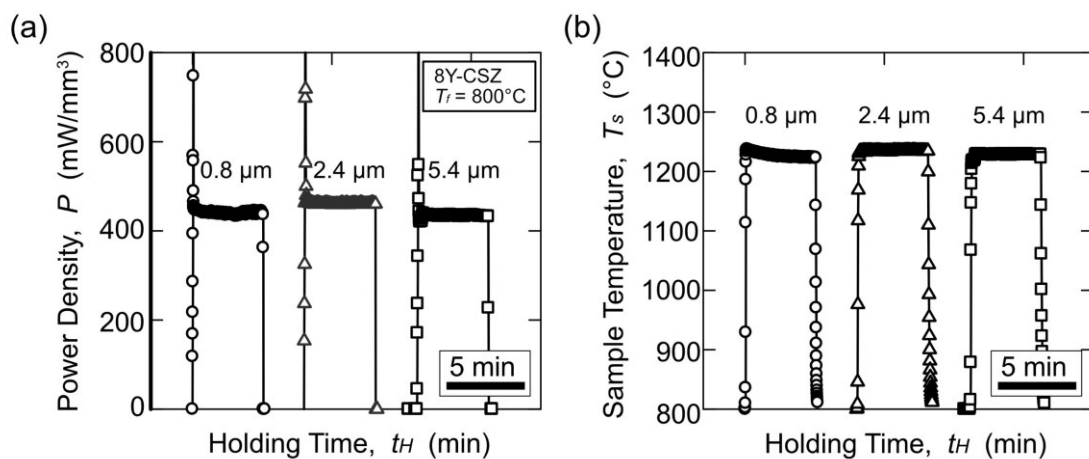


Figure 4.3 Typical example of the flash healing condition at $T_f = 800^\circ\text{C}$. (a) DC electric power density (P ; mW/mm^3) and (b) sample temperature (T_s ; $^\circ\text{C}$), which was measured by the calibrated optical pyrometer, plotted as a function of the healing time for $t_H = 20$ min.

Figure 4.4 は、初期粒径 $2.4 \mu\text{m}$ の 8Y-CSZ 試料におけるフラッシュ修復処理前、処理中($T_s = 1230^\circ\text{C}$)、処理後の典型的な試料外観を示す。直流電場下でのフラッシュ処理後、中性酸素欠陥($V_O^\bullet$)の形成に起因して試料のカソード付近で黒色化することが報告されている。しかし本研究では、Figure 4.4(c)に示したように直流電場下で 20 分間のフラッシュ修復処理を行った後

でも、試料は焼結ままの 8Y-CSZ と同様の白色を呈していた。これは恐らく、今回の直流フラッシュ試料では、フラッシュ処理中に大気と接する試料表面から内部に酸素が十分に供給されたため、中性酸素欠陥 $V_O^\times$ の生成が抑制または回復したためと考えられる。

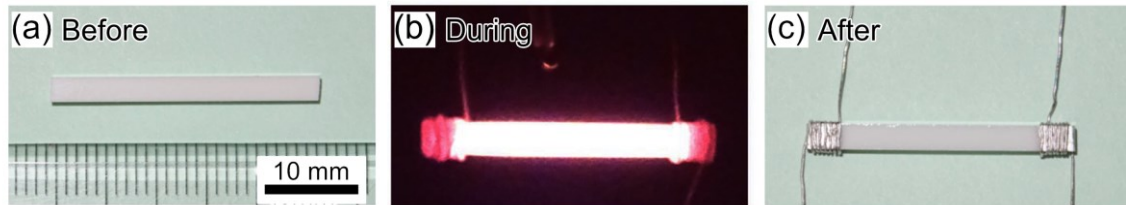


Figure 4.4 Sample appearance (a) before, (b) during, and (c) after the flash healing treatment at $T_f = 800^\circ\text{C}$ and at $T_s = 1230^\circ\text{C}$ for $t_H = 20$ min under the DC electric field shown in Figure 4.4.

4.3.3 き裂修復挙動の粒径依存性

Figure 4.5 は、初期粒径 $2.4\ \mu\text{m}$ の 8Y-CSZ に対して直流フラッシュ処理を実施し、試料温度 1230°C にて 30 分間保持した際のき裂修復挙動である。Figure 4.5(a) に、初期粒径 $2.4\ \mu\text{m}$ の 8Y-CSZ に $F = 0.3\ \text{kgf}$ で導入された微小き裂の典型的な SEM 像を示す。四角錐形状の圧痕の四隅から発生した微小き裂は、粒内および粒界を突き抜けて直線的に進展していた。このような微小き裂の形状は、試験力と初期粒径に関わらずほぼ同様であった。Figure 4.5(c) には、試料中央付近の初期き裂 ($l_0 = 20\text{--}24\ \mu\text{m}$) を示す。また、き裂周辺の拡大画像 (Figure 4.5(c)-(f)) において、2 つの三角形はそれぞれ、初期き裂の先端位置と各修復時間後におけるき裂先端位置を示している。よって、この 2 つの三角形の距離は各修復時間における修復長さ Δl である。5 分間のフラッシュ処理により、き裂の先端位置が初期位置に比べて短くなっており、これはフラッシュ処理によってき裂が修復していることを示している (Figure 4.5(d))。さらにフラッシュ処理時間を 30 分まで延長することで、修復長さは $10\ \mu\text{m}$ まで徐々に増加した (Figure 4.5(d)-(f))。

Figure 4.6 は、試験力 $0.3\ \text{kgf}$ でき裂を導入した粒径の異なる試料において、10 分間フラッシュ処理した際の中央部に位置する微小き裂付近の微細組織を示したものである。初期粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ の 8Y-CSZ 試料では 10 分のフラッシュ修復処理により $20\ \mu\text{m}$ ほどの初期き裂が試料内部まで完全に修復した (Figure 4.6(a)) [93,142]。一方、初期粒径 $2.4\ \mu\text{m}$ および $5.4\ \mu\text{m}$ の試料では、フラッシュ修復処理によりき裂修復がある程度生じるものの、細粒試料 ($d_0 = 0.8\ \mu\text{m}$) と比較してき裂の修復長さは短かった (Figure 4.6(b,c))。これらの結果から、初期粒径がフラッシュ修復処理下での 8Y-CSZ のき裂修復挙動に強く影響することを示された。

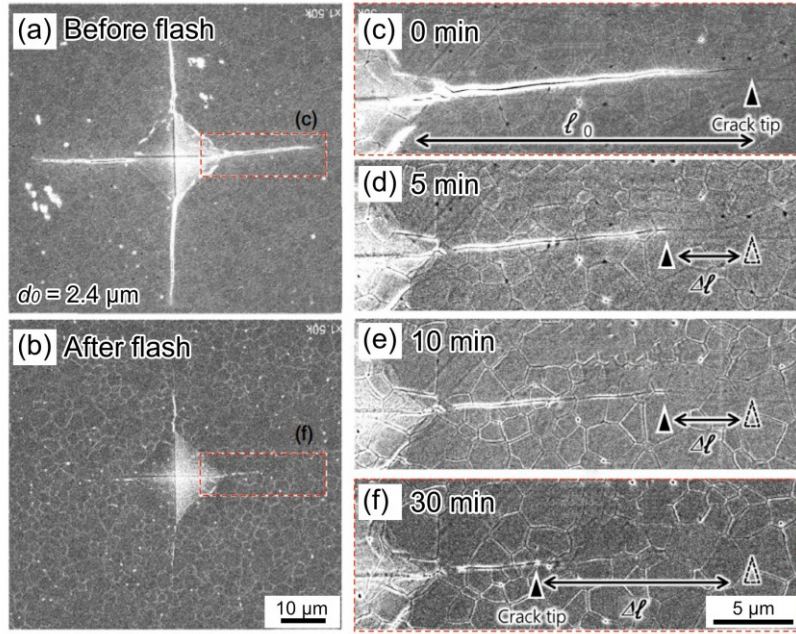


Figure 4.5 Typical SEM images of the microcrack microstructure in the small-grained 8Y-CSZ ($d_0 = 2.4 \mu\text{m}$) (a) before and (b) after the flash healing treatment. The crack length l becomes shorter with increasing healing time t_H from (c) 0 min, (d) 5 min, (e) 10 min to (f) 30 min. The open dotted and filled triangles indicate the initial crack tip positions before the flash healing treatment and at each healing time of $t_H = 0\text{--}30$ min, respectively.

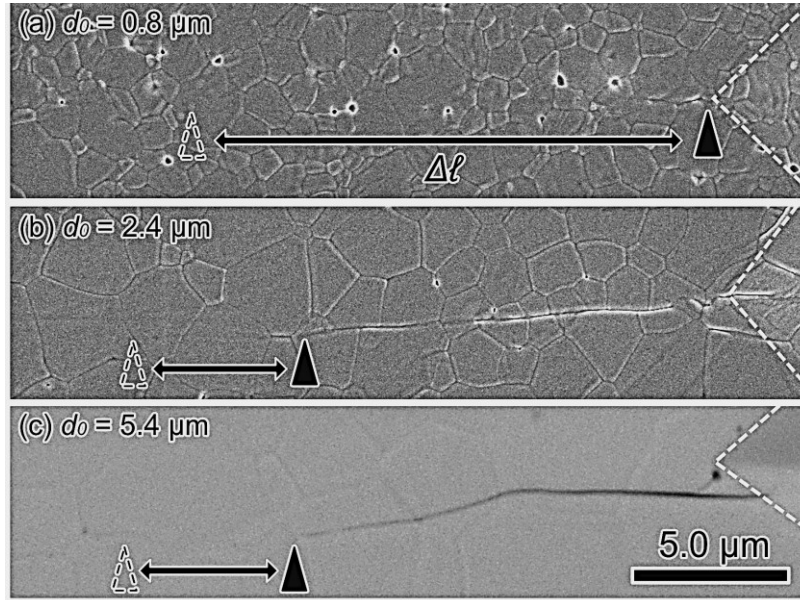


Figure 4.6 Typical SEM images of the microcrack microstructures after the flash healing treatment for $t_H = 10$ min at $T_f = 800^\circ\text{C}$ and $T_s = 1230^\circ\text{C}$ under the DC electric field; grain size-dependent flash healing behavior of (a) fine($0.8 \mu\text{m}$)[93], (b) small($2.4 \mu\text{m}$), and (c) coarse ($5.4 \mu\text{m}$)-grained 8Y-CSZ samples. The initial crack length formed by an indentation load of $F = 0.3$ kgf for 15 s is $l_0 = 20\text{--}24 \mu\text{m}$. The open dotted and filled triangles indicate the initial crack tip positions before and after the flash healing treatment, respectively.

き裂修復挙動の初期粒径依存性をより詳しく調べるために、より高い試験力 1.0 kgf でき裂を導入した試料においても同様の調査を実施した。Figure 4.7 は、試料温度 1230°C で 30 分間の直流フラッシュ修復処理した試料の、中央部に位置する微小き裂付近の微細組織を示したものである。試験力 1.0 kgf で試料へ導入されたき裂の初期長さは、初期粒径によらず 50-54 μm 程度であった。結果として、初期き裂長さが長い場合であっても、フラッシュ処理中のき裂修復挙動は初期粒径依存性を示した。初期粒径 0.8 μm の試料では、修復時間を 30 分まで延長することにより修復長さは 30 μm まで増加したが、初期き裂長さが短い試料(Figure 4.6(a))とは異なり、き裂の完全修復までには至らなかった(Figure 4.7(a))。一方、比較的粗粒な初期粒径 2.4 および 5.4 μm の試料では、30 分間のフラッシュ修復処理でも修復長さは 10-15 μm 程度に留まった。注目すべきは、初期き裂長さが 50-54 μm と長い場合でも、フラッシュ処理による修復長さ Δl は初期粒径 d_0 に依存し、 d_0 が小さくなるにつれて Δl は大きくなる傾向にあった。

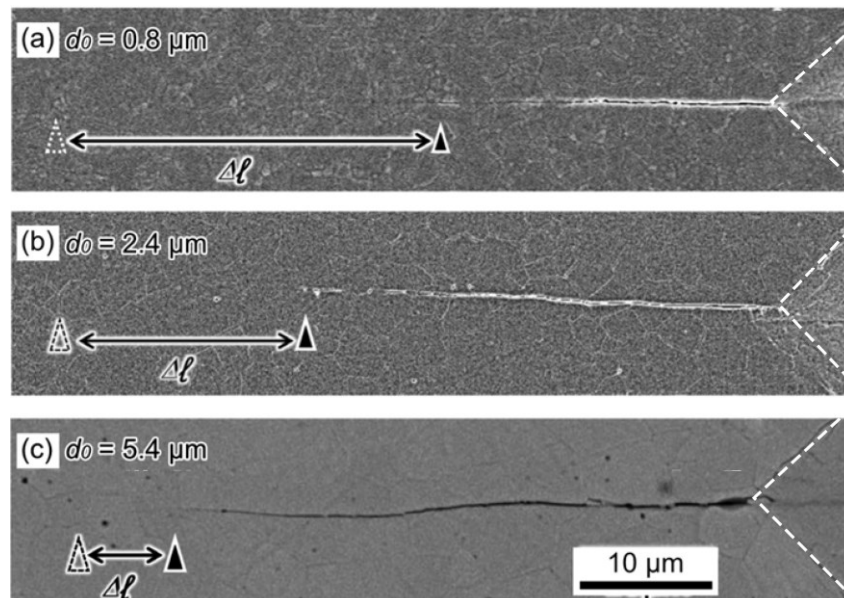


Figure 4.7 Typical SEM images of the microcrack microstructures after the flash healing treatment for $t_H = 30$ min at $T_f = 800^\circ\text{C}$ and $T_s = 1230^\circ\text{C}$ under the DC electric field; grain size-dependent flash healing behavior of (a) fine(0.8 μm), (b) small(2.4 μm), and (c) coarse (5.4 μm)-grained 8Y-CSZ samples. The initial crack length formed by an indentation load of $F = 1.0$ kgf for 15 s is $l_0 = 50\text{--}54$ μm .

フラッシュ修復処理における修復挙動の位置依存性を調べるために、直方体試料の長手方向に沿って 3 mm の間隔で導入された微小き裂(Figure 4.2(a))の修復長さ Δl を評価した。Figure 4.8 に、初期粒径 2.4 μm の試料に対して、試料温度 1230°C にて 10 分間フラッシュ処理した際の修復長さと試料位置の関係を示している。試験力 0.3 および 1.0 kgf で導入された微小き裂において、初期き裂長さが長いほど修復長さが増加する傾向にあった。本研究においてはき裂修復挙動に及ぼす電極依存性は確認されなかった。よって、フラッシュ修復は試料長手方向に沿ってほぼ均一に起こっていると考えられる。

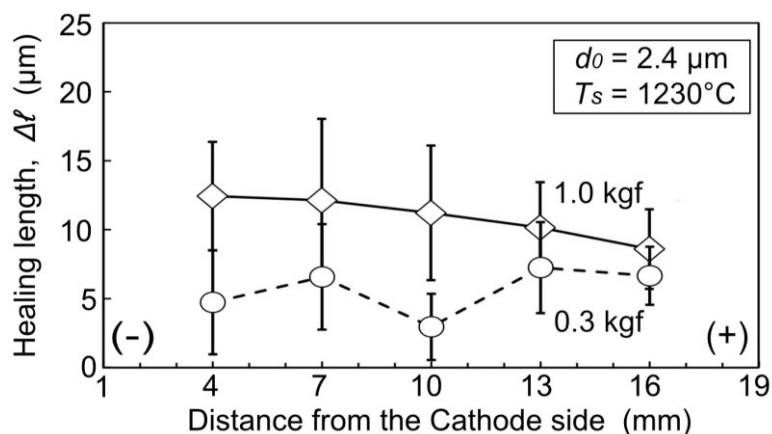


Figure 4.8 Flash healing length (Δl ; μm) was evaluated between the anode to cathode electrodes at 3 mm interval along the rectangular rod. The flash healing treatments were conducted in the microcracks with different initial crack lengths of $l_0 = 20$ and $50 \mu\text{m}$ formed at $F = 0.3 \text{ kgf}$ and 1.0 kgf , respectively, under the same flash condition at $T_f = 800^\circ\text{C}$, $T_s = 1230^\circ\text{C}$ for $t_H = 10 \text{ min}$.

直流電場下でのフラッシュ修復処理では、試料位置によらず同様の修復挙動を示した (Figure 4.8)。そこで本研究では、直方体試料の長手方向に沿った 5 つの位置で平均した修復長さ Δl_{ave} を用いてフラッシュ修復挙動を解析した。Figure 4.9 は、試料温度 1230°C にて 0-30 分間フラッシュ処理した試料の平均修復長さ Δl_{ave} を示す。き裂修復は静的熱処理でも起こることが知られている [50,51]。そこで、き裂修復に及ぼすフラッシュ現象の影響を調べるために、初期粒径 $0.8\text{-}5.4 \mu\text{m}$ の試料に対してフラッシュ処理と同じ試料温度での静的熱処理を行い、その修復挙動を調査した。Figure 4.9 にて黒色で示したように、熱処理した試料においてもある程度のき裂修復が確認された。しかし、試料温度が同じであったにもかかわらず、熱処理よりもフラッシュ処理試料の方が明らかに修復長さは長かった。また、初期粒径に関わらず同様の傾向が確認された。これらのことは、フラッシュ現象下でのクリープ変形や修復処理でも指摘されているように [98-100]、フラッシュ処理による修復現象の促進は、フラッシュ現象下での拡散促進効果が寄与していたことを示す。

き裂修復現象は、初期き裂長さと初期粒径の両方に依存していた。例えば初期粒径 $2.4 \mu\text{m}$ の試料において、初期長さ 24 および $54 \mu\text{m}$ のき裂が導入された試料を 30 分間フラッシュ処理した際の平均修復長さはそれぞれ $5 \mu\text{m}$ および $10 \mu\text{m}$ 程度であり、初期き裂長さの増加により修復速度に換算すると約 2 倍加速されていた。初期き裂長さが同じ試料では、平均修復長さは初期粒径が小さくなるにつれて加速されていた。初期き裂長さが $50\text{-}54 \mu\text{m}$ の場合、30 分間のフラッシュ処理試料の平均修復長さは、初期粒径 $5.4 \mu\text{m}$ の試料で $8 \mu\text{m}$ 、初期粒径 $0.8 \mu\text{m}$ の試料では $30 \mu\text{m}$ であり、その修復速度は 4 倍ほど加速していた。これらの結果から、フラッシュ処理下でき裂修復を促進する拡散促進効果は、初期のき裂状態や粒径といった微細構造に依存することが示唆された。

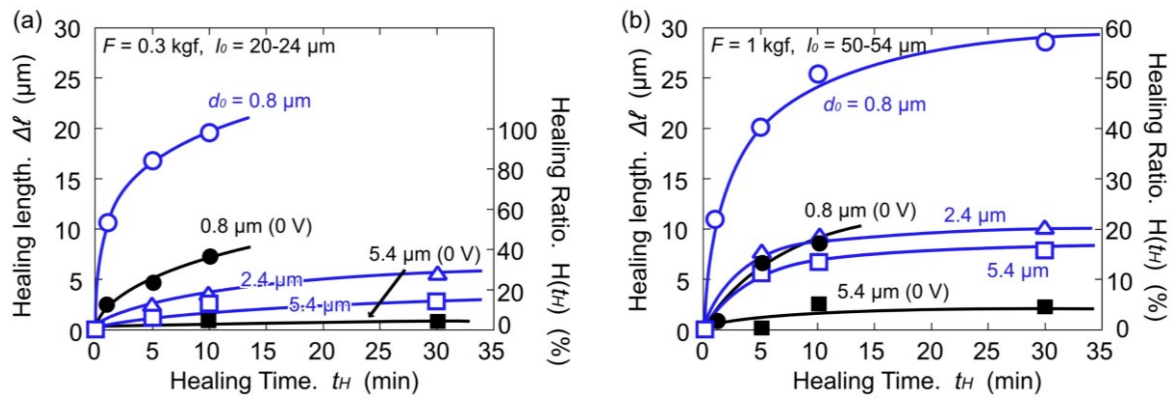


Figure 4.9 Grain size-dependent flash healing behavior in the fine($0.8\ \mu\text{m}$), small($2.4\ \mu\text{m}$), and coarse ($5.4\ \mu\text{m}$)-grained 8Y-CSZ samples for the different initial crack lengths of (a) $l_0 = 20-24\ \mu\text{m}$ and (b) $l_0 = 50-54\ \mu\text{m}$, which are formed at the Vickers load of $F = 0.3$ and 1.0 kgf, respectively. Crack healing length Δl (left axis) and ratio $H(t_H)$ (right axis), which were flash healed at $T_f = 800^\circ\text{C}$, $T_s = 1230^\circ\text{C}$ under the DC electric field condition, plotted as a function of the healing time for $t_H = 0-30$ min. For comparison, the healing behaviors of the fine($0.8\ \mu\text{m}$)[93] and coarse ($5.4\ \mu\text{m}$)-grained 8Y-CSZ samples were also examined under the static annealing without the DC electric field (0 V) at the same sample temperature of $T_s = 1230^\circ\text{C}$ and were plotted by the black symbols.

4.3.4 き裂修復に伴う粒成長挙動

Figure 4.10 に示すように、試料温度 1230°C でのフラッシュ処理後には、き裂修復に加えて粒成長が確認された。例えば、初期粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ の 8Y-CSZ において修復処理前後の組織 (Figure 4.1(b)および(d))を比較すると、10 分間のフラッシュ処理によって平均粒径は $0.8\ \mu\text{m}$ から $1.6\ \mu\text{m}$ まで粒成長していた。本研究で使用した初期粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ の 8Y-CSZ は、 1250°C で 40 時間の常圧焼結によって作製されたものであり、焼結温度の方がフラッシュ処理中の試料温度よりも高く、かつ処理時間も長いため、 1230°C で 10 分間の修復ではほとんど粒成長はしないはずである。実際、 1230°C で 10 分間の静的熱処理の後の粒径は初期粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ を維持したままであった[93]。したがって、 1230°C にて 10 分間のフラッシュ修復処理のみで粒成長することは従来の考え方では理解できない。よってこのような粒成長が起きたことは、粒成長速度がフラッシュ現象によって著しく促進されたことを意味している。第 2 章および第 3 章でも述べた通り、8Y-CSZ の粒成長挙動は Zr カチオンの粒界拡散によって律速されていると考えられるため[255]、この結果はき裂修復においてもまた Zr カチオンの粒界拡散が促進されていたという証拠である。Figure 4.10 に示すように、初期粒径が粗大な試料であるほどフラッシュ処理中の粒成長はほとんど確認されなかった。したがって、このフラッシュ処理下での粒成長挙動から、カチオンの粒界拡散性が特に細粒サイズにおいて加速されることを示唆している。

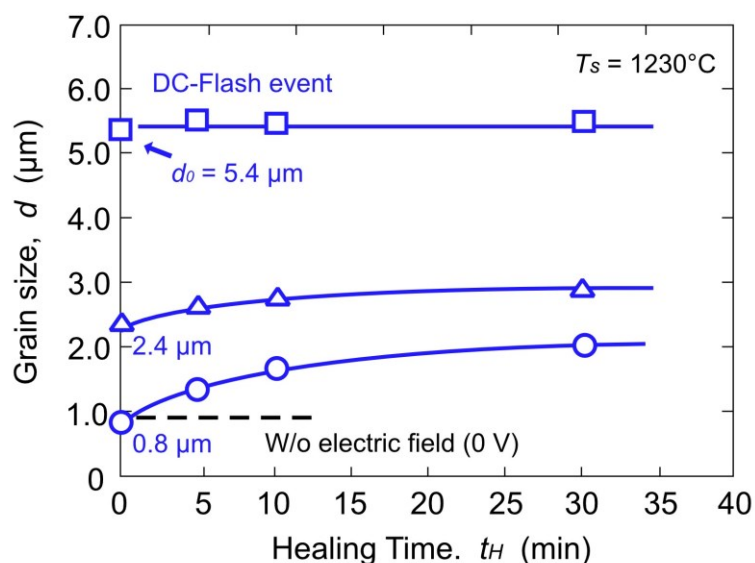


Figure 4.10 Grain growth behavior under the flash healing treatment (blue lines) and the static annealing without the DC electric field (0 V; black dotted line)[93] at the same sample temperature of $T_s = 1230^\circ\text{C}$.

4.4 考察

4.4.1 き裂修復のメカニズム

直流電場下でのフラッシュ現象を利用することで、修復材を用いることなく 8Y-CSZ 多結晶に導入された微小き裂をほぼ完全に修復することに成功した。また、同じ試料温度にもかかわらず熱処理よりもフラッシュ現象下でのき裂修復の方が明らかに効果的であった。したがって、フラッシュ処理によるき裂修復の促進は、温度効果だけでは説明できずフラッシュ現象独自の拡散促進効果も加わっていると結論づけるのが妥当である。このフラッシュ現象下におけるき裂修復メカニズムは、従来の破壊モデルによって説明される外部エネルギーを駆動力とする修復に加え、フラッシュ現象に伴うカチオンの粒界拡散促進によって生じる物質輸送の増強であると理解された。

フラッシュ現象下における亀裂修復メカニズムは、先行研究[11,12]で指摘されているように、初期き裂長さに依存した修復挙動はき裂修復の駆動力に関連していると考えられる。破壊モデル[296–298]によると、ビッカース試験による圧痕導入に伴って、外部エネルギーはき裂の発生と進展の2つの因子として試料へ蓄積されるため、以下の関係式で表すことができる。

$$\Delta W_{ex} \propto 2\gamma_s + \Delta U_e \quad (4.4)$$

ここで、 ΔW_{ex} は押し込み力による外部仕事、 $2\gamma_s$ は新たなき裂表面によって形成される表面エネルギー、 ΔU_e はき裂周辺のひずみエネルギーである。押し込み荷重によってき裂が発生すると、

2つのき裂面が新たに形成されるため、表面エネルギーは増加する。表面エネルギーに加えて、き裂の周囲には残留ひずみが発生するため、き裂周囲にひずみエネルギーもまた蓄積される。蓄積された $2\gamma_s$ と ΔU_e のエネルギーは押込み荷重とともに増加するため、き裂修復の駆動力も増加する。その結果、より大きな試験力によって形成された長いき裂の方が、修復長さ Δl は大きくなると考えられる。一方で、初期き裂長さに関係なく、初期粒径が小さい 8Y-CSZ 試料では、フラッシュ修復挙動が明らかに加速された。同じ試験力によって形成された微小き裂の場合、試料に蓄積される外部エネルギー $2\gamma_s$ と ΔU_e は一定であることから、初期粒径に依存した修復挙動は駆動力ではなく、他の要因に関係している。き裂表面の接合には物質の移動が必要不可欠であることから、初期粒径に依存した修復挙動は、粒界がフラッシュ現象において重要な役割を果たしていることを意味している。よって、フラッシュ現象下におけるき裂修復メカニズムは、Eq.(4.4)に示された外部エネルギーを駆動力とした修復に加えて、Zr カチオンの粒界拡散促進による修復効果が複合的に関与していると考えられる。また第 3 章の結果に加えて、このフラッシュ現象を用いた亀裂修復の結果からも、フラッシュ現象における拡散促進効果は粒径(粒界)と密接に関係していることが示された。

4.4.2 き裂修復挙動に対する粒径依存性

フラッシュ修復挙動は粒径に依存し、比較的微細な結晶粒からなる試料に対してフラッシュ処理を適用した方が効果的に修復された。このフラッシュ修復挙動で見られた粒径依存性は、粒界体積の変化によって説明することができる。

Figure 4.11(a)は、初期粒径の逆数 d_0^{-1} に対して、試料温度 1230°C にて 10 分間フラッシュ処理した試料の平均修復長さ Δl_{ave} をプロットした結果を示す。試料温度および電力密度が一定なのにも関わらず、フラッシュ現象下における Δl_{ave} が d_0^{-1} に比例して増加する傾向にある。その一方で、フラッシュ現象下に見られた平均き裂修復長さの粒径依存性は、熱処理試料においても確認された。よって、このき裂修復挙動に対する粒径依存性はフラッシュ現象に固有ではないと言える。第 2 章および第 3 章の結果から、フラッシュ現象を用いた完全な修復は、電流・電力密度に依存した Zr カチオンの粒界拡散性の向上によって実現したと考えられる。8Y-CSZ の拡散現象に関する先行研究から、Zr カチオンの粒内拡散 D_l^{Zr} と粒界拡散係数 D_{gb}^{Zr} は、以下の式で表すことができる[206,255]。

$$D_l^{Zr} = 2.2 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) [\text{m}^2/\text{s}] \quad (4.5)$$

$$D_{gb}^{Zr} = 1.5 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{309 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) [\text{m}^2/\text{s}] \quad (4.6)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度である。8Y-CSZ において Zr カチオンの粒界拡散係数 D_{gb}^{Zr} は、全温度範囲において粒内拡散係数 D_l^{Zr} よりも高いことが知られている。しかし、結晶粒内の体積分率に比べて粒界の体積分率は比較的少ない。したがって、8Y-CSZ 多結晶体における

Zr カチオンの実際の物質輸送は、以下の Hart-Harrison の式を用いて粒内拡散と粒界拡散の和による見かけの拡散係数 D_{app}^{Zr} として表すことができる[235,244]。

$$D_{app}^{Zr} = (1 - f)D_l^{Zr} + fD_{gb}^{Zr} \quad [m^2/s] \quad (4.7)$$

ここで、 f は粒界の体積分率であり、粒界幅 δ ($=0.5$ nm [299,300])と粒径 d を用いて $3\delta/d$ の関係でおおよそ評価できる[301]。ここで、3.4.3 項で導入した概念と同様の、フラッシュ現象下での拡散促進倍率(効果) X の寄与を考慮する。ここで X は、電流・電力密度のみに依存すると仮定した。第2章の結果に加え、Figure 4.10 に示したようにフラッシュ修復試料において粒成長が確認されたことから、本研究においてもフラッシュ現象下において粒界拡散係数のみが上昇したと仮定すると、Eq.(4.7)における fD_{gb}^{Zr} は $f(X \cdot D_{gb}^{Zr})$ と置くことができる。

これら Eq.(4.5)-(4.7)にもとづき、試料温度 1230°C における Zr カチオンの見かけの拡散係数に対する粒径依存性を Figure 4.11(b)に示した。Eq.(4.7)より得られた無電場下における D_{app}^{Zr} は黒色の破線で示している。第2章の結果から、仮に本研究においても粒界拡散係数が4倍上昇($X=4$)したと仮定すると、当然であるが赤色の破線で示したように傾きが変化する。ここで Δl_{ave} (Figure 4.11(a))および D_{app}^{Zr} (Figure 4.11(b))の初期粒径依存性を比較すると、電場有無にかかわらず非常によく似た傾向(粒径依存性)を有していることが分かる。このことから、フラッシュ修復挙動で見られた粒径依存性は、粒界体積の変化つまり粒界という拡散パスの増減によって説明することができる。フラッシュ現象下の 8Y-CSZ においては、Zr カチオンの粒界拡散が支配的な拡散メカニズムであり、フラッシュ現象独自の拡散促進効果は粒界拡散に対して顕著な影響を与えていると考えられる。したがって、本章や第3章のように、粒径の異なる試料や粒成長を伴う拡散現象に着目している限り、フラッシュ現象によって促進される(粒界)拡散現象は、見かけ上 d の逆数に比例した形で観測される。そのため、拡散促進効果を定量的に評価するには、粒成長が無視できる条件下での拡散現象に着目することが重要である。

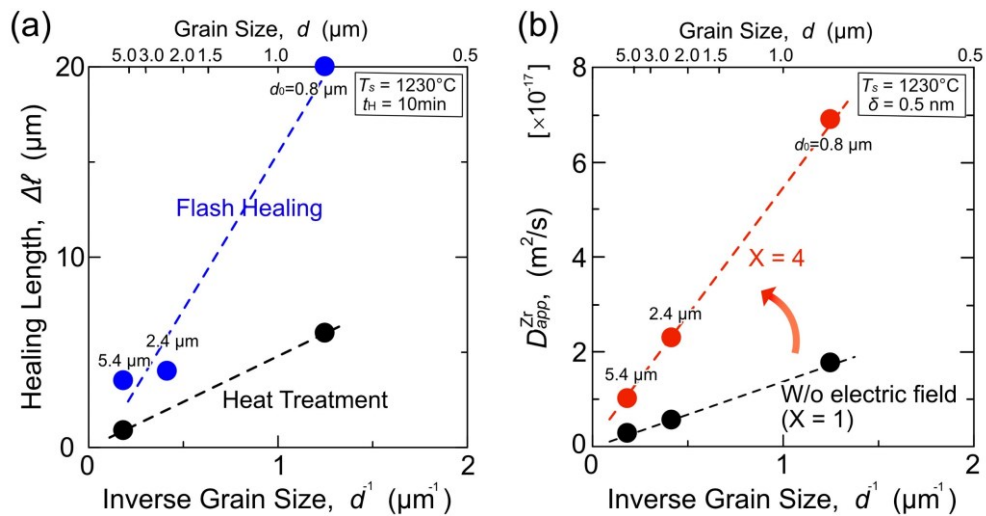


Figure 4.11 (b) Plots of the healing length (Δl_{ave}) versus inverse initial grain size (d_0^{-1}) for DC flash-healed sample (blue symbols), and heat-treated sample (black symbols) at the sample temperature (T_s) of 1230°C . (b) Effective diffusion coefficients (D_{app}^{Zr}) of Zr cation plotted as a function of the initial grain size.

4.5 結言

本研究では、直流電場下でのフラッシュ現象を用いて 8Y-CSZ 多結晶体の微小き裂修復に及ぼす初期粒径の依存性を調査した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 直流フラッシュ現象をき裂修復に適用することで、8Y-CSZ 多結晶中の微小き裂の完全な修復に成功した。同じ試料温度にも関わらず、熱処理よりもフラッシュ処理の方がき裂修復に対して効果的であったことから、き裂修復の促進はフラッシュ現象独自の拡散促進効果が寄与している。
- (2) き裂修復挙動は、初期き裂長さと初期粒径の両方に強く依存した。直流電場下でのフラッシュ修復挙動は、初期き裂長さが長く、初期粒径が小さいほどき裂は顕著に修復された。
- (3) き裂の導入による新たな表面の形成に伴い蓄積された表面エネルギーがき裂修復の駆動力として働く。その結果、高い試験力によって形成された長いき裂の方が、小さな荷重によって形成された短いき裂よりも修復長さは長くなった。
- (4) き裂修復は、カチオン拡散によって律速されるき裂表面の接合によって起こる。粒径に依存した修復挙動は、粒界がフラッシュ修復処理に重要な役割を果たしていることを意味する。このフラッシュ修復挙動で見られた粒径依存性は、粒界体積の変化つまり粒界という拡散パスの増減によって説明された。

第5章 フラッシュ現象を用いた正方晶ジルコニアの低温高速接合

5.1 緒言

3Y-TZP は、高強度かつ優れた破壊靱性などの機械的特性を持つため、構造用材料として実用化されている[302–304]。他の多くのセラミックスと同様に、3Y-TZP 材料は主に焼結プロセスによって製造されるため、製品の外形寸法や形状に制限がある。そこで 3Y-TZP セラミックスでは接合手法を用いることで、大型かつ複雑形状を有する部品製造を実現してきた[305,306]。一般的にセラミック部材では、ろう付け[306–312]または超塑性・拡散接合が実施されてきている[313–319]。ろう付けの例として、Ag-Cu-Ti 合金を用いることで 850°C にて 3Y-TZP 同士の接合が達成された[306]。しかしながら、ろう付けされた 3Y-TZP 部品の曲げ強度はわずか 180 MPa であり、一般的な 3Y-TZP セラミックスの曲げ強度(約 1 GPa) [320–323]よりも大幅に低い。その一方で、超塑性・拡散接合は微細粒を有するセラミックスに適用可能であり、中間層が形成されない直接接合によって接合部の強度低下を抑制することができる。ただし、拡散クリープや粒界すべりによる高温塑性流動に必要な拡散流束を十分に得るためには、焼結と同程度の高温・長時間が必要である。例えば、平均粒径 0.3 μm の 3Y-TZP 緻密体では、圧縮応力 15 MPa のもと、炉内温度 1400°C にて 2 時間の保持で超塑性・拡散接合が実現した[313]。

近年、Xia らによってフラッシュ接合と呼ばれる新しい手法が報告された。この手法では、接合プロセスにフラッシュ現象を応用することで、高温塑性流動を促進し比較的低温・短時間での接合が実現された[135,136]。この Xia らの研究によると、炉内温度 800°C、電流密度 100 mA/mm² の条件下で直流電場を 18 秒間印加することにより、3Y-TZP 緻密体同士の接合に成功している。しかしながら、直流フラッシュ接合した 3Y-TZP の曲げ強度は 600 MPa と報告されており、依然として 3Y-TZP セラミックスの曲げ強度(約 1 GPa)よりも大幅に低い値を示した[135,136,320–323]。この原因について Xia らは、フラッシュ現象の長時間保持により接合界面近傍に高濃度の酸素欠陥が導入された結果、3Y-TZP 中にサブミクロンサイズのボイドが形成し、そのボイドが直流フラッシュ接合試料の強度劣化を引き起こしたと結論づけた[135]。

そこで我々は、フラッシュ接合に交流電場を用いることで、極性の周期的変化により局所的な酸素欠陥の蓄積を回避し、接合体の強度低下が抑制できると考えた[47,94,125,126]。したがって本研究では、3Y-TZP 緻密体に交流フラッシュ接合実験を行い、1 GPa に近い曲げ強度を有するほぼ完全に接合した 3Y-TZP 緻密体を得るための必要条件を明らかにした。また、交流フラッシュ接合試料について TEM による組織観察および 3 点曲げ試験を行い、その接合界面の特性を調べた[102]。

5.2 実験方法

試料作製

本研究で使用したのは市販の 3 mol%Y₂O₃ 安定化正方晶 ZrO₂ 粉末(TZ-3Y; 東ソー、日本)である。原料粉末の圧粉体を 10 MPa で 1 軸加圧成形したのち、392 MPa の冷間静水圧プレス (CL10-55-40; 日機装、日本)で圧粉体を作製した。この圧粉体を常圧焼結により 1400°C で 2 時間焼結した。得られた 3Y-TZP 焼結体の相対密度をアルキメデス法により計測したところ、理論密度[324]の 98%であった。高密度化された焼結体を、半径 3 mm、高さ 6 mm の円柱状試験片に加工した。接合試験では円柱状 3Y-TZP 緻密体の上下面を 1.0 μm のダイヤモンドスラリーで鏡面研磨した試験片を用いた。また、接合試験中の応力集中を避けるため、接触面の端部にわずかな面取りを施した。円柱状試料の接触面における表面粗さを、レーザー顕微鏡(VK-X3000; キーエンス、日本)を用いて測定したところ最大高さは 0.7 μm であった。

接合実験

Figure 5.1 に模式的に示したように、電気炉を取り付けたインストロン型機械試験機(AG-X 50kN; 島津製作所、日本)を用いて交流フラッシュ接合試験を実施した。円柱状の 3Y-TZP 緻密体 2 つを互いに鏡面が接するように重ね合わせ、その試験片の側面に 2 本の白金線を巻き付けた。大気中にて炉内温度を 10°C /min の一定加熱速度で 1000°C まで上昇したのち、上下の SiC 治具によって試験片へ 20 MPa の圧縮応力を加えた。その後、2 本の白金線を介して高圧電源(POP200-1.75; 松定プレジジョン、日本)から試験片へ最大強度 50 V/cm、周波数 1 Hz の交流矩形波を印加した。制限電流値は、15~60 mA/mm² の範囲で一定の値に高圧電源側にて設定された。電場印加後 1 秒以内にフラッシュ現象が発生し、試料内の電流が制限値に達すると、電源が電圧制御から電流制御に自動的に切り替わり、その後は事前に設定された制限電流値に維持された。またフラッシュ現象中、電圧と電流の波形は正常に矩形波として維持されていることが確認された。フラッシュ接合試験中、試験片の表面温度は電気炉の観察窓から放射温度計(IR-CAS; チノー、日本)を用いて測定された。電場印加から 10~3600 秒の保持時間の後、接合試料は高圧電源と電気炉の電源を落とすことで室温まで炉冷した。

接合に及ぼす試料温度の影響を調べるために、炉内温度 1160°C、保持時間 7200 秒、圧縮応力 20 MPa で電場を印加しない接合試験を行った。ここで炉内温度 1160°C と設定したのは、後述するように 60 mA/mm² の交流フラッシュ接合実験における最高試料温度 1160°C であったことから、その温度と同じ炉内温度にて無電場下での接合試験を行い、温度効果を除外した上での拡散促進効果を評価するためである。

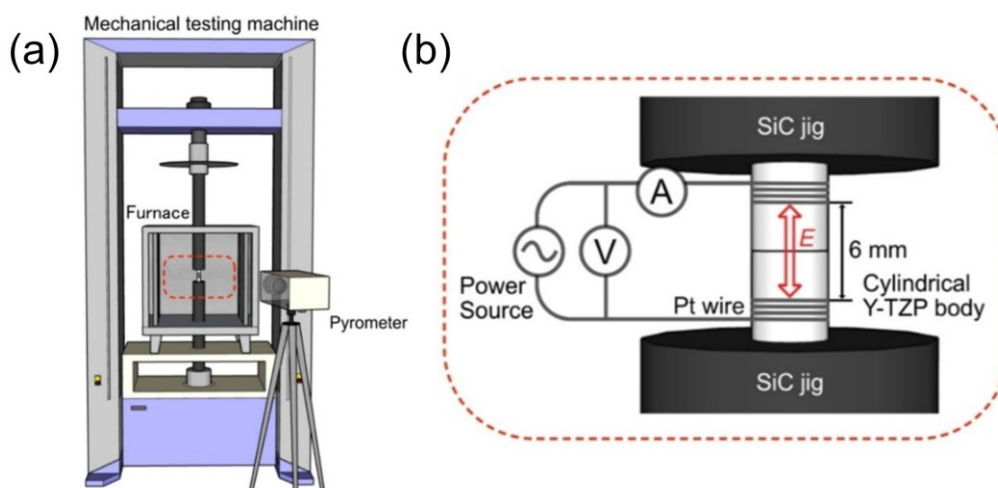


Figure 5.1 (a) Schematic of the apparatus for the flash joining experiments. (b) Details of the connection between the specimen and electric power supply. The red arrow in the figure indicates the direction of the applied AC electric field.

3 点曲げ試験

交流フラッシュ接合した試験片の破壊強度は、SiC 治具を用いてスパン長 16 mm、クロスヘッド速度 0.5 mm/min の条件にて室温での 3 点曲げ試験により測定した。曲げ試験は、電流密度 30 mA/mm² にて 380 秒および電流密度 60 mA/mm² にて 80 秒保持して得られた 2 条件の交流フラッシュ接合試験片を対象に実施した。フラッシュ接合した試験片は、3×4×40 mm³ の直方体へと加工し、両端面を除く 4 面に鏡面研磨を施した。また、フラッシュ接合試料との破壊強度を比較するために、同じ寸法の緻密な 3Y-TZP 試験片を作成し、同様の方法で 3 点曲げ試験を実施した。3 点曲げ試験は、上記 3 種類の試料にてそれぞれ 9 本ずつ実施された。

組織観察

接合試料の微細構造は、走査型電子顕微鏡(SEM, SU-8000; 日立ハイテク、日本)を用いて評価した。フラッシュ接合試料は、印加電場方向に対して平行な中心断面で切断し、その断面を 0.5 μm のダイヤモンド砥粒を含むスラリーを用いて鏡面研磨した後、1300°C で 30 分間の熱エッチングを施した。試料の平均粒径は、SEM 画像中の 300 個以上の結晶粒を対象に得られた、1 つの結晶粒当たりの平均線分長さに対して $\pi/2$ 倍することで求めた[325]。透過型電子顕微鏡(TEM, ARM-200FC; 日本電子、日本)を用いて、60 mA/mm²、80 秒の条件で交流フラッシュ接合した試料の接合界面近傍の微細組織を観察した。TEM 観察では、集束イオンビーム(FIB, Ethos NX5000; 日立ハイテク、日本)を用いて接合面近傍からピックアップした試料に対して、Ar イオンビーム(PIPS; Gatan, USA)を用いて更なる薄片化処理を行った試料で実施した。

5.3 結果

5.3.1 通電挙動

Figure 5.2 に、交流フラッシュ接合試験での時間に対する電場強度、電流値、電力密度および試料温度の変化を示す。Figures 5.2(a)-(c)はそれぞれの 1 周期における電場強度、電流値、電力密度の最大値をプロットしたものである。炉内温度 1000°C にて、すべての実験条件においてフラッシュ現象の発生が確認された。交流電場の印加した直後に、電流密度は制限値まで急激に上昇し、制限電流密度を維持するために電場強度は自動的に低下した。Figure 5.2(c)に示すように、電力密度の値も同様にフラッシュ現象の発生時に急増した。例えば 60 mA/mm² の条件では、フラッシュ発生時に最大電力密度が 1080 mW/mm³ に到達したが、20 秒後には 310 mW/mm³ まで低下したのち、その後は安定した挙動を示した。Figure 5.2(d)に示すように、60 mA/mm² の条件において試料温度は最高で 1160°C に到達し、その後は 10 秒程度をかけて 1140°C まで低下した。

Table 5.1 に接合実験における電流密度及び保持時間の組み合わせと、その接合条件における接合結果をまとめた。60 mA/mm² の条件では、フラッシュ現象の発生後に 80 秒間保持することで 3Y-TZP 試験片の接合に成功した。比較的低い電流密度である 30 mA/mm² と 40 mA/mm² の条件では、ほぼ完全な接合のためには、それぞれ 380 秒と 240 秒と比較的長い保持時間が必要であった。最も低い電流条件である電流密度 15 mA/mm² や 20 mA/mm² の条件では、長時間の交流フラッシュ接合を行なっても部分的な接合にとどまった(ここでは部分的な接合を、3Y-TZP 試験片が一旦は見かけ上接合したが、接合後の組織観察工程で剥離した状態と定義した)。

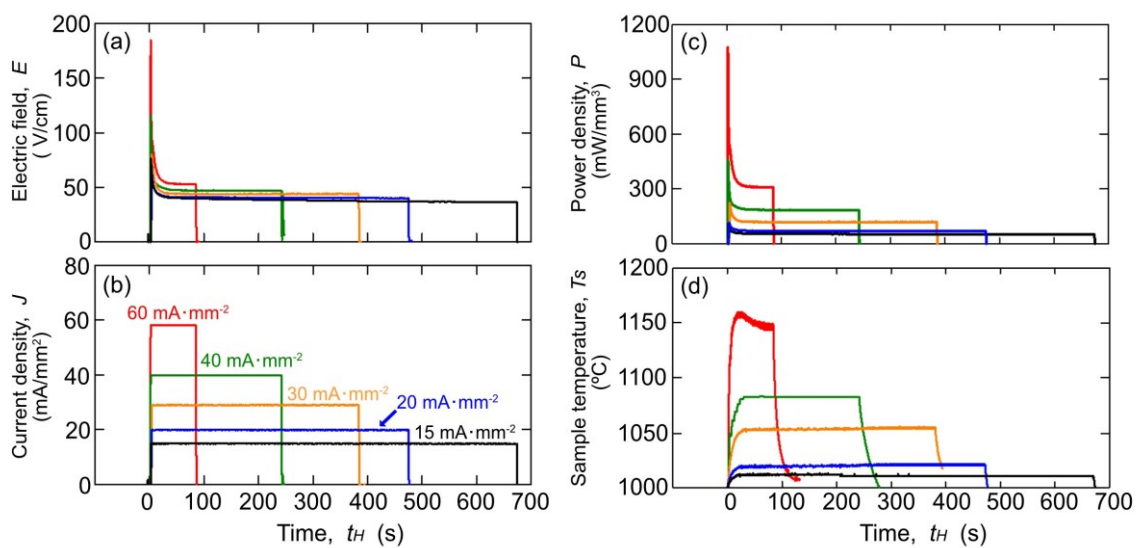


Figure 5.2 (a) Applied field strength (E ; V/cm), (b) current density (J ; mA/mm²), (c) power density (P ; mW/mm³) and (d) specimen temperature (T_s ; °C) curves as functions of time under different current conditions.

Table 5.1 Current density(J), holding time(t_H) and outcomes of the 3Y-TZP joining experiments under an AC field at a furnace temperature of 1000°C. “Imperfect joined” refers to the condition that Y-TZP specimens were once apparently joined but were detached during the post-joining processing for microstructure observations.

Specimen number	Current density, J (mA·mm ⁻²)	Holding time, t_H (s)	Outcomes of joining experiments
#1	- (without field)	7200	Not joined
#2	15	660	Not joined
#3	15	1200	Not joined
#4	15	3600	Imperfect joined
#5	20	300	Imperfect joined
#6	20	360	Imperfect joined
#7	20	2400	Imperfect joined
#8	30	10	Not joined
#9	30	30	Not joined
#10	30	100	Imperfect joined
#11	30	210	Imperfect joined
#12	30	380	Joined
#13	30	600	Joined
#14	30	1000	Joined
#15	40	40	Not joined
#16	40	80	Imperfect joined
#17	40	240	Joined
#18	60	10	Not joined
#19	60	50	Imperfect joined
#20	60	80	Joined
#21	60	100	Joined
#22	60	140	Joined
#23	60	200	Joined
#24	60	500	Joined

5.3.2 微細組織

Figure 5.3(a)に 30 mA/mm² で 380 秒間接合した試料の中央断面の画像を示す。試料断面の外観像では、30 mA/mm² で接合した試料の接合界面を認識することはできなかったが、接合界面の位置は接触面の面取りされた位置から識別された。Figure 5.3(b)の SEM 像は 30 mA/mm² で 380 秒間接合した試料中央断面の接合界面付近を拡大して示したものである。その結果、30 mA/mm² の条件で交流フラッシュ接合した試料では、接合界面がわずかに認識できるものの、ボイドのないほぼ完全な接合界面が得られていることが確認された。Figure 5.3(c) に、60 mA/mm² で 80 秒間接合した試料の接合界面付近の SEM 像を示す。接合体端面から走査していくことで2つの三角で示された位置に接合面があると分かるが、SEM 像を見た限りでは、接合界面はほとんど認識することができない。よって、60 mA/mm² で 80 秒間の条件で 3Y-TZP 試験片同士がほぼ完全に接合することが確認された。交流フラッシュ接合では、接触面の表面粗さを考慮すると 1.4 μm の空隙が存在し、その空隙を埋めるのに十分な物質輸送が起こる必要がある。もしも拡散接合によって接合されていた場合、1.4 μm に相当する粒成長が発生しているはずである。そこで、フラッシュ接合前後での平均粒径の比較のために、Figure 5.3(d)に

焼結ままの 3Y-TZP 緻密体の SEM 像を示す。30 mA/mm² にて 380 秒および 60 mA/mm² にて 80 秒の条件でそれぞれ接合した試料の接合界面近傍の平均粒径は、0.42 μm 程度であった。その一方で、焼結ままの 3Y-TZP 緻密体の平均粒径は 0.38 μm であった。よって、交流フラッシュ接合試料ではわずかな粒成長が確認されたものの、1.4 μm の空隙を埋めるには不十分である。

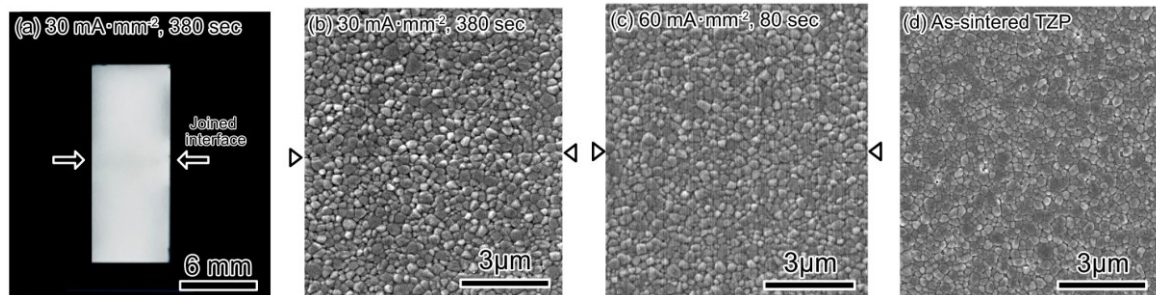


Figure 5.3 (a) Image of the central cross-section parallel to the electric field in the AC-flash joining specimen at a current density of 30 mA·mm⁻² for 380 s. (b)–(d) Scanning electron microscopy images at the center of the longitudinal sections of the specimen AC-flash-joined at (b) 30 mA·mm⁻² for 380 s and (c) 60 mA·mm⁻² for 80 s, and (d) the as-sintered Y-TZP specimen. Triangles indicate the joined interfaces in the images.

Figure 5.4 に、60 mA/mm² で 80 秒間の条件で交流フラッシュ接合した試料断面中央部の接合界面付近の TEM 明視野像である。接合界面付近の微細組織は等軸結晶粒で構成されており、粒成長や転位活動は観察されなかった。接合界面には直径 100 nm 以下のボイドが観察されたものの、TEM 像でからも接合界面がほとんど認識できないほど完璧に接合されていることが確認された。

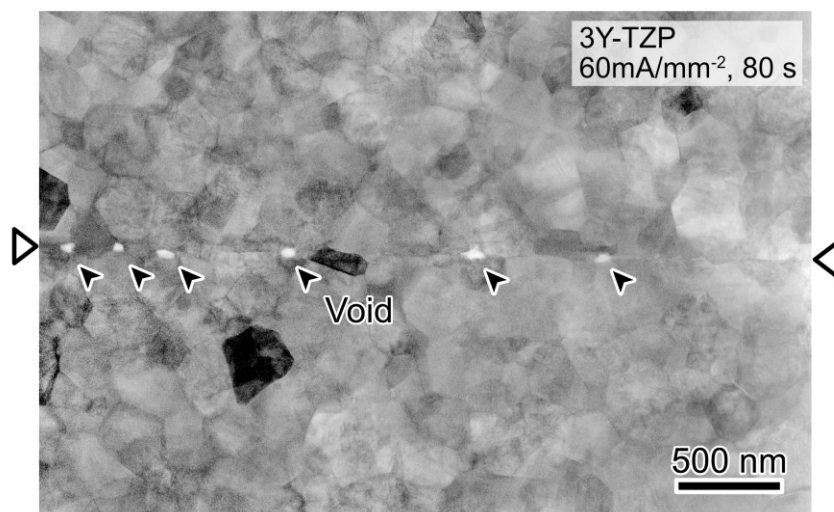


Figure 5.4 Bright-field TEM image in the center of the longitudinal section across the joined interface of the AC-flash joined specimen at a current density of 60 mA·mm⁻² and the holding time of 80 s. Triangles indicate the joined interfaces in the images.

5.3.3 接合体の破壊強度

Figure 5.5(a)に、焼結ままの 3Y-TZP 緻密体と、 30 mA/mm^2 にて 380 秒および 60 mA/mm^2 にて 80 秒の交流フラッシュ接合試料の破壊強度を示す。焼結ままの 3Y-TZP 緻密体の破壊強度は 958 MPa であり、従来の 3Y-TZP 材料で報告されている典型的な値と同様であった[320–323]。一方、 30 mA/mm^2 と 60 mA/mm^2 の条件にて交流フラッシュ接合した試料の破壊強度は、それぞれ 766 MPa と 881 MPa であった。特に 60 mA/mm^2 の条件にて交流フラッシュ接合した試料は、微小なボイドのみが界面に存在するのみでほぼ完全な自己接合が達成され、その破壊強度は焼結ままの 3Y-TZP 体の破壊強度の 92%を示した。Figure 5.5(b)に 30 mA/mm^2 で接合した試料の破壊後の外観像を示す。破壊は接合界面を起点として、すなわち曲げ試料の中央部で発生したが、き裂は接合界面から離れて進展した。この結果は、 30 mA/mm^2 で接合した試料の接合強度が母材に匹敵するほど高い強度を有していることを示している。つまり交流フラッシュ接合により、焼結体と同等の機械的強度を有する 3Y-TZP 接合体を得ることができたことを意味している。

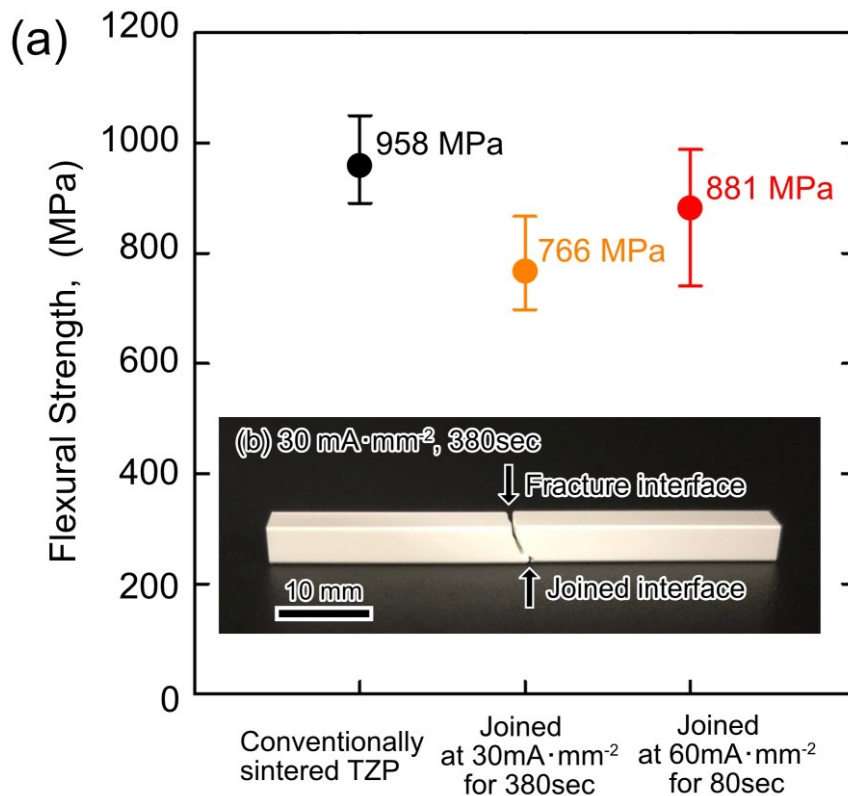


Figure 5.5 (a) Flexural strength of the 3Y-TZP densified body and the AC-flash joined specimens at 30 mA/mm^2 for 380 s and at 60 mA/mm^2 for 80 s. (b) Image of the AC-flash joining specimen at a current density of 30 mA/mm^2 for 380 s after fracture by the three-point flexural test.

5.3.4 接合条件の探索

炉内温度 1000°C にて、検討した全ての条件下でフラッシュ現象が発生したものの、接合試験は必ずしも全ての条件では成功しなかった。3Y-TZP 試験片の接合には、電流密度と投入エネルギー密度の両方があるしきい値条件を満たすことが重要な要素であった。

Figure 5.6 は、電流密度と入力エネルギー密度(Eq. (5.1)で定義)に対する接合試験の結果をマッピングしたものである。フラッシュ現象中の投入エネルギー密度 W [J/mm³]は、電力密度を保持時間に対して積分した総電力密度として定義した。

$$W = \int P dt. \quad (5.1)$$

Figure 5.6 おいて、×は未接合、△は不完全接合、○は接合に成功した試験条件を示す。●は、Figure 5.3(b),(c)に示した 30 mA/mm²-380 秒、60 mA/mm²-80 秒の条件をそれぞれ示している。30 mA/mm² 以上の比較的高い電流密度の条件では、投入エネルギー密度が 24 J/mm³ 以上になると 3Y-TZP 試験片同士の接合に成功した。比較的低い電流密度の 15 mA/mm² や 20 mA/mm² では、投入エネルギー密度が 24 J/mm³ よりはるかに大きい場合であっても接合することはなかった。この結果は、1 GPa 近い破壊強度を有するほぼ完全に接合した試料を作成するには、しきい値以上の投入エネルギー密度と電流密度の両方を印加する必要があることを示している。

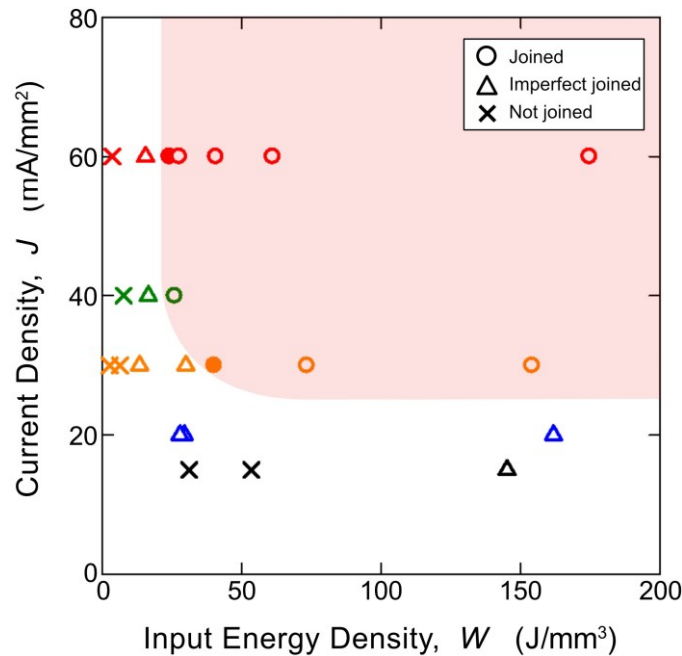


Figure 5.6 Mapping of the outcomes of the joining experiments against the current density (J ; mA/mm²) and input energy density (W ; J/mm³) of the joining experiments. Crosses indicate unjoined specimens, triangles indicate imperfectly joined specimens, and open circles indicate successfully joined specimens. Filled circles represent the conditions of 30 mA·mm⁻² for 380 s and 60 mA·mm⁻² for 80 s.

5.4 考察

5.4.1 フラッシュ現象下における接合メカニズム

試料温度 1160°C、圧縮応力 20 MPa の条件下では、3Y-TZP 試験片においてクリープ変形が起こるはずである。3Y-TZP 緻密体のクリープ変形のメカニズムとしては、拡散クリープ、転位クリープ、粒界すべりが考えられる[326]。Figure 5.3(c)および Figure 5.4 に示したように、交流フラッシュ接合した試料の微細組織は等軸粒からなり、接合界面付近でも顕著な粒成長や転位の活動は確認されなかった。これらの結果は、交流フラッシュ接合試験中のクリープ変形において粒界すべりが支配的なメカニズムであったことを示す有力な証拠である。したがって、交流フラッシュ接合はフラッシュ現象の発生によって促進された粒界すべりによって達成されたと結論づけられる。

細粒からなる 3Y-TZP では、電場を印加しない場合であっても高温・低ひずみ速度で粒界すべりが発生する[313–317,319,326–330]。既往の文献によると、平均粒径 0.3 μm の 3Y-TZP では、炉内温度 1150°C、引張応力 20 MPa の条件でひずみ速度 $4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ の塑性変形が生じた[326]。このような条件下での塑性変形は、Zr カチオンの粒界拡散を律速過程とする粒界すべりが主なメカニズムであることが知られている[314,315,318,319,327–330]。60 mA/mm² にて 80 秒間の交流フラッシュ接合では、試料温度は 1160°C、印加した圧縮応力は 20 MPa であったため、この条件下では粒界すべりにより 3.2×10^{-6} のひずみを生じるはずである。このひずみは、今回の試験片においてはおよそ 19 nm の塑性変形に相当する。この変形量は、3Y-TZP 試験片同士の初期接触面における空隙を埋めるには極めて小さいものであった。これらの結果から、交流フラッシュ現象は接合試験中の粒界すべりを劇的に促進しており、その促進効果はジュール加熱による温度効果だけでは説明できないといえる。

先述したように、3Y-TZP の高温塑性流動の現象論的解析から、塑性変形の律速過程は Zr カチオンの拡散であることが報告されている[326–330]。これは、ZrO₂ 中の酸素アニオンの拡散が Zr カチオンの拡散よりもはるかに速いことに加え、高温塑性流動に要する活性化エネルギーが Zr カチオンの粒界拡散の活性化エネルギーとほぼ同等の値を示すためである[326–330]。3Y-TZP のフラッシュ焼結に関する文献では、律速過程である Zr カチオンの拡散がフラッシュ現象中に促進されることが明らかになっている[254]。これまでの研究においても、フラッシュ現象が 3Y-TZP の粒界すべりを促進することを示唆するような結果が数多く報告されている[98–100,134–136,139,141,254]。これらのことから、Zr カチオンの拡散を律速過程とする粒界すべりがフラッシュ現象によって加速されたことが、本研究における低温・短時間でのほぼ完全な接合の要因だと結論付けられた。

5.4.2 フラッシュ接合に必要な通電条件

Figure 5.6 に示すように、しきい値以上の電流密度と投入エネルギー密度を印加すると、3Y-TZP 試験片同士は完全に接合した。このことから、電流密度と投入エネルギーのしきい値は、粒界すべりを開始するために十分な拡散フラックスを得られていることを示す重要な指標であると考えられる。

フラッシュ焼結実験では、フラッシュ現象下での原子拡散の促進が電流密度と密接に関係していることが報告されている[26,62,133]。3Y-TZP のフラッシュ焼結では、電流密度が高くなるにつれて、焼結緻密化と粒成長が促進された[26]。炉内温度 900°C でのフラッシュ焼結により、3Y-TZP 多結晶体の最終密度は 20 mA/mm² および 40 mA/mm² の条件で、それぞれ 76% および 93% に到達した。ただし電流密度 20 mA/mm² では、600 秒間の比較的長時間の保持を行っても 3Y-TZP の相対密度は 70% 程度にとどまった。この結果は、フラッシュ焼結において十分な原子拡散を得るためには、しきい値以上の電流密度が必要であることを示している。また、第 3 章のフラッシュ現象下における粒成長挙動の解析結果からも、電流・電力密度に依存して拡散促進効果が増減していることは間違いない。したがって。本研究において 20 mA/mm² 以下の条件で 3Y-TZP 試験片が接合しなかった原因は、フラッシュ現象独自の拡散促進効果が顕著に現れる電流密度のしきい値を超えておらず、粒界すべりが起こるために十分な拡散フラックスが得られていなかったからである。

一方で、30 mA/mm² 以上の電流を流すと、原子拡散が十分に促進され 3Y-TZP 試験片はほぼ完全に接合した。20-30 mA/mm² という電流密度の範囲においてしきい値を持つという物理的意義はまだ明らかではない。しかし、フラッシュ現象下の 3Y-TZP における電気伝導度の電流密度依存性を評価した先行研究では、電流密度の増加に伴い荷電酸素欠陥濃度($V_O^{\bullet}$)が増加することが報告されている[38]。特に、20 mA/mm² から $V_O^{\bullet}$ 濃度は顕著に上昇し、およそ 60 mA/mm² で最大になる。この電流(電力)密度のしきい値は、電氣的還元により試料組織中へ導入される酸素欠陥濃度を決定している可能性があり、本章および第 2 章の結果を踏まえると、このしきい値を満たすことで Zr カチオンの粒界拡散性が顕著に促進されることが予想される。また既往の報告では投入エネルギー密度がフラッシュ現象の高密度化を決定づける要因であることが示唆されており、焼結体の相対密度は投入エネルギー密度の増加とともに増加することが報告されている[240]。Figure 5.6 に示したように、交流フラッシュ接合中に 24 J/mm³ という一定のエネルギー密度を試料へ投入することで 3Y-TZP のほぼ完全な接合が達成されたことは、投入エネルギー密度がプロセス全体の 3 次元的な拡散量を決定している可能性がある。これらのことから、3Y-TZP におけるフラッシュ接合により完全な接合体を得るには、しきい値を超える電流密度を印加することで粒界拡散を促進するとともに、十分な量のエネルギー密度を試料へ投入することで空隙を埋めるに十分な拡散量を得ることが重要である。

5.5 結言

本研究では、3Y-TZP 緻密体に対して交流電場を用いたフラッシュ接合試験を行い、3Y-TZP 緻密体のほぼ完全な接合のための必要な条件を決定した。結果の概要は以下の通りである。

- (1) 炉内温度 1000°C にて、電流密度 60 mA/mm² の条件でフラッシュ現象が発生後 80 秒間保持することにより、3Y-TZP 試験片同士の接合に成功した。60 mA/mm² で交流フラッシュ接合した試験片の曲げ強度は 881 MPa であった。また接合界面には微小なボイドのみが残されているのみであり、ほぼ完全な接合が実現された。その結果、焼結ままの 3Y-TZP 緻密体の破壊強度の 92%に相当する 3Y-TZP 接合体が得られた。
- (2) 交流フラッシュ接合試料の組織は等軸粒により構成され、接合界面付近においても顕著な粒成長や転位の活動は観察されなかった。
- (3) 接合中の試料温度や保持時間、組織観察の結果から、3Y-TZP 試験片同士のほぼ完全な接合は粒界すべりによって実現したことがわかった。またフラッシュ接合と同じ試料温度条件下において、従来の接合方法では 3Y-TZP 試験片を接合することはできなかった。したがって、交流フラッシュ接合は Zr カチオンの拡散によって律速される粒界すべりを劇的に促進したといえる。また、その拡散促進効果はジュール加熱による温度効果だけでは説明できない。
- (4) 30 mA/mm² 以上の電流密度と 24 J/mm³ 以上の投入エネルギー密度という 2 つの条件が満たされた場合に、ほぼ完全な接合が実現した。これらの実験事実から、粒界すべりを開始するのに十分な拡散フラックスを発生させるには、交流フラッシュ現象中にこれらのしきい値条件を満たす必要があると推察された。

第6章 イットリアにおける交流フラッシュ現象を用いた高速焼結

6.1 緒言

Y_2O_3 における従来の無加圧焼結では、一般に 1600°C 以上という高い焼結温度を必要[240]とするが、 300 V/cm を超える直流電場下ではフラッシュ焼結が起こることが報告されており、更に高電圧の 1000 V/cm の直流電場を印加した際には 985°C という従来よりも遥かに低い炉内温度での焼結が可能となる[62]。これまでに報告されてきたフラッシュ焼結に関する研究の多くは、制御が容易であることから直流電場が用いられてきた。しかし、直流電場下でのフラッシュ焼結により得られた焼結体の多くは、微細構造の不均一性[127,133]、アノード近傍での異常粒成長[172,220,221]、還元による黒色化[126,172,173]などの問題が発生している。近年、これらの問題の回避には、交流電場の利用が有効であることが報告されている[43,47,125,128–130]。例えば、3Y-TZP における交流フラッシュ焼結では、電極間の温度勾配を抑制し、粒径分布を均一にすることが報告されている[47,125]。交流電場下では周波数や波形などの制御パラメータが追加されるため、フラッシュ現象下においてこれらパラメータをどのように制御するかが重要になるが、未だ制御手法や波形情報、周波数条件について考察されていない。また、交流フラッシュ現象下における焼結挙動とその微細構造に対する、周波数や波形の影響について系統的な調査は行われておらず、拡散現象への依存性について興味もたれる。

そこで本研究では、 $0.05\text{--}1000\text{ Hz}$ の周波数条件における Y_2O_3 の交流フラッシュ焼結挙動を系統的に調査し、周波数とその焼結性と微細構造に及ぼす影響を調査した。その結果、 1000 Hz での交流フラッシュ焼結により、ほぼ完全に緻密化した Y_2O_3 緻密体の作製に成功した[94]。

6.2 実験方法

試料作製

本研究で使用したのは市販の Y_2O_3 粉末（BB 型，純度 $>99.9\%$ ；信越化学工業、日本）である。この粉末の一次粒子径は 20 nm 、Brunauer–Emmett–Teller(BET)法で測定された比表面積は $37.0\text{ m}^2/\text{g}$ であった[331]。この粉末を 10 MPa で一軸加圧成形し、初期相対密度 46% の dog-bone 型試料を作製した[62]。粉末成形体のゲージ部の寸法は、長さ $l=20\text{ mm}$ 、幅 $w=3.3\text{ mm}$ 、厚さ $t=1.1\text{ mm}$ であった。

フラッシュ焼結実験

フラッシュ焼結実験は、高圧電源を取り付けた管状炉で実施した[179]。dog-bone 型試料は、管状炉内に設置された2本の白金線から吊り下げられた。炉内温度は、試料近傍に設置された熱電対にて測定した。高電圧電源（POC1000-0.1, HAR-3P100; 松定プレジジョン, 日本）を用いて、正弦波に制御された電場強度 500 V/cm の交流電場または 350 V/cm の直流電場を試料に印加し、すぐさま大気雰囲気の中を 10°C/min の一定速度で昇温した。交流電場を用いた焼結実験では、正弦波の周波数を 0.05 Hz から 1 kHz の範囲で一定になるよう高圧電源側にて設定した。試料に流れる電流の制限値は交流電場の場合は 60 mA (17 mA/mm²) に設定した。直流電場の場合、実効値を考慮して電流値を 42 mA (12 mA/mm²) に設定した。炉内温度が臨界温度に達すると、すべての実験条件で電流の急激な増加、すなわちフラッシュ現象が発現した。電流が設定した制限値に達すると、電源は電圧制御から電流制御へ自動的に切り替えられた。フラッシュ現象の発生から 60 秒後に電源と電気炉の電源を落とした。

焼結挙動の解析

焼結過程における試料の収縮は、管状炉内の下方に設置された CCD カメラによって記録した。また、得られた線収縮ひずみ ε は、以下の Eq. (6.1) により評価した。

$$\varepsilon = \ln (l/l_0), \quad (6.1)$$

ここで、 l_0 は試料ゲージ部の初期長さ、 l はある時間における試料ゲージの長さである。体積ひずみは 3ε で与えられ、そのときの密度 ρ は以下の Eq. (6.2) に従って見積もられた。

$$\rho = \rho_0 e^{-3\varepsilon}, \quad (6.2)$$

ここで ρ_0 は粉末成形体の初期密度 (=0.46) である[26]。フラッシュ処理後の焼結体の密度はアルキメデス法を用いて測定した。得られた焼結体の相対密度は、Y₂O₃ の理論密度 (5.03 g/cm³) [332] に対する実密度の比として見積もった。フラッシュ現象中の表面試料温度は、放射温度計 (IR-CAS; チノー, 日本) を用いてサンプリング周期 300 Hz の条件で、測定を実施した。ただし、試料の収縮挙動の観測と試料温度の計測を同時に行うことが装置構成上の問題で困難であった。よって、同じ条件での交流フラッシュ焼結実験を再度実施して、フラッシュ焼結中の試料温度を計測した。

組織観察

焼結体の微細組織は、走査型電子顕微鏡 (SEM, SU-8000; 日立ハイテク, 日本) を用いて評価した。また SEM 観察では、フラッシュ焼結体を厚さ方向にゲージ断面の中心付近まで、0.5 μ m のダイヤモンド砥粒を含むスラリーを用いて鏡面研磨したのち、1300°C で 30 分間の熱エッチングを行った。SEM 像は、ゲージ中央部および両端の電極部から 1 mm 程度離れた位置でそれぞれ観察した。試料の平均粒径は、SEM 画像中の 300 個以上の結晶粒を対象に得られた、1 つの結晶粒当たりの平均線分長さに対して $\pi/2$ 倍することで求めた[325]。

6.3 結果

6.3.1 通電挙動

Figure 6.1 に、異なる周波数における交流フラッシュ焼結実験中の電場強度、電流密度、電力密度および相対密度を炉内温度に対してプロットした結果を示す。Figure 6.1(a)-(c)では、交流波形の各周期における最大値をプロットした。比較のため、350 V/cm の直流電場下におけるデータも Figure 6.1 に示す。各周波数において電流は臨界温度で急激に上昇し、制限に設定された 17 mA/mm² に到達した。電場はフラッシュ現象の発生に伴い低下し、電流値を維持するよう制御された。焼結過程における相対密度は、フラッシュ現象の発現に伴って急峻に増加した(Figure 6.1(d))。直流電場下では、炉内温度 1235°C にてフラッシュ焼結の開始が確認された。一方、交流電場下では、周波数に依存してフラッシュ焼結の開始温度が変化した。例えば、周波数 0.05 Hz の条件では炉内温度 1300°C と直流電場下よりも高い温度でフラッシュ現象が開始したが、周波数が 5 Hz の条件では、開始温度は 1230°C まで低下した。その後、1 kHz ではフラッシュ焼結の開始温度は 1300°C まで再び上昇した。

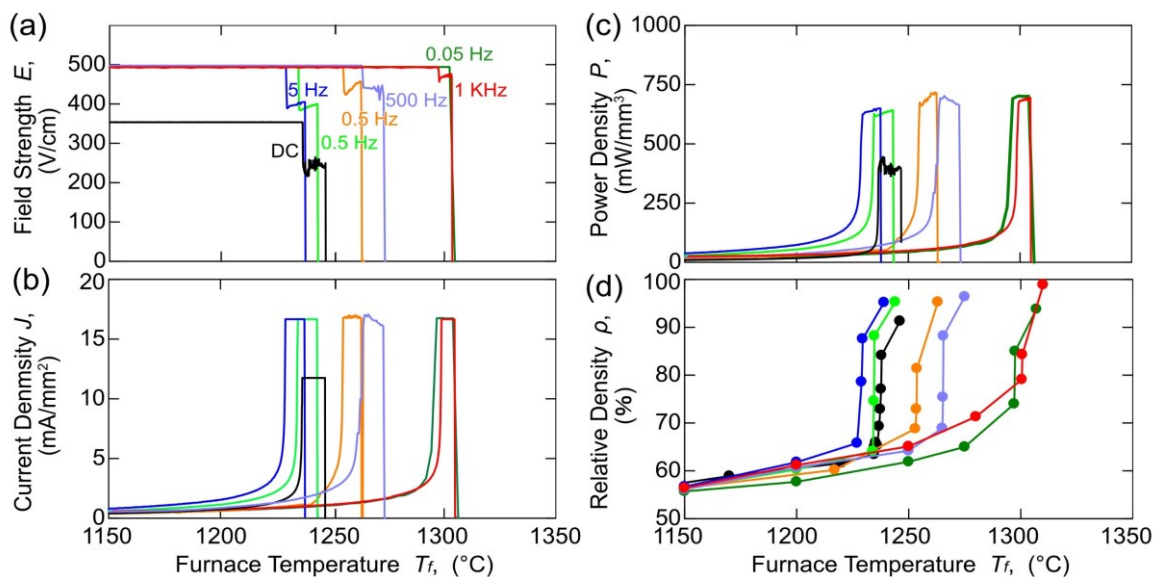


Figure 6.1 (a) Electric field (E ; V/cm), (b) current density (J ; mA/mm²), (c) Power density (P ; mW/mm³) and (d) relative density (ρ ; %) curves as functions of the furnace temperature at different frequencies ranging from 0.05 Hz to 1 kHz. The DC data obtained during flash sintering at 350 V·cm⁻¹ are shown by black lines for comparison. In each case, the furnace temperature was increased at a constant heating rate of 10 °C/min.

6.3.2 相対密度と微細組織

Figure 6.2(a)に、印加周波数に対するフラッシュ焼結体の相対密度を示す。直流フラッシュ焼結体の最終密度は 92%であったのに対し、交流フラッシュ焼結では得られた全ての焼結

体において、それよりも高い最終密度を有していた。また、交流フラッシュ焼結体の最終密度は周波数に依存し、周波数が高いほど相対密度は高くなる傾向にあった。特に、1 kHz の条件で得られた焼結体の最終密度は理論密度の 99% に到達した。実際に Figure 6.4(b) に示すように、1 kHz で焼結した試料はわずかな透光性を示した。この透光性は、ほぼ完全に緻密化した組織が得られた結果であると考えられる。

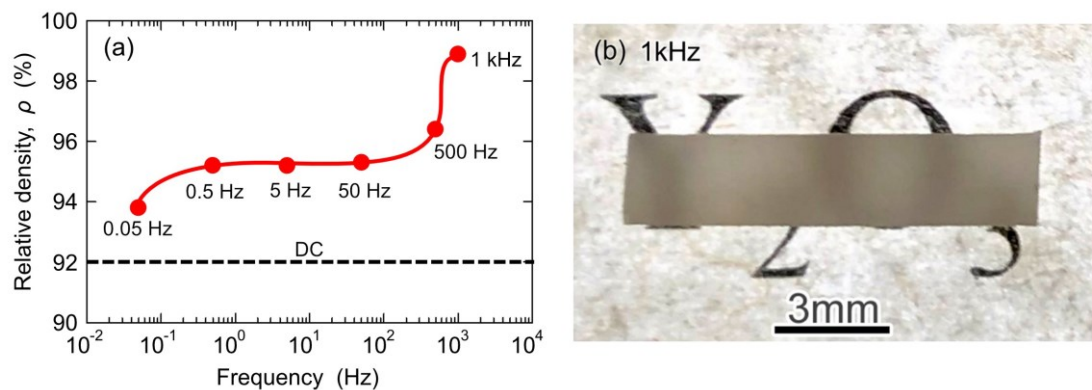


Figure 6.2 (a) Final relative densities of the Y_2O_3 specimens as a function of frequency and (b) a photograph of the Y_2O_3 body flash sintered at 1 kHz. The photograph was taken by illuminating the specimen from the back, showing the translucence of the sintered body.

Figure 6.3(a)-(f) は、異なる周波数により得られた焼結体ゲージ部中央の SEM 像である。いずれの場合においても、試料組織は等軸な結晶粒から構成されていた。Figure 6.3(f) に示すように、1 kHz で焼結した Y_2O_3 焼結体では、残留ポアが効果的に排除されていることがわかる。また、0.05-5 Hz の範囲では焼結体の平均粒径はほぼ同程度の $0.7 \mu\text{m}$ であった。一方、周波数が 50 Hz 以上では粒径が周波数の増加に伴い増大していく傾向にあり、1 kHz では平均粒径が $1.6 \mu\text{m}$ 程度まで粒成長した。

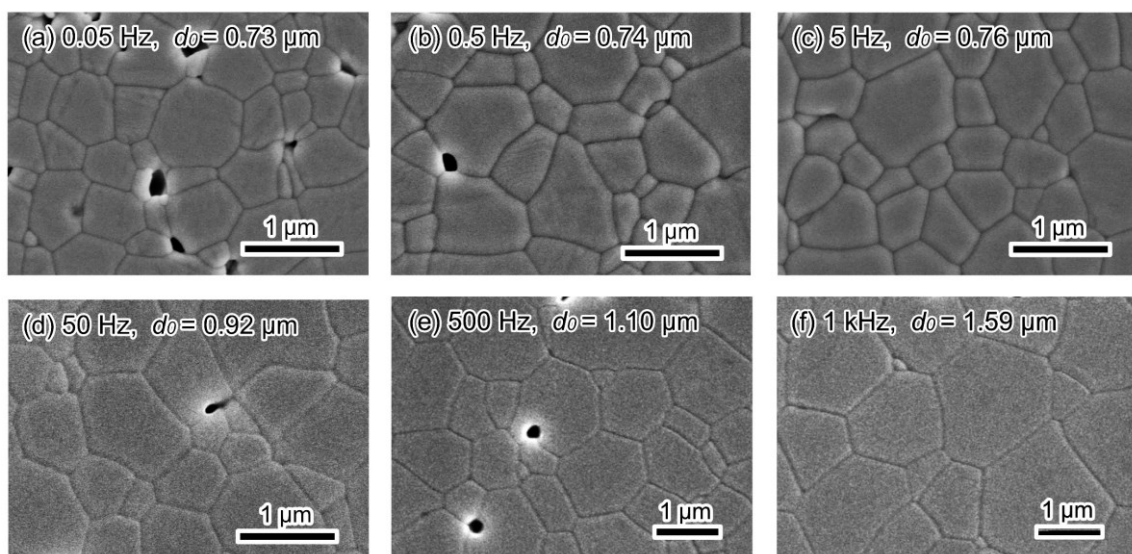


Figure 6.3 SEM images in the center of the gauge sections of the Y_2O_3 bodies flash sintered at (a) 0.05, (b) 0.5, (c) 5, (d) 50, (e) 500 Hz, and (f) 1 kHz.

6.3.3 試料温度の周期的変動

Figure 6.4(a)は、フラッシュ焼結実験中に放射温度計で測定した試料温度を示している。直流フラッシュ焼結では、炉内温度 1235°C でのフラッシュ現象の発生と同時に試料温度が急激に上昇し、試料温度は最高で 1490°C に達した。試料温度の急激な上昇は、交流フラッシュ焼結実験でもまた同様に観察された。特に印加周波数が 500 Hz と 1 kHz の条件では、試料温度は炉内温度から 300°C 以上も上昇し、それぞれ 1590°C および 1620°C に達した。この試料温度の急激な上昇は、 Y_2O_3 のフラッシュ焼結に関する過去の研究でも示されたように、急激な試料への電力投入に伴うジュール加熱に起因する[62–64]。

試料温度の経時変化を詳細に解析した結果、0.05 Hz と 0.5 Hz ではフラッシュ焼結実験中に試料温度が変動していたことがわかった。Figure 6.4(b)–(e)に周波数 0.05 Hz、0.5 Hz でのフラッシュ現象発生直前と直後の試料温度の経時変化を示す。Figure 6.4(b)および(c)に示すように、0.05 Hz と 0.5 Hz では印加電場の周期に伴って試料温度が変動していた。フラッシュ現象発生直前の試料温度は、最大で 0.05 Hz では 50°C、0.5 Hz では 25°C ほどの変動が見られた。フラッシュ現象が発生中には、この試料温度の変動幅はさらに大きく、0.05 Hz および 0.5 Hz においてフラッシュ現象発生時の試料温度の変動は最大でそれぞれ 250°C および 100°C であった(Figure 6.4(d)および(e))。一方で、5 Hz 以上の条件ではフラッシュ現象の前後どちらにおいても試料温度は安定していた。つまり、このような試料温度の周期的な変動は、比較的低周波数でのみ見られ、この試料温度の変動はフラッシュ焼結の開始挙動に影響を与えていた。

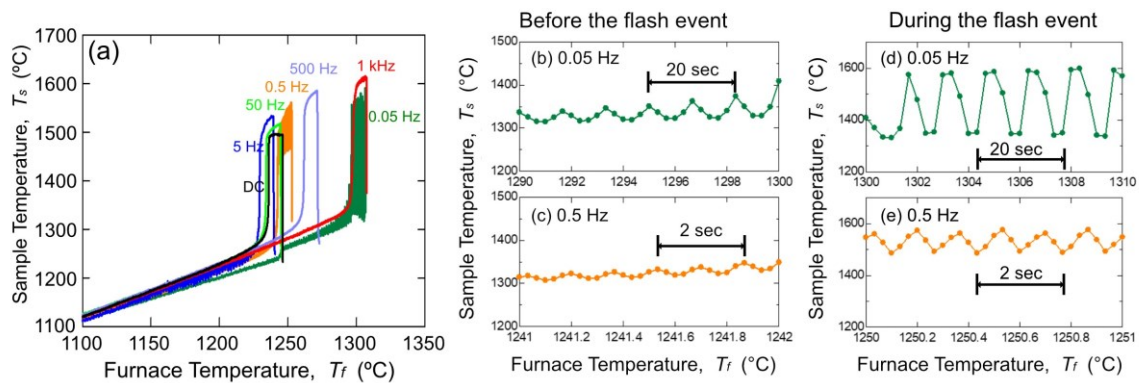


Figure 6.4 Specimen temperature as a function of furnace temperature during the flash event at different frequencies (a), just before ((b) and (c)) and after ((d) and (e)) the occurrence of the flash events at 0.05 Hz and 0.5 Hz.

6.4 考察

6.4.1 フラッシュ現象開始温度の周波数依存性

Figure 6.1 に示すように、フラッシュ現象の開始温度は印加電場の周波数に依存し、5 Hz で 1230°C と最も低い値を示した。後述するように開始温度は、各周波数における電気伝導度の温度依存性の見かけ上の変化に関係していた。

Figure 6.6 に、交流フラッシュ焼結実験において試料に投入された電力密度の経時変化を示す。ここで示された電力密度は各周期における電力密度の最大値を 1/2 倍した有効電力である。また、500 Hz と 1 kHz の周波数についてはサンプリングデータ量が多いため、800°C から 1200°C までの炉内温度 100°C ごとにおける有効電力をプロットした。いずれの条件においても、フラッシュ現象の発生直前での電力密度の急峻な増加が確認された。直流フラッシュ焼結では、電力密度は 10 mW/mm³ までは直線的に増加し、以降は直線性から逸脱した。交流フラッシュ焼結試料は、全ての周波数条件において電力密度が 10-20 mW/mm³ (Figure 6.6(a)の青色の帯の範囲)を超えると、直流フラッシュ焼結と同様の非線形性を示した。

炉内温度が 800°C–1100°C の場合、周波数が高くなるにつれて電力密度の温度依存性は低下する傾向にあった。Figure 6.6(b)に示すように、特に 1 kHz では炉内温度が 800°C から 1100°C に上昇しても、電力密度はわずかに増加しなかった。後述するように、この複雑な電力密度に対する周波数および温度依存性は、(1) 0.05-0.5 Hz の周波数における試料温度の周期的変動とそれに伴う投入電力の減少、および(2) 50 Hz 以上の周波数における印加電場と電流の位相差が関係していると考えられる。

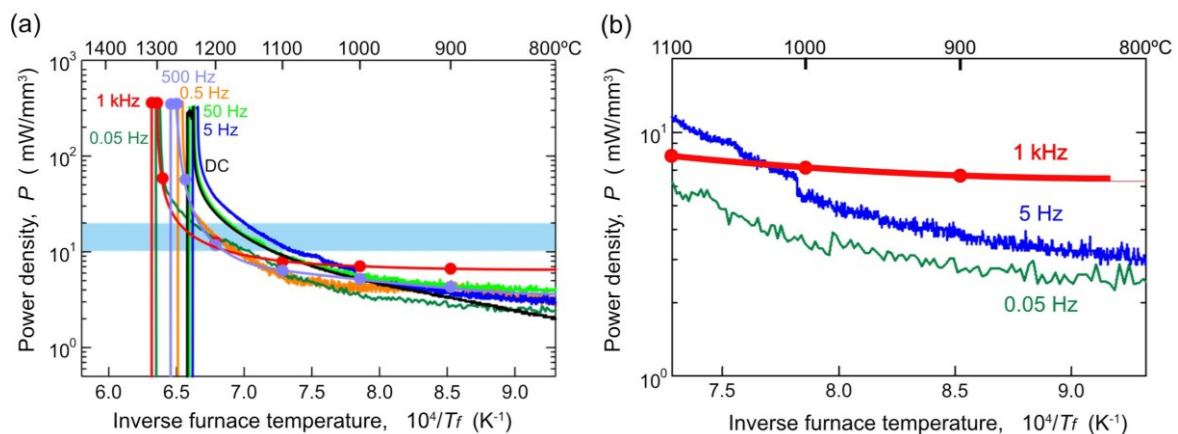


Figure 6.6 Power density dissipated during the sintering experiments as a function of furnace temperature (a) at different frequencies ranging from 0.05 Hz to 1 kHz, and (b) at 0.05 Hz, 5 Hz, and 1 kHz at furnace temperatures in a range of 800-1100 °C.

Figure 6.7(a)に、0.05Hzにおける電場と電流の周期的な変化を示す。 Y_2O_3 の電気伝導率は試料温度の上昇に伴って増加する[333,334]。炉内温度 800°C および 1000°C では、試料温度が比較的低いために試料に流れる電流値は小さい。対して、炉内温度が 1300°C と比較的高温の場合 (Figure 6.7(a3))、電流の最大値は電場のピークから 30 度遅れていることが確認された。この電場と電流の遅れの原因は、Figure 6.5 に示した試料温度の変動が影響していた。例えば 0.05 Hz では、交流電場下における極性の切替時に 1 周期でおよそ 4 秒間、試料への入力電力がゼロに近い状態をとる。この極性切り替えの間に熱放射が入力電力を上回った結果、試料温度が周期的に低下した。したがって、5 Hz と比較して 0.05 Hz の方がフラッシュ現象の開始温度が高い理由は、試料温度の上昇が周期的な電力密度の低下によって生じたと考えられる。

Figure 6.7(b)に、5 Hz における電場と電流の周期的な変化を示す。5 Hz では、電流と電場挙動が位相差なく同期していることが分かる。5 Hz においても、極性の切り替えによる投入電力の低下が生じるが、比較的低い電力が投入された時間は 1 周期当たりわずか 0.05 秒程度と見積もられたことから、結果として 0.05 Hz や 0.5 Hz で見られた試料温度の変動はほとんど生じなかった。

印加電場の周波数が 50 Hz を超えると、電場と電流の位相差が大きくなる傾向が確認された。一例として、Figure 6.7(c)に 1 kHz での印加電場と電流の経時変化を示す。Figure 6.7(c1)に示すように、炉内温度 800°C においては電場が電流よりおよそ 90 度遅れている。この位相差の存在は、 Y_2O_3 試料の静電容量の影響がこの周波数にて大きかったことを示している。炉内温度 1200°C では、位相差は 30 度まで減少し(Figure 6.7(c2))、1290°C では位相差はほとんど解消された(Figure 6.7(c3))。この結果は、 Y_2O_3 の静電容量が試料温度の上昇とともに減少していることを示唆している。実際、大気圧下での通常焼結により得られた Y_2O_3 緻密体のインピーダンス計測の結果から、静電容量は試料温度が上昇するにつれて減少する傾向にあった[62]。フラッシュ発生時(Figure 6.7(c3))には、位相差は無視できるほど小さく、電流密度は制限値に達したのち正弦波形の頂点はカットオフされた形状であった。この発生した位相差により、電場と電流の極性が別々のタイミングで切り替わるため、電力密度は 1 周期のうち異なるタイミングでゼロになった。この位相差に対応して投入電力が減少したことで、ジュール加熱による試料温度の上昇を遅らせたはずである。そのため、Figure 6.6 に示した電力密度の上昇が抑制され、1 kHz でのフラッシュ現象の発生には高い炉内温度が必要になった。同様に、50 Hz と 500 Hz の周波数においても 1200°C より低い炉温にて位相差が確認されたが、それぞれ炉内温度が 1230°C と 1250°C を超えるとほとんど無視できる程度になった。このように、50 Hz を超える周波数において、フラッシュ現象の発生温度が比較的高いことは、位相差の観点から説明することができる。

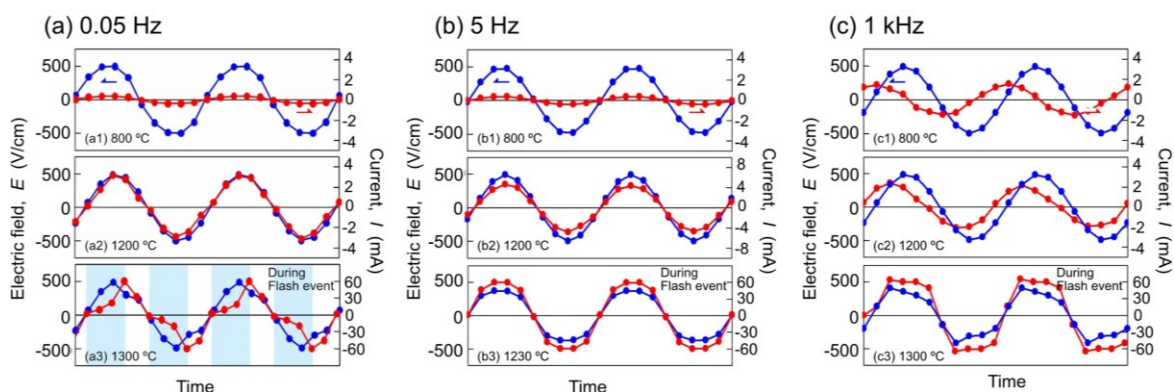


Figure 6.7 Cyclic variations in the field and the current through the specimen over time at (a) 0.05 Hz at furnace temperatures of 800 °C-1290 °C, (b) 5 Hz at furnace temperatures of 800 °C-1230 °C, (c) 1 kHz at furnace temperatures of 800 °C-1300 °C.

Figure 6.2 に示すように、フラッシュ焼結体の最終密度は印加電場の周波数に依存していた。特に、1 kHz で焼結した Y_2O_3 試料は、相対密度が 99% 以上であり若干の透光性を示した。1 kHz で Y_2O_3 の焼結性が向上したのはおそらく、フラッシュ焼結開始温度の高さと比較的高い電力が試料へ投入されたことに起因する。Figure 6.8 は、5 Hz と 1 kHz の周波数におけるフラッシュ現象発生時の電力密度をプロットしたものである。5 Hz と 1 kHz では、電力密度の波形が異なっており、1 kHz において比較的高い電力密度が試料に対して周期的に投入された。第 3 章の結果を踏まえると、フラッシュ現象下における拡散促進効果は電力密度に対して正の依存性を有することから、1 kHz の周波数条件では比較的高い電力密度が投入されたために、得られた Y_2O_3 焼結体はほぼ完全に緻密化したと考えられる。これらのことから、交流フラッシュ焼結における Y_2O_3 試料の焼結性向上を理解するためには、試料に印加される電氣的応答と高圧電源の電場電流制御を総合的に理解する必要がある。

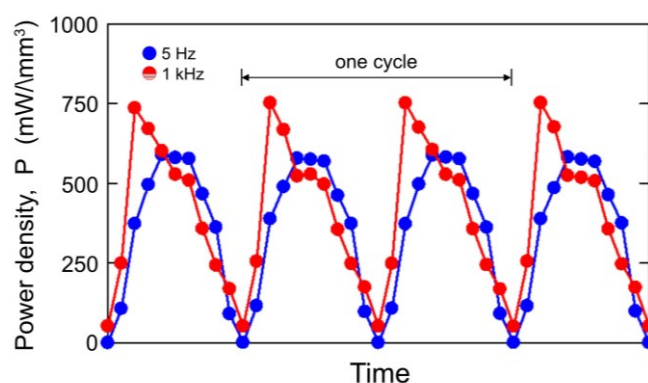


Figure 6.8 Cyclic variations in power dissipation during the occurrence of the flash events at 5 Hz and 1 kHz. The time axis is normalized to the period for each frequency.

6.4.2 交流フラッシュ焼結の発生メカニズム

交流フラッシュ焼結の発生メカニズムは、未解決の問題である。交流電場下での Y_2O_3 のフラッシュ現象の発生に必要な電力密度は約 20 mW/mm^3 であり、このしきい値は直流電場下で見出されたしきい値と同程度であった[62]。この結果は、交流フラッシュ焼結においても熱暴走がフラッシュ現象発生のトリガーとして関与していることが示唆された[32]。 Y_2O_3 の直流フラッシュ焼結における先行研究では、熱暴走に加えてフラッシュ現象中の電氣的還元が電気伝導率の急激な上昇と原子拡散の促進へ寄与することが示唆されている[63,64]。直流フラッシュ焼結により得られた Y_2O_3 緻密体から取得した、酸素 K 吸収端の電子エネルギー損失近傍構造 (ELNES) は、還元雰囲気中で焼結した試料のスペクトルに類似していた。3Y-TZP, GDC, TiO_2 などの酸化物セラミックスは、フラッシュ焼結によって還元される傾向がいくつかの研究グループによって報告されている[24,57,126,173,174,221]。例えば 8Y-CSZ では、直流フラッシュ焼結中に局所的な電氣的還元が確認されており、その結果、電極間に電気伝導度および試料温度の勾配が生じた[27,126,335]。直流電場は極性に依存した電氣的還元反応を引き起こし、酸素欠陥の形成と電子の放出を伴うと考えられる[63]。直流電場下での YSZ における n 型伝導の増加は、おそらく電流値と試料温度の急激な上昇に関連していた。また、この酸素欠陥の形成は拡散による物質輸送を促進し、結果として焼結緻密化を促進した可能性がある[63,64]。本研究においては、交流電場下で Y_2O_3 の微細組織の不均一性が解消される傾向にあったが、交流フラッシュ現象においても酸素欠陥の生成とそれに伴う拡散の促進が起きていた可能性がある。

6.5 結言

本研究では、周波数 0.05 Hz から 1 kHz の条件で交流フラッシュ焼結による Y_2O_3 試料の緻密化挙動とその微細組織を系統的に調査した。本結果は以下のように要約される。

1. Y_2O_3 では、電力密度が $10\text{--}20 \text{ mW/mm}^3$ に達したときに、調べた全ての条件でフラッシュ現象が発生した。交流フラッシュ焼結体の相対密度は、直流フラッシュ焼結体よりも高い値を示した。これらの結果から、交流フラッシュ焼結は、比較的低温かつ短時間で Y_2O_3 の高密度試料を作製するのに非常に有効であった。
2. フラッシュ焼結体の最終密度と平均粒径は周波数に依存した。特に、1 kHz で焼結した Y_2O_3 体は相対密度 99% 以上、平均粒径 $1.6 \mu\text{m}$ であった。この 1 kHz でのほぼ完全な緻密化は、交流フラッシュ焼結の比較的高い焼結開始温度において比較的高い電力が投入されたことに起因したと考えられる。
3. フラッシュ焼結の開始温度は周波数に依存した。交流フラッシュ焼結実験中の電力密度の温度依存性は、印加電場の周波数に影響をうけた。この明らかな周波数依存性は、低周波では試料温度の周期的変動に、高周波では印加電場と電流値の位相差に起因した。

第7章 結論

2010年のフラッシュ焼結発見からおよそ10年が過ぎ、フラッシュ現象下における拡散現象の促進メカニズムについてはいくつかのモデルが提案されてきた一方で、本分野の研究者間で拡散促進メカニズムに対する統一的理解は未だ得られていない。そこで本論文では、高温下での物質輸送現象に及ぼすフラッシュ現象独自の拡散促進効果がどのようなメカニズムにもとづいて発現しているのかを特定し、これまで必ずしも明確ではなかった電場と拡散現象に関する新たな物理的描像を得ることを目的として遂行された。

本研究の第2章では、 $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ 拡散対に対してフラッシュ処理を行い、高温下での相互拡散挙動を評価することにより、フラッシュ現象独自の拡散促進効果の可視化と定量評価に成功した。その結果、フラッシュ現象下での物質輸送における拡散経路や拡散促進メカニズムに関する重要な知見が得られた。第3章では、8Y-CSZ 緻密体におけるフラッシュ現象下での粒成長挙動を評価した結果、フラッシュ現象下での拡散促進効果と電流・電力密度の関係性が明らかになった。第4章～第6章では、実用化に向けてき裂修復や拡散接合、 Y_2O_3 の焼結に対してフラッシュ現象を適用し、その拡散プロセスへ及ぼす強電場の効果を調査した。その結果、焼結以外の高温プロセスである修復・接合においても拡散促進効果が認められたほか、フラッシュ焼結においては交流電場が非常に有用であることが確認された。これら得られた知見を以下に概説する。

第2章 立方晶ジルコニアのカチオン拡散挙動に及ぼす強電場の効果

本章では、フラッシュ現象中におけるカチオン拡散挙動を組織観察により直接評価することを目的として、 $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ 拡散対に対する直流・交流フラッシュ処理を行い、フラッシュ現象独自の拡散促進効果を定量的に評価した。その結果は以下のようにまとめられる。

- (1) $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ 拡散対における Hf と Zr の相互拡散挙動を、SEM-EDS 観察により直接的に評価することで、フラッシュ現象下におけるカチオンの拡散促進挙動を初めて可視化することに成功した。
- (2) 3次元 SEM-EDS 観察の結果から、フラッシュ現象中において顕著な粒内拡散の促進は認められなかったが、粒界拡散が劇的に促進していることが確認された。
- (3) EDS 観察により得られた Hf カチオンの濃度プロファイルから、電場を印加しない熱処理時と比べて、フラッシュ現象中における Zr カチオンの粒界拡散係数は最大で 4.1 倍ほど増加することが認められた。
- (4) 直流フラッシュ処理した拡散対では、黒色化やカソード側の粒界に沿った多数のポアが確認されており、これらの結果は電氣的還元により生成した酸素欠陥が特に試料の粒界部に導入された証拠である。酸素に関連した欠陥は拡散現象を促進することが知られていることから、本研究で確認されたフラッシュ現象独自の拡散促進メカニズムは、電氣的還元による酸素欠陥生成でよく説明できる。

第3章 フラッシュ現象下における立方晶ジルコニアの粒成長挙動に及ぼす電力の効果

本研究では、比表面積の異なる試料を用いることで電流・電力密度の影響のみに着目し、8Y-CSZ の粒成長挙動に対するその拡散促進効果を精密に調査した。その結果は以下のようにまとめられる。

- (1) 試料の比表面積を変化させることにより、試料温度と電場強度をほぼ一定にした状態での 8Y-CSZ の粒成長挙動に及ぼす電流・電力密度の影響を精密に評価された。
- (2) 試料温度が同じで保持時間が非常に短いにもかかわらず、比較的高電力が投入された試料の粒成長速度は、電場なしで熱処理した試料の約 300 倍であった。したがって、交流電場下での粒成長の促進はジュール加熱による温度効果だけでは説明できず、フラッシュ現象独自の拡散促進効果が確認された。
- (3) フラッシュ処理試料では、電流・電力密度が大きくなるにつれて粒成長が顕著になり、2.0 μm 以下の粒径で顕著な粒成長が観察された。この結果は、電流・電力密度に依存した拡散促進効果によって、カチオンの粒界拡散性が向上した可能性を示唆している。
- (4) 電流・電力密度が比較的低い試料では、粒成長挙動は先行研究にて報告されたものと同様の従来の $n=3$ を示した。一方、電流・電力密度が高い試料では $n=4.8$ と見積もられ、従来の粒成長とは異なるフラッシュ処理中の電流・電力密度に依存した粒成長メカニズムの発生が示唆された。

第4章 フラッシュ現象を用いた立方晶ジルコニアの低温・高速でのき裂修復

本研究では、直流電場下でのフラッシュ現象を用いて 8Y-CSZ 多結晶体の微小き裂修復に及ぼす初期粒径の依存性を調査した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 直流電場下でのフラッシュ現象を利用することにより、8Y-CSZ 多結晶中の微小き裂の完全な修復に成功した。同じ試料温度にも関わらず、き裂修復に対して静的熱処理よりもフラッシュ処理の方が効果的であったことから、き裂修復の促進はフラッシュ現象独自の拡散促進効果が寄与している。
- (2) き裂修復挙動は、初期き裂長さと初期粒径の両方に強く依存した。直流電場下でのフラッシュ修復挙動は、初期き裂長さが長く初期粒径が小さいほど顕著にき裂修復された。
- (3) き裂の導入による新たな表面の形成に伴い蓄積された表面エネルギーがき裂修復の駆動力として働く。その結果、高い試験力によって形成された長いき裂の方が、小さな荷重によって形成された短いき裂よりも修復長さは長くなった。
- (4) き裂修復は、カチオン拡散によって律速されるき裂表面の接合によって起こる。粒径に依存した修復挙動は、粒界がフラッシュ修復処理に重要な役割を果たしており、電場・電流によってカチオンの粒界拡散性が向上することを示している。

第5章 フラッシュ現象を用いた正方晶ジルコニアの低温高速接合

本研究では、3Y-TZP 緻密体に対して交流電場を用いたフラッシュ接合試験を行い、3Y-TZP 緻密体のほぼ完全な接合のための必要な条件を決定した。結果の概要は以下の通りである。

- (1) 炉内温度 1000°C にて、電流密度 60 mA/mm² の条件でフラッシュ現象が発生後 80 秒間保持することにより、3Y-TZP 試験片同士の接合に成功した。その結果、焼結ままの 3Y-TZP 緻密体の破壊強度の 92%に相当する 3Y-TZP 接合体が得られた。また接合界面には微小なボイドのみが残されているのみであり、ほぼ完全な接合が実現された。
- (2) 交流フラッシュ接合試料の組織は等軸粒により構成され、接合界面付近においても顕著な粒成長や転位の活動は観察されなかった。
- (3) 接合中の試料温度や保持時間、組織観察の結果から、3Y-TZP 試験片同士のほぼ完全な接合は粒界すべりによって実現したことがわかった。交流フラッシュ接合は Zr カチオンの拡散によって律速される粒界拡散を劇的に促進したといえる。
- (4) 30 mA/mm² 以上の電流密度と 24 J/mm³ 以上の投入エネルギー密度という 2 つの条件が満たされた場合に、ほぼ完全な接合が実現した。これらの実験事実から、粒界すべりを開始するのに十分な拡散フラックスを発生させるには、交流フラッシュ現象中にこれらのしきい値条件を満たす必要があると推察された。

第6章 イットリアにおける交流フラッシュ現象を用いた高速焼結

本研究では、電場強度 500V/cm、周波数 0.05 Hz から 1 kHz の条件で交流フラッシュ焼結による Y₂O₃ 試料の緻密化挙動とその微細組織を系統的に調査した。本結果は以下のように要約される。

- (1) Y₂O₃ では、電力密度が 10-20 mW/mm³ に達したときに、調べた全ての条件でフラッシュ現象が発生した。交流フラッシュ焼結体の相対密度は、直流フラッシュ焼結体よりも高い値を示した。これらの結果から、交流フラッシュ焼結は、比較的低温かつ短時間で Y₂O₃ の高密度試料を作製するのに非常に有効であった。
- (2) 交流電場下で焼結した Y₂O₃ 緻密体は、ゲージ部の位置の違いによって平均粒径に差はなく均一な組織を有していた。交流フラッシュ焼結は、従来の焼結や直流フラッシュ焼結に比べ、均一な組織を有する Y₂O₃ 焼結体を得ることができた。
- (3) フラッシュ焼結体の最終密度と平均粒径は周波数に依存した。特に、1 kHz で焼結した Y₂O₃ 体は相対密度 99%以上、平均粒径 1.6 μm であった。この 1 kHz でのほぼ完全な緻密化は、交流フラッシュ焼結の比較的高い焼結開始温度において比較的高い電力が投入されたことに起因したと考えられる。
- (4) フラッシュ焼結の開始温度は周波数に依存した。交流フラッシュ焼結実験中の電力密度の温度依存性は、印加電場の周波数に影響をうけた。この明らかな周波数依存性は、低周波では試料温度の周期的変動に、高周波では印加電場と電流値の位相差に起因すると考えられる。

総括

各章で得られた知見をまとめると、定常状態におけるフラッシュ現象独自の拡散促進メカニズムとしては、「強電場印加による電氣的還元起因した点欠陥(酸素欠陥)生成」が主体的に働いていることが示された。Figure 7.1 に、フラッシュ現象下における 8Y-CSZ を想定した、拡散促進メカニズムの模式図を示す。8Y-CSZ 緻密体に対して強電場を印加することで、フラッシュ現象が発現し、試料温度が上昇するとともに、電気化学的還元反応により点欠陥(酸素欠陥)が組織中に生成する。生成した酸素欠陥は電場方向に電気泳動するとともに、結晶粒界近傍に蓄積する。この粒界近傍での酸素欠陥濃度の上昇は、カチオン拡散における移動障壁の低下ないしは粒界付近の拡散パスの増加を引き起こし、その結果カチオンの粒界拡散性が数倍促進すると推定された。

この拡散促進効果は電流・電力密度に依存しており、これらの上昇に伴い電氣的還元によって生成される酸素欠陥濃度が増加し、その拡散促進効果もまた増強される。また、フラッシュ現象独自の拡散促進効果は微細粒試料にて顕著に現れるが、これは拡散パスとなる粒界体積が比較的大きいために見かけ上より効果的に働くからである。したがって、数 nm から数十 nm の微粒子からなる粉末成形体のフラッシュ焼結においては、この粒界拡散性の促進はより劇的な効果として現れているはずである。本論文では解析を簡便にするために定常状態におけるフラッシュ現象の拡散促進効果に着目したが、「フラッシュ焼結における拡散促進」についても、本論文で見いだされた「強電場印加による電氣的還元起因した点欠陥生成」が拡散促進メカニズムとして寄与しているに違いない。

ただし、フラッシュ現象における拡散促進メカニズムは、「強電場印加による電氣的還元起因した点欠陥生成」だけが単一に寄与しているわけではなく、「粒界過熱モデル」も同時に働いている可能性を視野に入れる必要がある。少なくとも YSZ 系においては、フラッシュ現象中に粒内は伝導パス、粒界は抵抗として振る舞うために粒界での局所的なジュール加熱が拡散を促進した可能性は否定できない。したがってさらなるメカニズムの特定には、拡散促進効果に対する試料温度、電流・電力密度、粒径などの影響を考慮しつつ、粒界過熱の寄与をより詳細に評価・解析することが求められる。

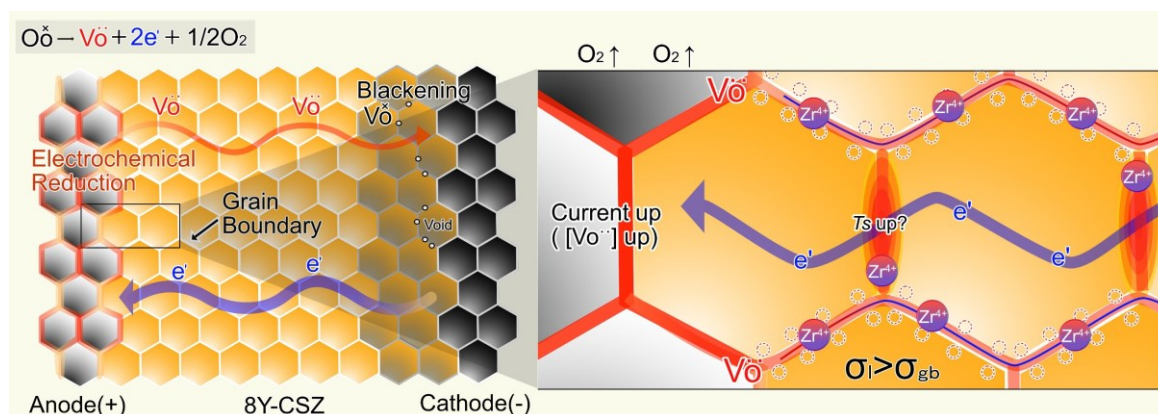


Figure 7.1 Schematic illustration of the diffusion-promoting effect during the flash event.

参考文献

- [1] E.A. Olevsky, Theory of sintering: from discrete to continuum, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 23 (1998) 41–100. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(98\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(98)00009-6).
- [2] T. Ohji, M. Fukushima, Macro-porous ceramics: processing and properties, *Int. Mater. Rev.* 57 (2012) 115–131. <https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000006>.
- [3] K. Kuang, G. Carotenuto, J. Nicolais, A Review of Ceramic Sintering and Suggestions on Reducing Sintering Temperatures, *Adv. Perform. Mater.* 4 (1997) 257–274.
- [4] K.W. Schlichting, N.P. Padture, P.G. Klemens, Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 3033–3010. <https://doi.org/10.1023/A:1017970924312>.
- [5] K. Maca, S. Simonikova, Effect of sintering schedule on grain size of oxide ceramics, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 5581–5589. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1332-1>.
- [6] A.J. Flegler, T.E. Burye, Q. Yang, J.D. Nicholas, Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study, *Ceram. Int.* 40 (2014) 16323–16335. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.071>.
- [7] H. Guo, J. Guo, A. Baker, C.A. Randall, Cold sintering process for ZrO_2 -based ceramics: significantly enhanced densification evolution in yttria-doped ZrO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 491–495. <https://doi.org/10.1111/jace.14593>.
- [8] X.W. Huang, S.W. Wang, X.X. Huang, Microstructure and mechanical properties of ZTA fabricated by liquid phase sintering, *Ceram. Int.* 29 (2003) 765–769. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00228-6](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00228-6).
- [9] G.J. Pereira, R.H.R. Castro, D.Z. De Florio, E.N.S. Muccillo, D. Gouvêa, Densification and electrical conductivity of fast fired manganese-doped ceria ceramics, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1195–1199. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.12.027>.
- [10] W. Ji, B. Parker, S. Falco, J.Y. Zhang, Z.Y. Fu, R.I. Todd, Ultra-fast firing: Effect of heating rate on sintering of 3YSZ, with and without an electric field, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 2547–2551. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.033>.
- [11] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments, *Adv. Eng. Mater.* 16 (2014) 830–849. <https://doi.org/10.1002/adem.201300409>.
- [12] J. Guo, R. Floyd, S. Lowum, J.-P. Maria, T. Herisson De Beauvoir, J.-H. Seo, C.A. Randall, Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities, *Annu. Rev. Mater. Res.* 49 (2019) 275–295. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218-010041>.
- [13] S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza, Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 053001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/5/053001>.
- [14] J.R. Groza, A. Zavaliangos, Sintering activation by external electrical field, *Mater. Sci. Eng. A.* 287 (2000) 171–177. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00771-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00771-1).
- [15] M. Bram, A.M. Laptev, T.P. Mishra, K. Nur, M. Kindelmann, M. Ihrig, J.G. Pereira Da Silva, R. Steinert, H.P. Buchkremer, A. Litnovsky, F. Klein, J. Gonzalez-Julian, O. Guillon, Application of Electric Current-Assisted Sintering Techniques for the Processing of Advanced Materials, *Adv. Eng. Mater.* 22 (2020) 2000051. <https://doi.org/10.1002/adem.202000051>.

- [16] O. Guillon, C. Elsässer, O. Gutfleisch, J. Janek, S. Korte-Kerzel, D. Raabe, C.A. Volkert, Manipulation of matter by electric and magnetic fields: Toward novel synthesis and processing routes of inorganic materials, *Mater. Today*. 21 (2018) 527–536. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.026>.
- [17] R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 63 (2009) 127–287. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.003>.
- [18] K.I. Rybakov, E.A. Olevsky, E.V. Krikun, Microwave Sintering: Fundamentals and Modeling, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1003–1020. <https://doi.org/10.1111/jace.12278>.
- [19] M. Oghbaei, O. Mirzaee, Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications, *J. Alloys Compd.* 494 (2010) 175–189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.068>.
- [20] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 763–777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>.
- [21] S. Ghosh, A.H. Chokshi, P. Lee, R. Raj, A Huge Effect of Weak dc Electrical Fields on Grain Growth in Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1856–1859. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03102.x>.
- [22] D. Yang, R. Raj, H. Conrad, Enhanced Sintering Rate of Zirconia (3Y-TZP) Through the Effect of a Weak dc Electric Field on Grain Growth: Rapid Communications of the American Ceramic Society, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2935–2937. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03905.x>.
- [23] D. Yang, H. Conrad, Enhanced sintering rate of zirconia (3Y-TZP) by application of a small AC electric field, *Scr. Mater.* 63 (2010) 328–331. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.04.030>.
- [24] M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj, Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3556–3559. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04089.x>.
- [25] E. Gil-González, L.A. Pérez-Maqueda, P.E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, Flash Sintering Research Perspective: A Bibliometric Analysis, *Materials*. 15 (2022) 416. <https://doi.org/10.3390/ma15020416>.
- [26] J.S.C. Francis, R. Raj, Influence of the Field and the Current Limit on Flash Sintering at Isothermal Furnace Temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 2754–2758. <https://doi.org/10.1111/jace.12472>.
- [27] M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon, T. Saunders, M.J. Reece, Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling, *Adv. Appl. Ceram.* 116 (2017) 24–60. <https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1251051>.
- [28] J.S.C. Francis, M. Cologna, R. Raj, Particle size effects in flash sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3129–3136. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.028>.
- [29] J.S.C. Francis, R. Raj, Flash-Sinterforging of Nanograin Zirconia: Field Assisted Sintering and Superplasticity, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 138–146. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04855.x>.
- [30] J.S.C. Francis, M. Cologna, D. Montinaro, R. Raj, Flash Sintering of Anode–Electrolyte Multilayers for SOFC Applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1352–1354. <https://doi.org/10.1111/jace.12330>.
- [31] J.-C. M'Peko, J.S.C. Francis, R. Raj, Impedance Spectroscopy and Dielectric Properties of

- Flash Versus Conventionally Sintered Yttria-Doped Zirconia Electroceramics Viewed at the Microstructural Level, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3760–3767. <https://doi.org/10.1111/jace.12567>.
- [32] R.I. Todd, E. Zapata-Solvas, R.S. Bonilla, T. Sneddon, P.R. Wilshaw, Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1865–1877. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.022>.
- [33] J. Lebrun, T.G. Morrissey, J.S.C. Francis, K.C. Seymour, W.M. Kriven, R. Raj, Emergence and Extinction of a New Phase During On–Off Experiments Related to Flash Sintering of 3 YSZ, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1493–1497. <https://doi.org/10.1111/jace.13476>.
- [34] K. Terauds, J.-M. Lebrun, H.-H. Lee, T.-Y. Jeon, S.-H. Lee, J.H. Je, R. Raj, Electroluminescence and the measurement of temperature during Stage III of flash sintering experiments, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3195–3199. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.040>.
- [35] D. Liu, Y. Cao, J. Liu, Y. Gao, Y. Wang, Effect of oxygen partial pressure on temperature for onset of flash sintering 3YSZ, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 817–820. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.009>.
- [36] Y. Yamashita, T. Kurachi, T. Tokunaga, H. Yoshida, T. Yamamoto, Technique to control specimen electric current during a flash state with alternating current electric fields, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 127 (2019) 849–851. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.19144>.
- [37] T. Kurachi, Y. Yamashita, T. Tokunaga, H. Yoshida, T. Yamamoto, Suppression of nitridation of yttria-doped zirconia during flash sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 3002–3007. <https://doi.org/10.1111/jace.16990>.
- [38] S. Lu, J. Liu, G. Shao, W. Liu, R. Zhao, D. Liu, H. Wang, R. Zhang, H. Lu, L. An, On the electric conduction of ZrO₂ in the steady stage of flash sintering, *Ceram. Int.* 46 (2020) 5715–5718. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.019>.
- [39] Y. Ishino, K. Taguchi, A. Kodaira, T. Tokunaga, T. Yamamoto, Rapid sintering of 3 mol % Y₂O₃-doped ZrO₂ by a combined rapid furnace heating and shrinkage-controlled flash sintering protocol, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 129 (2021) 551–554. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.21066>.
- [40] M. Cologna, A.L.G. Prette, R. Raj, Flash-Sintering of Cubic Yttria-Stabilized Zirconia at 750°C for Possible Use in SOFC Manufacturing, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 316–319. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04267.x>.
- [41] R. Muccillo, M. Kleitz, E.N.S. Muccillo, Flash grain welding in yttria stabilized zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 1517–1521. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.030>.
- [42] R. Baraki, S. Schwarz, O. Guillon, Effect of Electrical Field/Current on Sintering of Fully Stabilized Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 75–78. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04980.x>.
- [43] M.C. Steil, D. Marinha, Y. Aman, J.R.C. Gomes, M. Kleitz, From conventional ac flash-sintering of YSZ to hyper-flash and double flash, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2093–2101. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.019>.
- [44] J. Park, I. Chen, *In Situ* Thermometry Measuring Temperature Flashes Exceeding 1,700°C in 8 mol%Y₂O₃ -Stablized Zirconia Under Constant-Voltage Heating, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 697–700. <https://doi.org/10.1111/jace.12176>.
- [45] J.A. Downs, V.M. Sglavo, Electric Field Assisted Sintering of Cubic Zirconia at 390°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1342–1344. <https://doi.org/10.1111/jace.12281>.

- [46] R. Muccillo, E.N.S. Muccillo, An experimental setup for shrinkage evaluation during electric field-assisted flash sintering: Application to yttria-stabilized zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 515–520. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.09.020>.
- [47] W. Qin, H. Majidi, J. Yun, K. Benthem, Electrode effects on microstructure formation During flash sintering of yttrium-stabilized zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 2253–2259. <https://doi.org/10.1111/jace.14234>.
- [48] J.C.C.A. Diaz, R. Muccillo, Liquid-phase flash sintering 8YSZ with alkali halide sintering aids, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 4299–4303. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.022>.
- [49] K. Taguchi, Y. Ishino, T. Tokunaga, T. Yamamoto, Constant shrinkage rate control during a flash event for 8 mol %Y₂O₃-doped ZrO₂ polycrystals, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 129 (2021) 204–207. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.20192>.
- [50] M. Koike, Y. Ishino, T. Tokunaga, T. Yamamoto, A first attempt of automated shrinkage-rate control flash sintering using a current profile without feedback of shrinkage behavior for 8 mol %Y₂O₃-doped ZrO₂, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 130 (2022) 327–330. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.22009>.
- [51] H. Biçer, A. Degnah, E. Salur, İ. Şavklıyıldız, T. Tsakalakos, E.K. Akdoğan, Multicycle flash sintering of cubic Y₂O₃-stabilized ZrO₂: An in situ energy dispersive synchrotron x-ray diffraction study with high temporal resolution, *Mater. Today Commun.* 33 (2022) 104272. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104272>.
- [52] S. Wang, T.P. Mishra, Y. Deng, A. Kaletsch, M. Bram, C. Broeckmann, Experimental and Numerical Studies of Densification and Grain Growth of 8YSZ during Flash Sintering, *Adv. Eng. Mater.* (2023) 2201744. <https://doi.org/10.1002/adem.202201744>.
- [53] S. Wang, T.P. Mishra, Y. Deng, L. Balice, A. Kaletsch, M. Bram, C. Broeckmann, Electric Current-Assisted Sintering of 8YSZ: A Comparative Study of Ultrafast High-Temperature Sintering and Flash Sintering, *Adv. Eng. Mater.* 25 (2023) 2300145. <https://doi.org/10.1002/adem.202300145>.
- [54] X. Hao, Y. Liu, Z. Wang, J. Qiao, K. Sun, A novel sintering method to obtain fully dense gadolinia doped ceria by applying a direct current, *J. Power Sources.* 210 (2012) 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.006>.
- [55] A. Akbari-Fakhrabadi, R.V. Mangalaraja, F.A. Sanhueza, R.E. Avila, S. Ananthakumar, S.H. Chan, Nanostructured Gd–CeO₂ electrolyte for solid oxide fuel cell by aqueous tape casting, *J. Power Sources.* 218 (2012) 307–312. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.005>.
- [56] T.P. Mishra, V. Avila, R.R.I. Neto, M. Bram, O. Guillon, R. Raj, On the role of Debye temperature in the onset of flash in three oxides, *Scr. Mater.* 170 (2019) 81–84. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.030>.
- [57] T.P. Mishra, R.R.I. Neto, R. Raj, O. Guillon, M. Bram, Current-rate flash sintering of gadolinium doped ceria: Microstructure and Defect generation, *Acta Mater.* 189 (2020) 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.036>.
- [58] T.P. Mishra, R.R.I. Neto, G. Speranza, A. Quaranta, V.M. Sglavo, R. Raj, O. Guillon, M. Bram, M. Biesuz, Electronic conductivity in gadolinium doped ceria under direct current as a trigger for flash sintering, *Scr. Mater.* 179 (2020) 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.01.007>.
- [59] T.P. Mishra, C. Lenser, R. Raj, O. Guillon, M. Bram, Development of a processing map for safe flash sintering of gadolinium-doped ceria, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 4316–4328. <https://doi.org/10.1111/jace.17847>.

- [60] A.L.G. Prette, M. Cologna, V. Sglavo, R. Raj, Flash-sintering of Co_2MnO_4 spinel for solid oxide fuel cell applications, *J. Power Sources*. 196 (2011) 2061–2065. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.036>.
- [61] A. Gaur, V.M. Sglavo, Tuning the flash sintering characteristics of ceria with MnCo_2O_4 , *Mater. Sci. Eng. B*. 228 (2018) 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.11.026>.
- [62] H. Yoshida, Y. Sakka, T. Yamamoto, J.-M. Lebrun, R. Raj, Densification behaviour and microstructural development in undoped yttria prepared by flash-sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 991–1000. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.031>.
- [63] H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, Y. Sakka, T. Yamamoto, Reduction in sintering temperature for flash-sintering of yttria by nickel cation-doping, *Acta Mater.* 106 (2016) 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.037>.
- [64] H. Yoshida, H. Hayasaka, K. Soga, K. Morita, B.-N. Kim, T. Yamamoto, Doping effect on the flash sintering of Y_2O_3 : Promotion of densification and optical translucency, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 6053–6060. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.041>.
- [65] J.-C. M'Peko, John.S.C. Francis, R. Raj, Field-assisted sintering of undoped BaTiO_3 : Microstructure evolution and dielectric permittivity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3655–3660. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.041>.
- [66] A. Uehashi, H. Yoshida, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto, Enhancement of sintering rates in BaTiO_3 by controlling of DC electric current, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 123 (2015) 465–468. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.465>.
- [67] Y. Nakagawa, H. Yoshida, A. Uehashi, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto, Electric current-controlled synthesis of BaTiO_3 , *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 3843–3850. <https://doi.org/10.1111/jace.14938>.
- [68] K. Ren, S. Huang, Y. Cao, G. Shao, Y. Wang, The densification behavior of flash sintered BaTiO_3 , *Scr. Mater.* 186 (2020) 362–365. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.05.005>.
- [69] S. López-Blanco, X. Vendrell, L. Mestres, D.A. Ochoa, J.E. García, Particle size effect on the microstructure and the aging process of flash-sintered barium titanate from micro and nanopowders, *J. Mater. Chem. C*. 11 (2023) 12740–12749. <https://doi.org/10.1039/D3TC02143B>.
- [70] D. Lewin, I. Michiels, S.M. Fathabad, E. Kröll, K.-H. Menze, D.C. Lupascu, Flash and Breakdown: Thermal Runaway and Dielectric Breakdown as Competing Mechanisms During Flash Sintering of Barium Titanate, *Adv. Eng. Mater.* 25 (2023) 2300142. <https://doi.org/10.1002/adem.202300142>.
- [71] D. Lewin, K.-H. Menze, I. Michiels, D.C. Lupascu, Influence of geometry on thermal gradients and hotspot formation during flash sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 1633–1638. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.016>.
- [72] A. Karakuscu, M. Cologna, D. Yarotski, J. Won, J.S.C. Francis, R. Raj, B.P. Uberuaga, Defect Structure of Flash-Sintered Strontium Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 2531–2536. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05240.x>.
- [73] K. Naik, S.K. Jha, R. Raj, Correlations between conductivity, electroluminescence and flash sintering, *Scr. Mater.* 118 (2016) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.03.001>.
- [74] F. Lemke, W. Rheinheimer, M.J. Hoffmann, A comparison of power controlled flash sintering and conventional sintering of strontium titanate, *Scr. Mater.* 130 (2017) 187–190.

<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.12.008>.

- [75] T. Ouyang, Y. Pu, X. Li, J. Ji, S. Zhou, C. He, B. Wang, Influence of current density on microstructure and dielectric properties during the flash sintering of strontium titanate ceramics, *J. Alloys Compd.* 903 (2022) 163843. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163843>.
- [76] H. Charalambous, S.K. Jha, R.T. Lay, A. Cabales, J. Okasinski, T. Tsakalakos, Investigation of temperature approximation methods during flash sintering of ZnO, *Ceram. Int.* 44 (2018) 6162–6169. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.250>.
- [77] H. Charalambous, S.K. Jha, K.H. Christian, R.T. Lay, T. Tsakalakos, Flash Sintering using Controlled Current Ramp, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 3689–3693. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.003>.
- [78] X. Wang, Y. Zhu, R. Huang, H. Mei, Z. Jia, Flash sintering of ZnO ceramics at 50 °C under an AC field, *Ceram. Int.* 45 (2019) 24909–24913. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.142>.
- [79] X.L. Phuah, B. Yang, H. Charalambous, T. Tsakalakos, X. Zhang, H. Wang, Microstructure and defect gradients in DC and AC flash sintered ZnO, *Ceram. Int.* 47 (2021) 28596–28602. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.018>.
- [80] A. Wu, Z. Zhu, X. Wang, N. Yan, H. Zhou, R. Huang, G. Ma, Z. Jia, L. Wang, High-performance ZnO varistor ceramics prepared by arc-induced flash sintering with low energy consumption at room temperature, *High Volt.* 7 (2022) 222–232. <https://doi.org/10.1049/hve2.12161>.
- [81] S.K. Jha, J.M. Lebrun, K.C. Seymour, W.M. Kriven, R. Raj, Electric field induced texture in titania during experiments related to flash sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 257–261. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.002>.
- [82] Y. Zhang, J. Nie, J. Luo, Effects of phase and doping on flash sintering of TiO₂, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124 (2016) 296–300. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15255>.
- [83] B. Yang, Z. Shang, J. Li, X.L. Phuah, J. Cho, H. Wang, X. Zhang, Effects of electric field on microstructure evolution and defect formation in flash-sintered TiO₂, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 6040–6047. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.009>.
- [84] B. Yang, X.L. Phuah, Z. Shang, X. Sheng, H. Wang, X. Zhang, Effects of incubation on microstructure gradient in flash-sintered TiO₂, *Scr. Mater.* 207 (2022) 114270. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114270>.
- [85] S. Yang, Y. Zhu, S. Yang, X. Fu, P. Wei, L. Fan, M. Zhang, L. An, Flash sintering of ultra-high pure alumina ceramics with fine microstructure, *J. Am. Ceram. Soc.* 105 (2022) 5569–5575. <https://doi.org/10.1111/jace.18554>.
- [86] M. Cologna, J.S.C. Francis, R. Raj, Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2827–2837. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.004>.
- [87] M. Biesuz, P. Luchi, A. Quaranta, V.M. Sglavo, Theoretical and phenomenological analogies between flash sintering and dielectric breakdown in α -alumina, *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 145107. <https://doi.org/10.1063/1.4964811>.
- [88] Y. Zhu, H. Zhou, R. Huang, N. Yan, X. Wang, G. Liu, Z. Jia, Gas-discharge induced flash sintering of YSZ ceramics at room temperature, *J. Adv. Ceram.* 11 (2022) 603–614. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0561-3>.
- [89] A. Wu, Y. Zhu, C. Xu, N. Yan, X. Zhao, X. Wang, Z. Jia, Effect of Surface Dispersion of Fe

Nanoparticles on the Room-Temperature Flash Sintering Behavior of 3YSZ, *Materials*. 16 (2023) 1544. <https://doi.org/10.3390/ma16041544>.

[90] Y. Li, C. Xu, R. Huang, X. Zhao, X. Wang, Z. Jia, Mechanism analysis of arc-induced flash sintering of 3YSZ at room temperature, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 7033–7040. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.07.019>.

[91] Y. Ziyang, W. Angxuan, W. Xilin, H. Rongxia, Y. Nianping, J. Zhidong, W. Liming, ZnO as sintering aid and reactant for reactive flash sintering at room temperature, *Ceram. Int.* 48 (2022) 21037–21042. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.121>.

[92] D.G. Eileen, Ceram building first commercial-scale flash sintering kiln?, *J. Am. Ceram. Soc.* (2013). <https://ceramics.org/ceramic-tech-today/ceram-building-first-commercial-scale-flash-sintering-kiln/> (accessed November 6, 2023).

[93] K. Morita, F. Naito, D. Terada, Microcrack healing in zirconia ceramics under a DC electric field/current, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.044>.

[94] K. Nambu, K. Morita, K. Soga, T. Yamamoto, H. Masuda, H. Yoshida, Densification of Y₂O₃ by flash sintering under an AC electric field, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 567–575. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.029>.

[95] A. Nakamoto, K. Nambu, H. Masuda, H. Yoshida, Chemical bonding and crystal structure in flash sintered Y₂O₃ under DC or AC field, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 3516–3523. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.01.062>.

[96] S. Takahashi, K. Morita, K. Nambu, D. Terada, K. Kobayashi, T. Tokunaga, T. Yamamoto, Effect of Initial Grain Size on Crack Healing Behavior under DC Electric Field of Zirconia (8Y-CSZ) Ceramic, *Adv. Eng. Mater.* (2023) 2201807. <https://doi.org/10.1002/adem.202201807>.

[97] N. Morisaki, H. Yoshida, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto, Consolidation of undoped, monoclinic zirconia polycrystals by flash sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 3851–3857. <https://doi.org/10.1111/jace.14954>.

[98] H. Yoshida, Y. Sasaki, Low temperature and high strain rate superplastic flow in structural ceramics induced by strong electric-field, *Scr. Mater.* 146 (2018) 173–177. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.042>.

[99] Y. Sasaki, K. Morita, T. Yamamoto, K. Soga, H. Masuda, H. Yoshida, Electric current dependence of plastic flow behavior with large tensile elongation in tetragonal zirconia polycrystal under a DC field, *Scr. Mater.* 194 (2021) 113659. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113659>.

[100] H. Motomura, D. Tamao, K. Nambu, H. Masuda, H. Yoshida, Athermal effect of flash event on high-temperature plastic deformation in Y₂O₃-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystal, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 5045–5052. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.04.055>.

[101] M. Tasaka, K. Maeda, K. Nambu, H. Motomura, H. Yoshida, Sintering and deformation properties of forsterite + diopside aggregates in an electrical field, *Phys. Earth Planet. Inter.* 341 (2023) 107051. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2023.107051>.

[102] K. Nambu, T. Kitaoka, K. Morita, K. Soga, T. Tokunaga, T. Yamamoto, H. Masuda, H. Yoshida, Flash self-joining of Y-TZP ceramics assisted with an AC electric field, *J. Am. Ceram. Soc.* 106 (2023) 2073–2082. <https://doi.org/10.1111/jace.18889>.

[103] D. Morikawa, K. Nambu, K. Morita, H. Yoshida, K. Soga, Effect of direct and alternating

- current (DC and AC) fields on creep behavior of 8 mol% Y_2O_3 stabilized cubic ZrO_2 polycrystal, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 3498–3506. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.051>.
- [104] R. Raj, Analysis of the Power Density at the Onset of Flash Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3226–3232. <https://doi.org/10.1111/jace.14178>.
- [105] A. Gaur, V.M. Sglavo, Flash-sintering of MnCo_2O_4 and its relation to phase stability, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 2391–2400. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.012>.
- [106] J. Lebrun, R. Raj, A First Report of Photoemission in Experiments Related to Flash Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 2427–2430. <https://doi.org/10.1111/jace.13130>.
- [107] C. Bechteler, A. Kirkpatrick, R.I. Todd, Visible light emissions during flash sintering of 3YSZ are thermal radiation, *Scr. Mater.* 219 (2022) 114849. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114849>.
- [108] J. Lebrun, S.K. Jha, S.J. McCormack, W.M. Kriven, R. Raj, Broadening of Diffraction Peak Widths and Temperature Nonuniformity During Flash Experiments, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3429–3434. <https://doi.org/10.1111/jace.14326>.
- [109] B. Yoon, J.V. Campos, I.R. Lavagnini, V. Avila, J.M. Gardner, S.K. Ghose, L.M. Jesus, Phase evolution during conventional and reactive flash sintering of $(\text{Mg},\text{Ni},\text{Co},\text{Cu},\text{Zn})\text{O}$ via in situ X-ray diffraction, *J. Am. Ceram. Soc.* 107 (2024) 785–796. <https://doi.org/10.1111/jace.19503>.
- [110] C.E.J. Dancer, Flash sintering of ceramic materials, *Mater. Res. Express.* 3 (2016) 102001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/10/102001>.
- [111] S.K. Jha, K. Terauds, J.-M. Lebrun, R. Raj, Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124 (2016) 283–288. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15248>.
- [112] D. Yadav, R. Raj, The onset of the flash transition in single crystals of cubic zirconia as a function of electric field and temperature, *Scr. Mater.* 134 (2017) 123–127. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.015>.
- [113] D. Yadav, R. Raj, Two unique measurements related to flash experiments with yttria-stabilized zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 5374–5378. <https://doi.org/10.1111/jace.15114>.
- [114] S. Kayukawa, Y. Katsuyama, A. Kodaira, T. Tokunaga, K. Morita, A. Nakamura, K. Higuchi, T. Yamamoto, Microcrack healing in single-crystal cubic zirconia by thermal annealing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 1078–1086. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.065>.
- [115] S. Kawabata, S. Takahashi, K. Nambu, K. Morita, Effect of DC and AC electric fields on crack healing behavior in 8 mol% yttria stabilized cubic zirconia polycrystal, *J. Am. Ceram. Soc.* (2023) jace.19269. <https://doi.org/10.1111/jace.19269>.
- [116] P. Kumar M K, D. Yadav, J. Lebrun, R. Raj, Flash sintering with current rate: A different approach, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 823–835. <https://doi.org/10.1111/jace.16037>.
- [117] I. R. Lavagnini, J.V. Campos, J.A. Ferreira, E.M.J. A. Pallone, Microstructural evolution of 3YSZ flash-sintered with current ramp control, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 3493–3499. <https://doi.org/10.1111/jace.17037>.
- [118] C.A. Grimley, S. Funni, C. Green, E.C. Dickey, A thermal perspective of flash sintering: The effect of AC current ramp rate on microstructure evolution, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 2807–2817. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.040>.
- [119] R.R. Ingraci Neto, K.J. McClellan, D.D. Byler, E. Kardoulaki, Controlled current-rate AC flash sintering of uranium dioxide, *J. Nucl. Mater.* 547 (2021) 152780. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152780>.

- [120] Y. Ishino, K. Taguchi, M. Koike, T. Tokunaga, T. Yamamoto, Shrinkage rate control during a flash state by current-ramping for 3 mol% Y_2O_3 -doped ZrO_2 polycrystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 4960–4967. <https://doi.org/10.1111/jace.17912>.
- [121] L. Li, H. Masuda, H. Murata, A. Nakahira, H. Yoshida, Densification of hydroxyapatite ceramics by field-assisted sintering followed by controlled current ramp sintering, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 131 (2023) 723–730. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.23074>.
- [122] R.J. O'Toole, B. Yoon, S. Ghose, A.W. Weimer, C.B. Musgrave, R. Raj, In-operando synchrotron experiments of flash sintering carried out in current rate mode, *J. Am. Ceram. Soc.* 106 (2023) 3999–4004. <https://doi.org/10.1111/jace.19049>.
- [123] Y. Ishino, M. Koike, A. Kodaira, T. Tokunaga, T. Yamamoto, Near-full compaction within only 30 min of total sintering time by shrinkage-rate-controlled flash sintering in 3 mol% Y_2O_3 -doped ZrO_2 polycrystal, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 131 (2023) 600–607. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.23041>.
- [124] H. Zhou, X. Li, Y. Zhu, J. Liu, A. Wu, G. Ma, X. Wang, Z. Jia, L. Wang, Review of flash sintering with strong electric field, *High Volt.* 7 (2022) 1–11. <https://doi.org/10.1049/hve2.12080>.
- [125] W. Qin, J. Yun, A.M. Thron, K. Van Benthem, Temperature gradient and microstructure evolution in AC flash sintering of 3 mol% yttria-stabilized zirconia, *Mater. Manuf. Process.* 32 (2017) 549–556. <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1232814>.
- [126] M. Biesuz, L. Pinter, T. Saunders, M. Reece, J. Binner, V. Sglavo, S. Grasso, Investigation of Electrochemical, Optical and Thermal Effects during Flash Sintering of 8YSZ, *Materials*. 11 (2018) 1214. <https://doi.org/10.3390/ma11071214>.
- [127] I. Bajpai, Y.-H. Han, J. Yun, J. Francis, S. Kim, R. Raj, Preliminary investigation of hydroxyapatite microstructures prepared by flash sintering, *Adv. Appl. Ceram.* 115 (2016) 276–281. <https://doi.org/10.1080/17436753.2015.1136777>.
- [128] X. Su, Y. Jia, C. Han, Y. Hu, Z. Fu, K. Liu, Y. Yu, X. Yan, Y. Wang, Flash sintering of lead zirconate titanate ceramics under an alternating current electrical field, *Ceram. Int.* 45 (2019) 5168–5173. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.139>.
- [129] R. Muccillo, E.N.S. Muccillo, Electric field-assisted flash sintering of tin dioxide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 915–923. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.09.017>.
- [130] J. Liu, X. Li, X. Wang, R. Huang, Z. Jia, Alternating current field flash sintering 99% relative density ZnO ceramics at room temperature, *Scr. Mater.* 176 (2020) 28–31. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.09.026>.
- [131] R. Raj, Joule heating during flash-sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2293–2301. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.030>.
- [132] J. -M. Lebrun, C.S. Hellberg, S.K. Jha, W.M. Kriven, A. Steveson, K.C. Seymour, N. Bernstein, S.C. Erwin, R. Raj, In-situ measurements of lattice expansion related to defect generation during flash sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 4965–4970. <https://doi.org/10.1111/jace.15071>.
- [133] M. Yoshida, S. Falco, R.I. Todd, Measurement and modelling of electrical resistivity by four-terminal method during flash sintering of 3YSZ, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 126 (2018) 579–590. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.17256>.
- [134] K. Morita, B.-N. Kim, Effect of electric current on high temperature flow behavior of 8Y-CSZ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 2341–2348. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.018>.
- [135] J. Xia, K. Ren, W. Liu, Y. Wang, Ultrafast joining of zirconia ceramics using electric field at

- low temperatures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3173–3179. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.023>.
- [136] J. Xia, K. Ren, Y. Wang, One-second flash joining of zirconia ceramic by an electric field at low temperatures, *Scr. Mater.* 165 (2019) 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.02.004>.
- [137] C. Cao, R. Mücke, O. Guillon, Effect of AC field on uniaxial viscosity and sintering stress of ceria, *Acta Mater.* 182 (2020) 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.10.035>.
- [138] J. Xia, K. Ren, Y. Wang, Flash joining of alumina ceramics under a small current density, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 2782–2789. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.025>.
- [139] K. Wang, G. Chen, Q. Wang, X. Fu, W. Zhou, Unusual electrode-dependent deformation of 3Y-TZP induced by weak electric current in oxygen-lean atmosphere, *Scr. Mater.* 205 (2021) 114220. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114220>.
- [140] Y. Cao, G.-C. Xu, L. Li, H.-R. Mao, R.-F. Guo, P. Shen, Flash sintering of 3YSZ and in-situ joining with 304 stainless steel using copper as an interlayer, *Scr. Mater.* 194 (2021) 113709. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113709>.
- [141] D. Liu, K. Wang, K. Zhao, J. Liu, L. An, Creep behavior of zirconia ceramics under a strong DC field, *Scr. Mater.* 214 (2022) 114654. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114654>.
- [142] Naito F., Morita K., Terada D., Micro-Crack Healing in Cubic Zirconia (8Y-CSZ) Using Flash Event, *J. Jpn. Inst. Met. Mater.* 86 (2022) 23–29. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2021044>.
- [143] Y. Cao, G.-C. Xu, P. Shen, Flash joining of 3YSZ and 430 SS using Ag–CuO filler, *Ceram. Int.* 48 (2022) 4005–4014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.187>.
- [144] J. Xia, W. Ren, Y. Zhang, T. Xu, C. Li, X. Shao, K. Ren, Y. Wang, Fast joining of 8YSZ to NiCrFe medium-entropy alloy by using an electric field, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 4431–4436. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.047>.
- [145] Y. Cao, G.-C. Xu, E. Zanchi, F. Smeacetto, Electrochemically enhanced wetting of 3YSZ and Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ by Ag–CuO and their application in flash joining, *Ceram. Int.* (2023) S0272884223024690. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.207>.
- [146] J. Xia, W. Ren, Flash joining of BaTiO₃ ceramic to NiCrFe medium-entropy alloy by using an electric field, *Ceram. Int.* 49 (2023) 40924–40929. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.081>.
- [147] L. Zhou, C. Li, X. Si, C. Zhang, B. Yang, J. Qi, J. Cao, Flash joining of SiC at ultra-low temperature, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 2713–2717. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.01.013>.
- [148] W. Xiao, N. Ni, W. Cheng, Y. Li, C. Zheng, Y. Yu, D. Peng, Reduced interfacial stresses in laminated ceramics during flash sintering enabled by an extremely low uniaxial viscosity, *Acta Mater.* 246 (2023) 118688. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118688>.
- [149] K. Zhang, T. Li, Z. Zhao, Z. Huang, Y. Liu, Flash joining of Y₂O₃ transparent ceramic to titanium alloy, *J. Eur. Ceram. Soc.* 44 (2024) 408–418. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.054>.
- [150] R. Mundra, P. Gupta, A. Eqbal, T. Chakrabarti, S.K. Jha, Flash joining of metal-ceramic multi-layered sandwich structure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 44 (2024) 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.043>.
- [151] T. Saunders, S. Grasso, M.J. Reece, Ultrafast-Contactless Flash Sintering using Plasma Electrodes, *Sci. Rep.* 6 (2016) 27222. <https://doi.org/10.1038/srep27222>.

- [152] S.I.A. Jalali, R. Raj, Touch-free flash sintering with magnetic induction within a reactor activated by the usual flash method, *J. Am. Ceram. Soc.* 105 (2022) 6517–6522. <https://doi.org/10.1111/jace.18601>.
- [153] Y. Zhang, J.-I. Jung, J. Luo, Thermal runaway, flash sintering and asymmetrical microstructural development of ZnO and ZnO–Bi₂O₃ under direct currents, *Acta Mater.* 94 (2015) 87–100. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.04.018>.
- [154] R. Raj, A. Kulkarni, J.-M. Lebrun, S. Jha, Flash sintering: A new frontier in defect physics and materials science, *MRS Bull.* 46 (2021) 36–43. <https://doi.org/10.1557/s43577-020-00011-1>.
- [155] M. Biesuz, P. Luchi, A. Quaranta, A. Martucci, V.M. Sglavo, Photoemission during flash sintering: An interpretation based on thermal radiation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3125–3130. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.050>.
- [156] M. Biesuz, V.M. Sglavo, Flash sintering of alumina: Effect of different operating conditions on densification, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2535–2542. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.021>.
- [157] Y. Dong, I. -Wei Chen, Predicting the Onset of Flash Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2333–2335. <https://doi.org/10.1111/jace.13679>.
- [158] J.G.P. Da Silva, H.A. Al-Qureshi, F. Keil, R. Janssen, A dynamic bifurcation criterion for thermal runaway during the flash sintering of ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1261–1267. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.048>.
- [159] M. Biesuz, V.M. Sglavo, Flash sintering of ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 115–143. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.048>.
- [160] R. Chaim, Liquid Film Capillary Mechanism for Densification of Ceramic Powders during Flash Sintering, *Materials*. 9 (2016) 280. <https://doi.org/10.3390/ma9040280>.
- [161] S.K. Jha, R. Raj, Electric Fields Obviate Constrained Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 3103–3109. <https://doi.org/10.1111/jace.13136>.
- [162] B. Yoon, V. Avila, I.R. Lavagnini, J.V. Campos, L.M. Jesus, Reactive Flash Sintering of Ceramics: A Review, *Adv. Eng. Mater.* 25 (2023) 2200731. <https://doi.org/10.1002/adem.202200731>.
- [163] M. Jongmanns, R. Raj, D.E. Wolf, Generation of Frenkel defects above the Debye temperature by proliferation of phonons near the Brillouin zone edge, *New J. Phys.* 20 (2018) 093013. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aadd5a>.
- [164] K.S. Naik, V.M. Sglavo, R. Raj, Flash sintering as a nucleation phenomenon and a model thereof, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 4063–4067. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.043>.
- [165] K.S. Naik, V.M. Sglavo, R. Raj, Field assisted sintering of ceramic constituted by alumina and yttria stabilized zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 2435–2442. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.042>.
- [166] J.A. Bejarano-Palma, B.M. Moshtaghioun, F.L. Cumbreira, D. Gómez-García, On the role of the electric field in the last-stage sintering of ceramics: A phase-field modelling approach, *Acta Mater.* 262 (2024) 119422. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.119422>.
- [167] J.S. Thorp, H.P. Buckley, The dielectric constants of current-blackened single crystal yttria-stabilized zirconia, *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 1401–1408. <https://doi.org/10.1007/BF00551662>.
- [168] R.E.W. Casselton, Blackening in yttria stabilized zirconia due to cathodic processes at solid platinum electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 4 (1974) 25–48. <https://doi.org/10.1007/BF00615903>.

- [169] F.K. Moghadam, T. Yamashita, D.A. Stevenson, Characterization of the current-blackening phenomena in scandia stabilized zirconia using transmission electron microscopy, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 2255–2259. <https://doi.org/10.1007/BF00541827>.
- [170] J. Janek, C. Korte, Electrochemical blackening of yttria-stabilized zirconia : morphological instability of the moving reaction front, *Solid State Ion.* 116 (1999) 181–195.
- [171] C. Gionco, M.C. Paganini, E. Giamello, R. Burgess, C. Di Valentin, G. Pacchioni, Paramagnetic Defects in Polycrystalline Zirconia: An EPR and DFT Study, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2243–2253. <https://doi.org/10.1021/cm400728j>.
- [172] H. Yoshida, P. Biswas, R. Johnson, M.K. Mohan, Flash-sintering of magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 554–562. <https://doi.org/10.1111/jace.14616>.
- [173] N. Morisaki, H. Yoshida, K. Matsui, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto, Synthesis of zirconium oxynitride in air under DC electric fields, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 083104. <https://doi.org/10.1063/1.4961624>.
- [174] H. Charalambous, S.K. Jha, H. Wang, X.L. Phuah, H. Wang, T. Tsakalakos, Inhomogeneous reduction and its relation to grain growth of titania during flash sintering, *Scr. Mater.* 155 (2018) 37–40. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.06.017>.
- [175] A. Eqbal, T. Chakrabarti, Study on the electrochemical effect of ZnO addition on flash sintering of 3 mol% yttria stabilized zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 6260–6271. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.05.048>.
- [176] H. Charalambous, S.K. Jha, X.L. Phuah, H. Wang, H. Wang, J.S. Okasinski, T. Tsakalakos, In situ measurement of temperature and reduction of rutile titania using energy dispersive x-ray diffraction, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 5503–5511. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.032>.
- [177] S.K. Jha, H. Charalambous, H. Wang, X.L. Phuah, C. Mead, J. Okasinski, H. Wang, T. Tsakalakos, In-situ observation of oxygen mobility and abnormal lattice expansion in ceria during flash sintering, *Ceram. Int.* 44 (2018) 15362–15369. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.186>.
- [178] M. Biesuz, V.M. Sglavo, Current-induced abnormal and oriented grain growth in corundum upon flash sintering, *Scr. Mater.* 150 (2018) 82–86. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.03.004>.
- [179] K. Nambu, H. Hayasaka, T. Yamamoto, H. Yoshida, Photoluminescence properties of undoped and Si^{4+} -doped polycrystalline Y_2O_3 phosphors prepared by flash-sintering, *Appl. Phys. Express.* 12 (2019) 075504. <https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab2b6e>.
- [180] Y. Yamashita, T. Kurachi, T. Tokunaga, H. Yoshida, T. Yamamoto, Blue photo luminescence from 3 mol% Y_2O_3 -doped ZrO_2 polycrystals sintered by flash sintering under an alternating current electric field, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 2072–2076. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.060>.
- [181] Y. Yamashita, A. Itoh, T. Tokunaga, H. Yoshida, T. Yamamoto, Blue photoluminescence at room temperature from Y_2O_3 -doped ZrO_2 polycrystals sintered by flash sintering, *Appl. Phys. Express.* 13 (2020) 035506. <https://doi.org/10.35848/1882-0786/ab7710>.
- [182] A. Itoh, T. Tokunaga, A. Kodaira, H. Yoshida, T. Yamamoto, Variation of photoluminescence intensity depending on the timing of electric field application during isothermal flash sintering for 3mol% Y_2O_3 - ZrO_2 polycrystal, *Ceram. Int.* 48 (2022) 28712–28717. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.185>.
- [183] R. Ono, A. Kodaira, T. Tokunaga, H. Yoshida, T. Yamamoto, A technique to modify the

- photoluminescence intensity of β -Ga₂O₃ polycrystals using an electric field during sintering, *J. Lumin.* 254 (2023) 119508. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119508>.
- [184] E. Sortino, J. Lebrun, A. Sansone, R. Raj, Continuous flash sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 1432–1440. <https://doi.org/10.1111/jace.15314>.
- [185] E. Gil-González, A. Perejón, P.E. Sánchez-Jiménez, M.J. Sayagués, R. Raj, L.A. Pérez-Maqueda, Phase-pure BiFeO₃ produced by reaction flash-sintering of Bi₂O₃ and Fe₂O₃, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 5356–5366. <https://doi.org/10.1039/C7TA09239C>.
- [186] R. Shi, Y. Pu, J. Ji, J. Li, X. Guo, W. Wang, M. Yang, Correlation between flash sintering and dielectric breakdown behavior in donor-doped barium titanate ceramics, *Ceram. Int.* 46 (2020) 12846–12851. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.055>.
- [187] J. Liebault, J. Vallayer, D. Goeuriot, D. Treheux, F. Thevenot, How the trapping of charges can explain the dielectric breakdown performance of alumina ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 389–397. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00186-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00186-2).
- [188] M.P. Harmer, E.W. Roberts, R.J. Brook, Rapid sintering of pure and doped α -Al₂O₃, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 78 (1979) 22–25.
- [189] E. Furlani, G. Tonello, S. Maschio, Recycling of steel slag and glass cullet from energy saving lamps by fast firing production of ceramics, *Waste Manag.* 30 (2010) 1714–1719. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.03.030>.
- [190] M. Kermani, C. Hu, S. Grasso, From pit fire to Ultrafast High-temperature Sintering (UHS): A review on ultrarapid consolidation, *Ceram. Int.* 49 (2023) 4017–4029. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.091>.
- [191] C. Wang, W. Ping, Q. Bai, H. Cui, R. Hensleigh, R. Wang, A.H. Brozena, Z. Xu, J. Dai, Y. Pei, C. Zheng, G. Pastel, J. Gao, X. Wang, H. Wang, J.-C. Zhao, B. Yang, X. (Rayne) Zheng, J. Luo, Y. Mo, B. Dunn, L. Hu, A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds, *Science*. 368 (2020) 521–526. <https://doi.org/10.1126/science.aaz7681>.
- [192] R.-F. Guo, H.-R. Mao, Z.-T. Zhao, P. Shen, Ultrafast high-temperature sintering of bulk oxides, *Scr. Mater.* 193 (2021) 103–107. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.10.045>.
- [193] J. Minkiewicz, G.M. Jones, S. Ghanizadeh, S. Bostanchi, T.J. Wasely, S.A. Yamini, V. Nekouie, Large-scale manufacturing of solid-state electrolytes: Challenges, progress, and prospects, *Open Ceram.* 16 (2023) 100497. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100497>.
- [194] W. Ji, J. Zhang, W. Wang, Z. Fu, R.I. Todd, The microstructural origin of rapid densification in 3YSZ during ultra-fast firing with or without an electric field, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 5829–5836. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.027>.
- [195] Y. Zhang, J. Nie, J.M. Chan, J. Luo, Probing the densification mechanisms during flash sintering of ZnO, *Acta Mater.* 125 (2017) 465–475. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.015>.
- [196] R. Raj, D.E. Wolf, C.N. Yamada, S.K. Jha, J. Lebrun, On the confluence of ultrafast high-temperature sintering and flash sintering phenomena, *J. Am. Ceram. Soc.* 106 (2023) 3983–3998. <https://doi.org/10.1111/jace.19070>.
- [197] J. Narayan, A new mechanism for field-assisted processing and flash sintering of materials, *Scr. Mater.* 69 (2013) 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.020>.
- [198] G. Corapecioglu, M.A. Gulgun, K. Kisslinger, S. Sturm, Shikhar.K. Jha, R. Raj, Microstructure and microchemistry of flash sintered K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124 (2016) 321–328.

<https://doi.org/10.2109/jcersj2.15290>.

[199] R. Chaim, Particle Surface Softening as Universal Behaviour during Flash Sintering of Oxide Nano-Powders, *Materials*. 10 (2017) 179. <https://doi.org/10.3390/ma10020179>.

[200] R. Chaim, G. Chevallier, A. Weibel, C. Estournès, Flash sintering of dielectric nanoparticles as a percolation phenomenon through a softened film, *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 145103. <https://doi.org/10.1063/1.4980853>.

[201] R. Chaim, C. Estournès, On thermal runaway and local endothermic/exothermic reactions during flash sintering of ceramic nanoparticles, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 6378–6389. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2040-y>.

[202] Y. Zhang, J. Nie, J. Luo, Flash sintering activated by bulk phase and grain boundary complexion transformations, *Acta Mater.* 181 (2019) 544–554. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.10.009>.

[203] M. Biesuz, V.M. Sglavo, Microstructural temperature gradient-driven diffusion: Possible densification mechanism for flash sintering of zirconia?, *Ceram. Int.* 45 (2019) 1227–1236. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.311>.

[204] J. Narayan, Unified model of field assisted sintering and related phenomena, *Scr. Mater.* 176 (2020) 117–121. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.09.012>.

[205] Y. Bai, Y. Zhang, Z. Tian, J. Zhang, Z. Shi, Effect of Current Density on the Microstructure and Mechanical Properties of 3YSZ/Al₂O₃ Composites by Flash Sintering, *Materials*. 15 (2022) 3110. <https://doi.org/10.3390/ma15093110>.

[206] Y. Sakka, Y. Oishi, K. Ando, Zr-Hf interdiffusion in polycrystalline Y₂O₃-(Zr + Hf)O₂, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3101–3105.

[207] A.J.A. Winnubst, P.J.M. Kroot, A.J. Burggraaf, AES/STEM grain boundary analysis of stabilized zirconia ceramics, *J. Phys. Chem. Solids*. 44 (1983) 955–960. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(83\)90144-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(83)90144-0).

[208] A. Hughes, S. Badwal, Impurity and yttrium segregation in yttria-tetragonal zirconia, *Solid State Ion.* 46 (1991) 265–274. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90225-Z](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90225-Z).

[209] Y. Sakka, Y. Oishi, K. Ando, S. Morita, Cation Interdiffusion and Phase Stability in Polycrystalline Tetragonal Ceria-Zirconia-Hafnia Solid Solution, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2610–2614. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06808.x>.

[210] X. Guo, Physical origin of the intrinsic grain-boundary resistivity of stabilized-zirconia: Role of the space-charge layers☆, *Solid State Ion.* 81 (1995) 235–242. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00180-E](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00180-E).

[211] K. Matsui, Grain-boundary structure and microstructure development mechanism in 2–8mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals, *Acta Mater.* 56 (2008) 1315–1325. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.026>.

[212] C. Kjølseth, H. Fjeld, Ø. Prytz, P.I. Dahl, C. Estournès, R. Haugsrud, T. Norby, Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}, *Solid State Ion.* 181 (2010) 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.01.014>.

[213] C.M. Osburn, R.W. Vest, Electrical Properties of Single Crystals, Bicrystals, and Polycrystals of MgO, *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1971) 428–435. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12380.x>.

[214] A. Tkach, L. Amaral, P.M. Vilarinho, A.M.R. Senos, Oxygen vacancies as a link between the

grain growth and grain boundary conductivity anomalies in titanium-rich strontium titanate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2547–2552. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.014>.

[215] X. Guo, R. Waser, Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 151–210. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.07.001>.

[216] W.J. Bowman, J. Zhu, R. Sharma, P.A. Crozier, Electrical conductivity and grain boundary composition of Gd-doped and Gd/Pr co-doped ceria, *Solid State Ion.* 272 (2015) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.12.006>.

[217] S. Chao, F. Dogan, Effects of Manganese Doping on the Dielectric Properties of Titanium Dioxide Ceramics: Effects of Manganese Doping on Titanium Dioxide Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 179–186. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04039.x>.

[218] S.U. Asad, S.U. Rehman, H. Tariq, S. Perveen, F. Amin, M. Nadeem, F. Azad, Effect of annealing environment on dielectric properties of erbium oxide, *Ceram. Int.* 48 (2022) 23536–23542. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.001>.

[219] T.B. Holland, U. Anselmi-Tamburini, D.V. Quach, T.B. Tran, A.K. Mukherjee, Effects of local Joule heating during the field assisted sintering of ionic ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3667–3674. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.033>.

[220] S.-W. Kim, S.G. Kim, J.-I. Jung, S.-J.L. Kang, I.-W. Chen, Enhanced Grain Boundary Mobility in Yttria-Stabilized Cubic Zirconia under an Electric Current, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 4231–4238. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04800.x>.

[221] Y. Dong, H. Wang, I.-W. Chen, Electrical and hydrogen reduction enhances kinetics in doped zirconia and ceria: I. grain growth study, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 876–886. <https://doi.org/10.1111/jace.14615>.

[222] Y. Dong, I. Chen, Electrical and hydrogen reduction enhances kinetics in doped zirconia and ceria: II. Mapping electrode polarization and vacancy condensation in YSZ, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 1058–1073. <https://doi.org/10.1111/jace.15274>.

[223] V. Prajzler, K. Maca, P. Šťastný, R.I. Todd, Abnormal grain growth in DC flash sintered 3-mol% yttria-stabilized zirconia ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 105 (2022) 5562–5568. <https://doi.org/10.1111/jace.18542>.

[224] S. Yang, N. Han, Y. Dai, X. Fu, P. Wei, L. Fan, Effects of current density and holding time on the densification and microstructure of flash-sintered MgAl_2O_4 ceramic discs, *Ceram. Int.* 49 (2023) 39289–39294. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.273>.

[225] W. Xu, A. Maksymenko, S. Hasan, J.J. Meléndez, E. Olevsky, Effect of external electric field on diffusivity and flash sintering of 8YSZ: A molecular dynamics study, *Acta Mater.* 206 (2021) 116596. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.116596>.

[226] Y. Dong, L. Qi, A. Alvarez, J. Li, I.-W. Chen, Enhanced mobility of cations and anions in the redox state: The polaronium mechanism, *Acta Mater.* 232 (2022) 117941. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117941>.

[227] Y. Dong, Redox enhanced slow ion kinetics in oxide ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* (2023) jace.19441. <https://doi.org/10.1111/jace.19441>.

[228] S. Yang, P. Wei, R. Pang, L. Fan, X. Fu, L. An, Effects of doping cations on the densification and microstructure of flash-sintered $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 2045–2050.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.12.001>.

[229] Y. Zhang, J. Luo, Promoting the flash sintering of ZnO in reduced atmospheres to achieve nearly full densities at furnace temperatures of $<120^{\circ}\text{C}$, *Scr. Mater.* 106 (2015) 26–29. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.04.027>.

[230] L.B. Caliman, E. Bichaud, P. Soudant, D. Gouvea, M.C. Steil, A simple flash sintering setup under applied mechanical stress and controlled atmosphere, *MethodsX*. 2 (2015) 392–398. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2015.10.004>.

[231] P. Tatarko, S. Grasso, T.G. Saunders, V. Casalegno, M. Ferraris, M.J. Reece, Flash joining of CVD-SiC coated Cf/SiC composites with a Ti interlayer, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3841–3848. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.016>.

[232] R.P. Ingel, D.L. Iii, Lattice Parameters and Density for Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 325–332. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04741.x>.

[233] M.D. Uchic, M.A. Groeber, D.M. Dimiduk, J.P. Simmons, 3D microstructural characterization of nickel superalloys via serial-sectioning using a dual beam FIB-SEM, *Scr. Mater.* 55 (2006) 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.02.039>.

[234] T. Hara, K. Tsuchiya, K. Tsuzaki, X. Man, T. Asahata, A. Uemoto, Application of orthogonally arranged FIB-SEM for precise microstructure analysis of materials, *J. Alloys Compd.* 577 (2013) S717–S721. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.019>.

[235] L. Harrison, Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1191–1199.

[236] T. Suzuoka, Lattice and grain boundary diffusion in polycrystals, *Mater. Trans.* 2 (1961) 25–33. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.2.25>.

[237] T. Suzuoka, Exact solutions of two ideal cases in grain boundary diffusion problem and the application to sectioning method, *J. Phys. Soc. Jpn.* 19 (1964) 839–851. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.19.839>.

[238] C. Herzig, R. Willecke, K. Vierende, Self-diffusion and fast cobalt impurity diffusion in the bulk and in grain boundaries of hexagonal titanium, *Philos. Mag. A*. 63 (1991) 949–958. <https://doi.org/10.1080/01418619108213927>.

[239] S. Swaroop, M. Kilo, C. Argirusis, G. Borchardt, A.H. Chokshi, Lattice and grain boundary diffusion of cations in 3YTZ analyzed using SIMS, *Acta Mater.* 53 (2005) 4975–4985. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.05.031>.

[240] H. Yoshida, M. Kodo, K. Soga, T. Yamamoto, Doping effect on sinterability of polycrystalline yttria: From the viewpoint of cation diffusivity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3103–3114. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.010>.

[241] P. Shewmon, Diffusion in solids, *McGraw-Hill Book Company*, NY, 1963. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48206-4>.

[242] J. Crank, The mathematics of diffusion, 2d ed, *Clarendon Press*, Oxford, 1975. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4145-1_3.

[243] I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust, Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion, 3rd ed., England: *John Wiley & Sons, Ltd.*, West Sussex, 1995. <https://doi.org/10.1023/A:1008650627803>.

[244] E. Hart, On the role of dislocations in bulk diffusion, *Acta Metall.* 5 (1957) 597. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(57\)90127-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(57)90127-X).

- [245] A. Le Claire, The analysis of grain boundary diffusion measurements, *Br. J. Appl. Phys.* 14 (1963) 351–356. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/14/6/317>.
- [246] W. Harrison, Electronic structure and the properties of solids, *Dover Publications, Inc.*, New York, 1980.
- [247] H. Charalambous, S.K. Jha, K.S.N. Vikrant, R.E. García, X.L. Phuah, H. Wang, H. Wang, A. Mukherjee, T. Tsakalakos, Electric field-induced grain boundary degradation mechanism in yttria stabilized zirconia, *Scr. Mater.* 204 (2021) 114130. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114130>.
- [248] S. Xue, X. Li Phuah, J. Jian, Q. Li, J. Li, B. Yang, D. Zhang, H. Wang, T. Tsakalakos, A.K. Mukherjee, H. Wang, X. Zhang, *In situ* studies on defect formation dynamics in flash-sintered TiO₂, *Nanoscale*. 15 (2023) 16752–16765. <https://doi.org/10.1039/D3NR02630B>.
- [249] M. Yoshiya, T. Oyama, Impurity and vacancy segregation at symmetric tilt grain boundaries in Y₂O₃-doped ZrO₂, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 4176–4190. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5352-8>.
- [250] W.J. Bowman, A. Darbal, P.A. Crozier, Linking Macroscopic and Nanoscopic Ionic Conductivity: A Semiempirical Framework for Characterizing Grain Boundary Conductivity in Polycrystalline Ceramics, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 507–517. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b15933>.
- [251] T. Bak, J. Nowotny, K. Prince, M. Rekas, C.C. Sorrell, Grain Boundary Diffusion of Magnesium in Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2244–2250. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00442.x>.
- [252] J.R. Manning, Correlation Effects and Activation Energies for Diffusion in Alloys, *Z. Für Naturforschung A*. 26 (1971) 69–76. <https://doi.org/10.1515/zna-1971-0114>.
- [253] K. Hirano, Diffusion in aluminum -Self-diffusion and impurity diffusion-, *Keikinzoku*. 29 (1979) 249–262.
- [254] S.I.A. Jalali, R. Raj, Reactive flash sintering in a bilayer of zirconia and lanthana: Measurement of the diffusion coefficient in real time, *J. Am. Ceram. Soc.* 106 (2023) 867–877. <https://doi.org/10.1111/jace.18804>.
- [255] A.H. Chokshi, Diffusion, diffusion creep and grain growth characteristics of nanocrystalline and fine-grained monoclinic, tetragonal and cubic zirconia, *Scr. Mater.* 48 (2003) 791–796. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00519-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00519-5).
- [256] X. Guo, Role of space charge in the grain boundary blocking effect in doped zirconia, *Solid State Ion.* 154–155 (2002) 555–561. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00491-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00491-5).
- [257] R.I. Todd, Flash sintering of ceramics: a short review, *Proc. IV Adv. Ceram. Appl. Conf.* (2017) 1–12.
- [258] J. Narayan, Grain growth model for electric field-assisted processing and flash sintering of materials, *Scr. Mater.* 68 (2013) 785–788. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.01.008>.
- [259] J. Wang, D. Yang, H. Conrad, Transient-regime grain growth in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia annealed without and with a DC electric field, *Scr. Mater.* 69 (2013) 351–353. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05.001>.
- [260] H. Conrad, D. Yang, Effect of the strength of an AC electric field compared to DC on the sintering rate and related grain size of zirconia (3Y-TZP), *Mater. Sci. Eng. A*. 559 (2013) 591–594. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.146>.
- [261] H. Conrad, J. Wang, Equivalence of AC and DC electric field on retarding grain growth in

- yttria-stabilized zirconia, *Scr. Mater.* 72–73 (2014) 33–34. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.10.010>.
- [262] D. Liu, J. Liu, Y. Gao, F. Liu, K. Li, J. Xia, Y. Wang, L. An, Effect of the applied electric field on the microstructure and electrical properties of flash-sintered 3YSZ ceramics, *Ceram. Int.* 42 (2016) 19066–19070. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.065>.
- [263] C.A. Grimley, A.L.G. Prette, E.C. Dickey, Effect of boundary conditions on reduction during early stage flash sintering of YSZ, *Acta Mater.* 174 (2019) 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.05.001>.
- [264] K. Ren, J. Xia, Y. Wang, Grain growth kinetics of 3 mol% yttria-stabilized zirconia during flash sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 1366–1373. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.032>.
- [265] J. Dong, M. Biesuz, V.M. Sglavo, M. Kermani, X. Su, T. Saunders, C. Hu, S. Grasso, Athermal electric field effects in flash sintered zirconia, *Adv. Appl. Ceram.* 120 (2021) 193–201. <https://doi.org/10.1080/17436753.2021.1919361>.
- [266] S. Yao, Y. Liu, D. Liu, K. Zhao, J. Liu, Flash sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ ceramics under alternating current electric field, *Ceram. Int.* 48 (2022) 36764–36772. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.239>.
- [267] M. Asadikiya, Y. Zhong, Oxygen ion mobility and conductivity prediction in cubic yttria-stabilized zirconia single crystals, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 1699–1709. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1625-1>.
- [268] K. Nambu, A. Ishii, K. Soga, K. Morita, Promoting effects of alternating current and input power on grain growth behavior of cubic ZrO_2 polycrystals, *J. Am. Ceram. Soc.* (In Press).
- [269] R. Apetz, M.P.B. Bruggen, Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 480–486. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x>.
- [270] A.A. Sharif, P.H. Imamura, T.E. Mitchell, M.L. Mecartney, Control of grain growth using intergranular silicate phases in cubic yttria stabilized zirconia, *Acta Mater.* 46 (1998) 3863–3872. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00080-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00080-9).
- [271] B. Aktas, S. Tekeli, M. Kucuktuvek, Grain growth and sinterability in Er_2O_3 -doped cubic zirconia (c- ZrO_2), *Int. J. Mater. Res.* 105 (2014) 208–214. <https://doi.org/10.3139/146.110999>.
- [272] K.B. Alexander, P.F. Becher, S.B. Waters, A. Bleier, Grain Growth Kinetics in Alumina-Zirconia (CeZTA) Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 939–946. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07250.x>.
- [273] F.A. Nichols, Theory of Grain Growth in Porous Compacts, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 4599–4602. <https://doi.org/10.1063/1.1708102>.
- [274] R. Chaim, Activation energy and grain growth in nanocrystalline Y-TZP ceramics, *Mater. Sci. Eng. A.* 486 (2008) 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.022>.
- [275] R. Chaim, G. Chevallier, A. Weibel, C. Estournès, Grain growth during spark plasma and flash sintering of ceramic nanoparticles: a review, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 3087–3105. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1761-7>.
- [276] H. Conrad, D. Yang, Dependence of the sintering rate and related grain size of yttria-stabilized polycrystalline zirconia (3Y-TZP) on the strength of an applied DC electric field, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 8523–8529. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.08.022>.
- [277] J. Wang, H. Conrad, Contribution of the space charge to the grain boundary energy in yttria-

- stabilized zirconia, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 6074–6080. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8331-z>.
- [278] N. Morisaki, T. Tokunaga, K. Kobayashi, A. Kodaira, T. Yamamoto, Excess oxygen-vacancy formed by FAST regime of direct-current electric field during flash sintering for 3 mol%–10 mol% Y_2O_3 -doped ZrO_2 , *Ceram. Int.* 48 (2022) 12091–12097. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.069>.
- [279] S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo, F. Gu, D.Y. Tang, Z.L. Dong, G.E.B. Tan, W.X. Que, T.S. Zhang, S. Li, L.B. Kong, Transparent ceramics: Processing, materials and applications, *Prog. Solid State Chem.* 41 (2013) 20–54. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>.
- [280] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He, 3D printing of ceramics: A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 661–687. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>.
- [281] A.G. Evans, Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 187–206. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06493.x>.
- [282] F. Tavangarian, D. Hui, G. Li, Crack-healing in ceramics, *Compos. Part B Eng.* 144 (2018) 56–87. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.025>.
- [283] I.A. Chou, H.M. Chan, M.P. Harmer, Effect of Annealing Environment on the Crack Healing and Mechanical Behavior of Silicon Carbide-Reinforced Alumina Nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 1203–1208. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02469.x>.
- [284] Houjou K., Ando K., Takahashi K., Crack -Healing Behaviour of Zirconia/SiC Composite Ceramics, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* 58 (2009) 510–515. <https://doi.org/10.2472/jsms.58.510>.
- [285] Z. Derelioglu, On the use of B-alloyed MoSi_2 particles as crack healing agents in yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2015).
- [286] M. Stumpf, Nb_2AlC -particle induced accelerated crack healing in ZrO_2 -matrix composites, *Ceram. Int.* (2018). <https://doi.org/10.4416/JCST2018-00013>.
- [287] H.D. Vu, M. Nanko, Crack-Healing Behavior and Mechanical Strength Recovery of 5 vol% Silicon Carbide Particle Dispersed Yttrium Monosilicate Composites, *Mater. Trans.* 60 (2019) 149–155. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018193>.
- [288] P. Greil, Self-Healing Engineering Ceramics with Oxidation-Induced Crack Repair, *Adv. Eng. Mater.* 22 (2020) 1901121. <https://doi.org/10.1002/adem.201901121>.
- [289] T. Osada, T. Hara, M. Mitome, S. Ozaki, T. Abe, K. Kamoda, T. Ohmura, Self-healing by design: universal kinetic model of strength recovery in self-healing ceramics, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 21 (2020) 593–608. <https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1796468>.
- [290] K. Matsui, H. Yoshida, Y. Ikuhara, Review: microstructure-development mechanism during sintering in polycrystalline zirconia, *Int. Mater. Rev.* 63 (2018) 375–406. <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1402424>.
- [291] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 533–538. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>.
- [292] K. Hiraga, K. Morita, B.-N. Kim, Y. Sakka, Fracture Toughness of Yttria-Stabilized Cubic Zirconia (8Y-CSZ) Doped with Pure Silica, *Mater. Trans.* 45 (2004) 3324–3329.
- [293] L. Donzel, S.G. Roberts, Microstructure and mechanical properties of cubic zirconia (8YSZ)/SiC nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2457–2462. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00117-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00117-5).

- [294] L.M. Navarro, P. Recio, J.R. Jurado, P. Duran, Preparation and properties evaluation of zirconia-based/Al₂O₃ composites as electrolytes for solid oxide fuel cell systems, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 1949–1960. <https://doi.org/10.1007/BF00353015>.
- [295] N.-H. Kwon, G.-H. Kim, H.S. Song, H.-L. Lee, Synthesis and properties of cubic zirconia–alumina composite by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A.* 299 (2001) 185–194. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01376-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01376-9).
- [296] A.A. Griffith, VI. The phenomena of rupture and flow in solids, *Philos. Trans. R. Soc. A.* 221 (1921) 163. <https://doi.org/10.1098/rsta.1921.0006>.
- [297] G.R. Irwin, Fracture Dynamics, Fracturing of Metals, *Open J. Met.* 8 (1948) 147. <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=2342028>.
- [298] E. Orowan, Fracture and strength of solids, *Rep. Prog. Phys.* 12 (1949) 185. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/12/1/309>.
- [299] M. Gerstl, E. Navickas, G. Friedbacher, F. Kubel, M. Ahrens, J. Fleig, The separation of grain and grain boundary impedance in thin yttria stabilized zirconia (YSZ) layers, *Solid State Ion.* 185 (2011) 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.01.008>.
- [300] M. Gerstl, E. Navickas, M. Leitgeb, G. Friedbacher, F. Kubel, J. Fleig, The grain and grain boundary impedance of sol–gel prepared thin layers of yttria stabilized zirconia (YSZ), *Solid State Ion.* 225 (2012) 732–736. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.012>.
- [301] K. Kitazawa, R.L. Coble, Chemical Diffusion in Polycrystalline Al₂O₃ as Determined from Electrical Conductivity Measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 250–253. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10880.x>.
- [302] C. Piconi, G. Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials.* 20 (1999) 1–25. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00010-6).
- [303] J. Kelly, I. Denry, Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview, *Dent. Mater.* 24 (2008) 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.005>.
- [304] K. Matsui, K. Nakamura, M. Saito, A. Kuwabara, H. Yoshida, Y. Ikuhara, Low-temperature degradation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal: Effect of Y³⁺ distribution in grain interiors, *Acta Mater.* 227 (2022) 117659. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117659>.
- [305] W.B. Hanson, K.I. Ironside, J.A. Fernie, Active metal brazing of zirconia, *Acta Mater.* 48 (2000) 4673–4676. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00256-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00256-1).
- [306] D. Sciti, A. Bellosi, L. Esposito, Bonding of zirconia to super alloy with the active brazing technique, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 45–52. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00162-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00162-X).
- [307] Y.N. Liang, M.I. Osendi, P. Miranzo, Joining mechanism in Si₃N₄ bonded with a Ni–Cr–B interlayer, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 547–553. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00100-0).
- [308] Y. Liu, Z.R. Huang, X.J. Liu, Joining of sintered silicon carbide using ternary Ag–Cu–Ti active brazing alloy, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3479–3484. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.016>.
- [309] Y.M. He, J. Zhang, C.F. Liu, Y. Sun, Microstructure and mechanical properties of Si₃N₄/Si₃N₄ joint brazed with Ag–Cu–Ti+SiC composite filler, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 2819–2825. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.065>.
- [310] M. Ali, K.M. Knowles, P.M. Mallinson, J.A. Fernie, Microstructural evolution and characterisation of interfacial phases in Al₂O₃/Ag–Cu–Ti/Al₂O₃ braze joints, *Acta Mater.* 96 (2015) 143–158. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.05.048>.

- [311] M. Patel, V. Singh, S. Singh, V.V. Bhanu Prasad, Micro-structural evolution during diffusion bonding of C-SiC/C-SiC composite using Ti interlayer, *Mater. Charact.* 135 (2018) 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.11.031>.
- [312] R.J. Hellmig, H. Ferkel, Using Alumina Nanopowder as Cement in Bonding of Alumina Ceramics, *Phys. Status Solidi A.* 175 (1999) 549–553. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199910\)175:2<549::AID-PSSA549>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199910)175:2<549::AID-PSSA549>3.0.CO;2-#).
- [313] J. Ye, A. Dominguez-Rodriguez, Joining of Y-TZP parts, *Scr. Metall. Mater.* 33 (1995) 441–445. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(95\)00206-B](https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00206-B).
- [314] A. Domínguez-Rodríguez, A. Bravo-León, J.D. Ye, M. Jiménez-Melendo, Grain size and temperature dependence of the threshold stress for superplastic deformation in yttria-stabilized zirconia polycrystals, *Mater. Sci. Eng. A.* 247 (1998) 97–101. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00837-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00837-X).
- [315] A. Dominguez-Rodriguez, F. Guiberteau, M. Jimenez-Melendo, Heterogeneous junction of yttria partially stabilized zirconia by superplastic flow, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1631–1636. <https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0224>.
- [316] A. Dominguez-Rodriguez, M. Jimenez-Melendo, Superplasticity of YTZP: New approach and application, *Mater. Trans. JIM.* 40 (1999) 830–835. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.40.830>.
- [317] F. Gutierrez-Mora, A. Domínguez-Rodríguez, J.L. Routbort, R. Chaim, F. Guiberteau, Joining of yttria-tetragonal stabilized zirconia polycrystals using nanocrystals, *Scr. Mater.* 41 (1999) 455–460. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00190-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00190-6).
- [318] A. Dominguez-Rodriguez, F. Gutierrez-Mora, M. Jimenez-Melendo, J.L. Routbort, R. Chaim, Current understanding of superplastic deformation of Y-TZP and its application to joining, *Mater. Sci. Eng. A.* 302 (2001) 154–161. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01368-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01368-X).
- [319] H. Muto, A. Matsuda, M. Sakai, Superplastic joining of 3Y-TZP, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 379–384. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.045>.
- [320] T.K. Gupta, F.F. Lange, J.H. Bechtold, Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 1464–1470. <https://doi.org/10.1007/BF00553200>.
- [321] D.Y. Lee, D.-J. Kim, K.-S. Cho, Mechanical Properties of Hot-Pressed TZP Ceramics Doped with Y_2O_3 and Nb_2O_5 , *Mater. Trans. JIM.* 39 (1998) 262–267. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.39.262>.
- [322] Y. Sun, Y. Zhang, J. Guo, Microstructure and bending strength of 3Y-TZP ceramics by liquid-phase sintering with CAS addition, *Ceram. Int.* 29 (2003) 229–232. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00097-4](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00097-4).
- [323] T. Kosmač, A. Kocjan, Ageing of dental zirconia ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2613–2622. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.024>.
- [324] G. Skandan, H. Hahn, M. Roddy, W.R. Cannon, Ultrafine-Grained Dense Monoclinic and Tetragonal Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1706–1710. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07040.x>.
- [325] R.L. Fullman, Measurement of Particle Sizes in Opaque Bodies, *JOM.* 5 (1953) 447–452. <https://doi.org/10.1007/BF03398971>.
- [326] M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, A. Bravo-León, Superplastic Flow of Fine-Grained Yttria-Stabilized Zirconia Polycrystals: Constitutive Equation and Deformation Mechanisms, *J.*

- Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 2761–2776. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02695.x>.
- [327] F. Wakai, S. Sakaguchi, Y. Matsuno, Superplasticity of yttria-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals, *Adv. Ceram. Mater.* 1 (1986) 259–263.
- [328] A.H. Chokshi, Superplasticity in fine grained ceramics and ceramic composites: current understanding and future prospects, *Mater. Sci. Eng. A.* 166 (1993) 119–133. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90316-7](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90316-7).
- [329] A.H. Chokshi, A.K. Mukherjee, T.G. Langdon, Superplasticity in advanced materials, *Superplast. Adv. Mater.* (1993). [https://doi.org/10.1016/0927-796X\(93\)90009-R](https://doi.org/10.1016/0927-796X(93)90009-R)
- [330] K. Hiraga, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, T.S. Suzuki, Y. Sakka, High-strain-rate superplasticity in oxide ceramics, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8 (2007) 578–587. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2007.09.006>.
- [331] H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, M. Kodo, K. Soga, T. Yamamoto, Densification of Nanocrystalline Yttria by Low Temperature Spark Plasma Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1707–1710. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02337.x>.
- [332] L. Smrčok, Rietveld refinement of Y₂O₃ using the Pearson VII profile shape function, *Cryst. Res. Technol.* 24 (1989) 607–611. <https://doi.org/10.1002/crat.2170240609>.
- [333] M. Hartmanová, Defect structure and physical properties of Y₂O₃, *Solid State Ion.* 36 (1989) 137–142. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90157-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90157-4).
- [334] V.D. Patton, C.C. Wang, S.A. Akbar, M.A. Alim, The ac electrical behavior of polycrystalline yttria, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 1757–1762. <https://doi.org/10.1063/1.360205>.
- [335] S. Grasso, Y. Sakka, N. Rendtorff, C. Hu, G. Maizza, H. Borodianska, O. Vasylykiv, Modeling of the temperature distribution of flash sintered zirconia, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 119 (2011) 144–146. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.144>.

研究業績

(1) 査読付き学術論文

1. K. Nambu, A. Ishii, K. Soga, K. Morita, “Promoting effects of alternating current and input power on grain growth behavior of cubic ZrO₂ polycrystals”, *J. Am. Ceram. Soc.* In press.
2. K. Nambu, T. Kitaoka, K. Morita, K. Soga, T. Tokunaga, T. Yamamoto, H. Masuda, H. Yoshida, “Flash self-joining of Y-TZP ceramics assisted with an AC electric field”, *J. Am. Ceram. Soc.* 106, 2073-2082 (2023).
3. F.S. Ong, S. K. Nambu, K. Hosoi, K. Kawamura, H. Masuda, B. Feng, K. Matsui, Y. Ikuhara, H. Yoshida “Tetragonal phase stabilization and densification in AC flash-sintered 1.5 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals with high toughness”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, in press (2023).
4. S. Kawabata, S. Takahashi, K. Nambu, K. Morita, “Effect of DC and AC Electric Fields on Crack Healing Behavior in 8 mol% Yttria Stabilized Cubic Zirconia Polycrystal”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 106, 1-14(2023).
5. M. Tasaka, K. Maeda, K. Nambu, H. Motomura, H. Yoshida, Sintering and deformation properties of forsterite + diopside aggregates under electric field, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 341, 107051(2023).
6. S. Takahashi, K. Morita, K. Nambu, D. Terada, K. Kobayashi, T. Tokunaga, T. Yamamoto, “Effect of initial grain size on crack healing behavior under DC electric field of zirconia (8Y-CSZ) ceramic”, *Advanced Engineering Materials*, 2201807(2023).
7. D. Morikawa, K. Morita, K. Nambu, H. Yoshida, K. Soga, “Effect of Direct and Alternative Current (DC and AC) Fields on Creep Behavior of 8 mol% Y₂O₃ Stabilized Cubic ZrO₂ Polycrystal”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 43, 3498-3506(2023).
8. A. Nakamoto, K. Nambu, H. Masuda, H. Yoshida, “Chemical bonding and crystal structure in flash sintered Y₂O₃ under DC or AC field”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43, 3516-3523(2023).
9. H. Motomura, D. Tamao, K. Nambu, H. Masuda, H. Yoshida, “Athermal effect of flash event on high-temperature plastic deformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42, 5045 (2022).
10. K. Nambu, K. Morita, K. Soga, T. Yamamoto, H. Masuda, H. Yoshida, “Densification of Y₂O₃ by flash sintering under an AC electric field”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42, 567-575 (2022).
11. K. Nambu, H. Hayasaka, T. Yamamoto, and H. Yoshida, “Photoluminescence properties of undoped and Si⁴⁺-doped polycrystalline Y₂O₃ phosphors prepared by flash-sintering”, *Applied Physics Express* 12, 075504 (2019).

(2) 国際会議における発表

1. K. Nambu, K. Morita, H. Masuda, H. Yoshida, "Flash sintering of Y2O3 under an AC electric field", Sintering 2023, Gifu, August 27, 2023.
2. K. Nambu, K. Morita, K. Morita, T. Tokunaga, T. Yamamoto, H. Masuda, H. Yoshida, "High-speed self-joining of 3Y-TZP using an AC electric field", ICSAM 2023, Barcelona, July 10, 2023.
3. K. Nambu, K. Morita, T. Tokunaga, T. Yamamoto, H. Masuda, H. Yoshida, "Self-joining of Y-TZP by flash event under an AC electric field", Electric Field Enhanced Processing of Advanced Materials III 2023, Tomar, March 18, 2023.
4. K. Nambu, T. Kitaoka, K. Morita, K. Soga, T. Yamamoto, H. Masuda, H. Yoshida, "Flash joining of TZP under AC electric field", MRM2021 Materials Research Meeting, Pacifico Yokohama (Hybrid), December 13, 2021.

他 11 件

(3) 国内会議における発表

1. 南部洸太, 折本直也, 曾我公平, 吉田英弘, 森田孝治, 「強電場下における c-ZrO₂ の拡散挙動の調査」, 日本金属学会 2023 年秋期(第 173 回)講演大会, 富山大学, 2023 年 9 月 20 日(水), 口頭発表.
2. 南部洸太, 折本直也, 曾我公平, 吉田英弘, 森田孝治 「強電場下における立方晶ジルコニア多結晶体の拡散挙動」, 粉体粉末冶金協会 131 回講演大会, 早稲田大学, 2023 年 06 月 08 日(火), 口頭発表
3. 南部洸太, 北岡泰佑, 森田孝治, 山本剛久, 増田紘士, 吉田英弘, 「交流電場下でのフラッシュ現象を利用した 3Y-TZP の高速接合」, 日本金属学会 2022 年秋期(第 171 回)講演大会, 福岡工業大学, 2022 年 9 月 21 日(水), 口頭発表.
4. 南部洸太, 北岡泰佑, 森田孝治, 曾我公平, 山本剛久, 増田紘士, 吉田英弘, 「フラッシュ現象を利用した TZP 緻密体の接合」, 日本金属学会 2021 年秋期(第 169 回)講演大会, オンライン, 2021 年 09 月 17 日(金), 口頭発表.

他 20 件

(4) 受賞歴

1. 南部洸太, 粉体粉末冶金協会, 優秀講演発表賞 受賞, 2023 年 7 月

謝辞

本論文は、著者が九州大学大学院工学府材料工学専攻博士後期課程在学中に、同専攻の森田孝治教授(物質・材料研究機構 多結晶光学材料グループ グループリーダー)のご指導のもとに行った研究成果および、東京大学工学系研究科マテリアル工学専攻の吉田英弘教授との共同研究によって得られた研究成果を取りまとめたものです。

森田孝治教授には、修士課程を含めた5年間に渡り、研究遂行への懇切丁寧なご指導・ご鞭撻を賜りました。俯瞰的かつ多角的に物事を捉える思考を伝授してくださったことは、私自身の視野が広がる大きな学びとなりました。また、研究成果を発信する場を国内・外問わず数多く提供して下さり、博士課程の早い段階から貴重な経験・知見を得ることができました。ここに、心よりの感謝を申し上げます。

本論文の執筆当たって、副査を引き受けて下さりました尾崎由紀子教授(工学研究院材料工学部門)、林克郎教授(工学研究院 応用化学部門)には、丁寧な審査をして頂くとともに懇切丁寧なご指導を頂きました。心より感謝申し上げます。

東京大学の吉田英弘教授には、終始熱意のこもったご指導を賜るとともに、貴重な叱咤激励を頂きました。常に新しい切り口を模索し、新たな知見を求めて鋭い洞察を続ける研究姿勢は、私の考え方を根幹から変えるきっかけになりました。心よりの感謝を申し上げます。

同じく、東京大学の増田紘士講師は、本研究に対して客観的の的を射たご指摘を下さり、私自身多くの学びと気づきを得ることができました。研究のみならず精神面も含めて私を支えて下さり、多くの困難を乗り越えることができました。心より感謝申し上げます。

本論文における微細組織観察は、名古屋大学の山本剛久教授および徳永智春助教にご協力いただきました。快くご支援・ご協力して頂いたこと心より感謝申し上げます。

第2章にて実施した3次元組織観察は、物質・材料研究機構の原徹博士(微細組織解析グループ グループリーダー)および原由佳氏にご協力頂きました。深く御礼申し上げます。

本研究は、JSPS 科研費(No. 22J11973)によりご支援頂きました。また、JSPS 特別研究員として、研究奨励金により日々の生活をご支援いただきました。心より御礼申し上げます。

研究生活を共にした森田・吉田研究室の皆様とは、非常に楽しい時間を過ごすことができました。学生同士で交わす益体のない日常会話が、私の大切な心の支えになりました。何よりも、コロナ禍を経て、学会参加後に現地で皆様と乾杯できたことは最高の思い出です。

本研究の遂行を通じて、多くのことを学び考え、ときには悩み、挫折と克服を繰り返すことで人間として成長することが出来ました。後に振り返っても、この5年間の惜しむことはないと思います。このような貴重な機会を与えて下さった皆様に重ねて御礼申し上げます。

最後に、私が5年間の研究生活を無事乗り越えられたのは、両親の理解と精神的・経済的な支援のおかげです。最大限の感謝をここに申し上げます。

2024年2月吉日
南部洸太