

3次元観察による焼結中の  
アルミナセラミックスの粗大欠陥の  
発達過程の解明

本堂 剛

2018年3月

# 目次

<b>第1章 序論</b> .....	<b>1-20</b>
1.1 はじめに.....	1
1.2 セラミックス製造工程とその問題点.....	1
1.2.1 原料粉体 .....	1
1.2.2 セラミックス成形工程 .....	2
1.2.3 原料粉体と成形体の内部構造が焼結体の微構造に及ぼす影響 .....	4
1.3 セラミックス成形体及び焼結体の構造観察法.....	8
1.3.1 水銀圧入法.....	8
1.3.2 走査型電子顕微鏡及び電界放射型走査電子顕微鏡.....	9
1.3.3 浸液透光法を用いた光学顕微鏡観察 .....	9
1.3.4 マイクロ X 線コンピュータ断層撮影法による非破壊内部構造観察 .....	10
1.4 既存のセラミックス構造観察における問題点と新たなアプローチ .....	11
1.5 本研究の目的.....	12
1.6 論文の構成 .....	12
参考文献 .....	14
<b>第2章 マイクロ X 線コンピュータ断層撮影法を取り入れたセラミックス構造観察の 検討</b> .....	<b>21-44</b>
2.1 緒言 .....	21
2.2 コンピュータ断層撮影法の原理について.....	22
2.3 実験方法.....	23
2.3.1 観察に使用するサンプルの成形方法 .....	23

2.3.1.1 造孔材を含んだアルミナ成形体 .....	23
2.3.1.2 アルミナ顆粒の性状と乾式プレス成形体の製造方法.....	24
2.3.2 成形体の内部構造観察 .....	26
2.4 実験結果と考察 .....	27
2.4.1 造孔材を含んだアルミナ成形体の内部構造観察 .....	27
2.4.2 アルミナ顆粒の性状と成形体の内部構造評価.....	29
2.5 結言 .....	38
参考文献 .....	40

### 第3章 アルミナ顆粒から作製した成形体の焼結に伴う構造変化と粗大欠陥の発達過

程の解明 .....	45-63
3.1 緒言 .....	45
3.2 実験方法.....	46
3.2.1 焼結および焼結に伴う内部構造変化の評価 .....	46
3.3 実験結果と考察 .....	48
3.3.1 焼結に伴う収縮率と相対密度の評価 .....	48
3.3.2 マイクロ X 線 CT を用いた焼結に伴う粗大欠陥の発達過程 .....	48
3.3.3 焼結に伴う粗大欠陥のサイズ分布 .....	53
3.3.4 焼結初期での顆粒内の焼結 .....	54
3.3.5 顆粒単位での不均一な焼結 .....	56
3.4 結言 .....	59
参考文献 .....	60

## 第4章 粗大欠陥の発生と発達に及ぼす顆粒性状の影響..... 64-93

4.1 緒言 .....	64
4.2 実験方法 .....	65
4.2.1 原料顆粒の性状.....	65
4.2.2 成形体の作製と評価.....	65
4.2.3 焼結と焼結に伴う内部構造観察変化の評価 .....	66
4.2.4 各焼結体の4点曲げ強度試験 .....	68
4.3 実験結果と考察 .....	68
4.3.1 顆粒性状の評価.....	68
4.3.2 成形体の構造観察 .....	72
4.3.3 焼結に伴う収縮率と相対密度の関係 .....	73
4.3.4 マイクロ X 線 CT を用いた焼結に伴う粗大欠陥の発達過程の解明.....	74
4.3.5 焼結に伴う粗大欠陥のサイズ分布 .....	78
4.3.6 浸液透光法を使用した光学顕微鏡による焼結に伴う内部構造観察変化の評価 .....	80
4.3.7 FESEM を用いた焼結に伴う内部構造変化の評価.....	82
4.3.8 焼結体の内部構造観察の評価.....	85
4.3.9 焼結体の4点曲げ強度試験.....	87
4.4 結言 .....	88
参考文献 .....	90

## 第5章 初期・中期焼結における粗大欠陥発達機構の解明 ..... 94-115

5.1 緒言 .....	94
5.2 実験方法 .....	95



5.2.1 成形体の作製 .....	95
5.2.2 焼結と焼結に伴う内部構造の評価 .....	95
5.3 実験結果と考察 .....	97
5.3.1 各熱処理温度での保持に伴う相対密度と収縮率の評価.....	97
5.3.2 マイクロ X 線 CT を用いた一定温度の焼結に伴う粗大欠陥の発達過程.....	98
5.3.3 浸液透光法を用いた光学顕微鏡による焼結に伴う内部構造観察変化.....	105
5.3.4 FESEM を用いた一定温度の焼結に伴う内部構造変化の評価 .....	107
5.3.5 各焼結温度における粗大欠陥の発達機構の過程 .....	110
5.4 結言 .....	113
参考文献 .....	114
 <b>第 6 章 鋳込み成形体中の異方性焼結の評価 .....</b>	<b>116-127</b>
6.1 緒言 .....	116
6.2 実験方法 .....	117
6.2.1 スラリーの調製と評価 .....	117
6.2.2 成形体の作製と評価.....	117
6.2.3 焼結と焼結に伴う内部構造変化の評価 .....	118
6.3 実験結果と考察 .....	119
6.3.1 成形体の内部構造観察 .....	119
6.3.2 焼結に伴う収縮挙動の評価 .....	120
6.3.3 FESEM を用いた焼結に伴う内部構造変化の評価.....	123
6.4 結言 .....	125
参考文献 .....	127

第 7 章 結論..... 128-130

発表論文，学会発表一覧..... 131

謝辞 ..... 135

## 第1章 序論

### 1.1 はじめに

セラミックスは長い歴史の中で我々の生活必需品として使用されてきている。磁器は8世紀ごろに中国でカオリンの発見により生まれ、日本には17世紀初頭に有田に伝えられた。その後、日本の各地域で昔から培われてきた風土と合わさり、多彩な陶磁器が製造されていった。このような陶磁器やガラス、耐火物などは「伝統的セラミックス」と呼ばれ、それに対して、電氣的、力学的、光学的などの種々の機能を持ち、現代の科学技術・産業の発展を支える新しい機能性セラミックスは「先進セラミックス」と呼ばれている。

先進セラミックスの製造工程は原料粉体を調製、成形、焼結、加工からなる。その性能と特性は物質固有の性能だけでなく、焼結体の構造に大きく影響され、目的となる機能と性能を得るためには微構造制御が必要となり、各製造工程において最適な条件を設定する必要がある。

### 1.2 セラミックス製造工程とその問題点

#### 1.2.1 原料粉体

先進セラミックスの出発原料となる粉末は人工調製された粉末で、化学的性質のほかに粒子径や粒子径分布、粒子形状などが目的に合わせて調製されたものを使用されている。粒子径は焼結の開始温度及び粒子間の力学的相互作用に深く関わる。粒子径が小さい場合、初期焼結及び中期焼結において体積拡散や粒子拡散のための移動距離が短くなることで低温での緻密化が可能となる[1-5]。また、粒界の増加により気孔の排出が促進され、緻密化速度も増加する。しかし、粒子径が微細になり過ぎると粒子間付着力が増加して2次凝集体が形成さ

れ、これによって成形体の密度が低下し、焼結工程中の緻密化が阻害される。そのため、通常の先進セラミックスの原料粉体として使用される粒子径は  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  から数  $\mu\text{m}$  となっている。また、原料粉体の粒子径分布が広い場合、粒子接点でのネック成長時の粒子間収縮速度が異なるため、粒子再配列によって焼結体中の粗大欠陥の形成[6]や異常粒成長が発生すること[7]が報告されている。この点から、緻密な焼結体を得るために原料粉末の粒子径分布が狭いことが望ましいとされている[8, 9]。

### 1.2.2 セラミックス成形工程

セラミックスの成形方法には使用する材料の種類や機能など目的に応じて多種多様の成形方法が開発されてきた。各種成形方法は、大きく分けて乾式成形法と湿式成形法の2種類に分類できる。

乾式成形法は、金型に粉末を充填し圧力を印加する成形法である。乾式成形法の模式図を Figure 1-1 に示す。一般的に、微細なセラミックス粒子は嵩高く流動性に優れないため、成形体における高い粒子充填密度は得られず、高密度な焼結体を作製することは困難である。そのため、微細粉末を  $50\sim 100\text{ }\mu\text{m}$  程度の球状顆粒が調製され使用される。顆粒は成形時の充填性や圧縮性及び得られる成形体の構造を考慮して設計する必要がある。そのため顆粒の特性には、顆粒径、流動性、顆粒形状、顆粒内の窪み、結合剤等の組成分布、適当な可塑性などが挙げられる[10]。顆粒の代表的な造粒方法には噴霧乾燥法がある。噴霧乾燥法で製造された顆粒は球状で顆粒径分布も狭く流動性に優れている。しかし、噴霧乾燥条件やスラリー調製の条件が最適なものでないと顆粒の特性は大きく変わる[11]。乾燥温度によって顆粒は硬くなり[12, 13]、用いるスラリーの分散状態によって顆粒内部が中空になる[14, 15]。

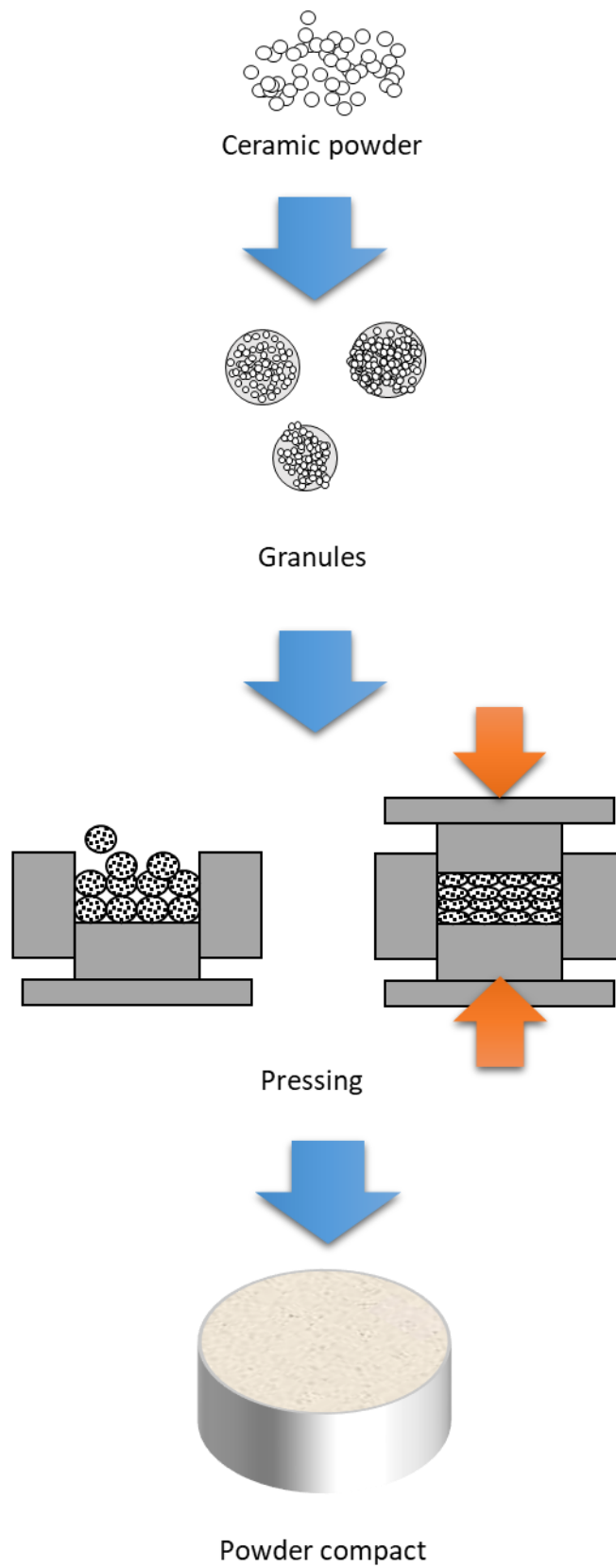


Figure 1-1 Schematic diagram of press molding method.

湿式成形法はスラリーを用いる方法である。スリップキャストは、一般的にスラリーを型に流し込み溶媒を型に吸収させることで原料粉体を着肉させて成形体を得る[16]。スリップキャスト成形法の模式図を Figure 1-2 に示す。スラリーは原料粉と分散媒となる水やアルコール等から調製される。分散媒中では原料粉体は均一に分散していることが望ましいため、分散剤や結合剤、可塑剤、あるいは滑剤などが添加される。スラリーの調製条件の最適化には専門的な技術が必要とされる。

### 1.2.3 原料粉体と成形体の内部構造が焼結体の微構造に及ぼす影響

セラミックスの種々の性能を低下させる原因となる粗大欠陥は、セラミックス製造工程の初期段階にその起源をもつことが知られており[17-21]、成形体中の粒子充填の不均一性や2次凝集体、異常粒などが原因と考えられている[22-33]。粗大欠陥を含まない焼結体を得るためには、均一な粒子充填構造を持つ成形体を作製する必要がある。

一般的に、高い密度の成形体は高密度の焼結体を得られることが知られている[34-39]。乾式成形法において、成形体の密度を低下させる要因として顆粒痕や顆粒間の気孔、中空顆粒の内部気孔などが存在している。Kingery らの焼結による緻密化工程において、成形体内の気孔が消滅或は成長する過程について報告している[40, 41]。Figure 1-3 に示すように、二つの粒子の界面では、界面の形状は粒界エネルギーと表面エネルギーとの平衡によってきまる。Figure 1-4 にある平均粒径の粒子充填体中に存在する気孔を仮定し、その粒界エネルギー及び表面エネルギーが粒子の大きさや結晶方位による影響を受けないとすると、粒界が固体表面でなす角は一定である。つまり気孔は多面体に囲まれていることになる。2次元的に考えると、多面体の曲面の曲率方向はそれをなす粒界(粒子)

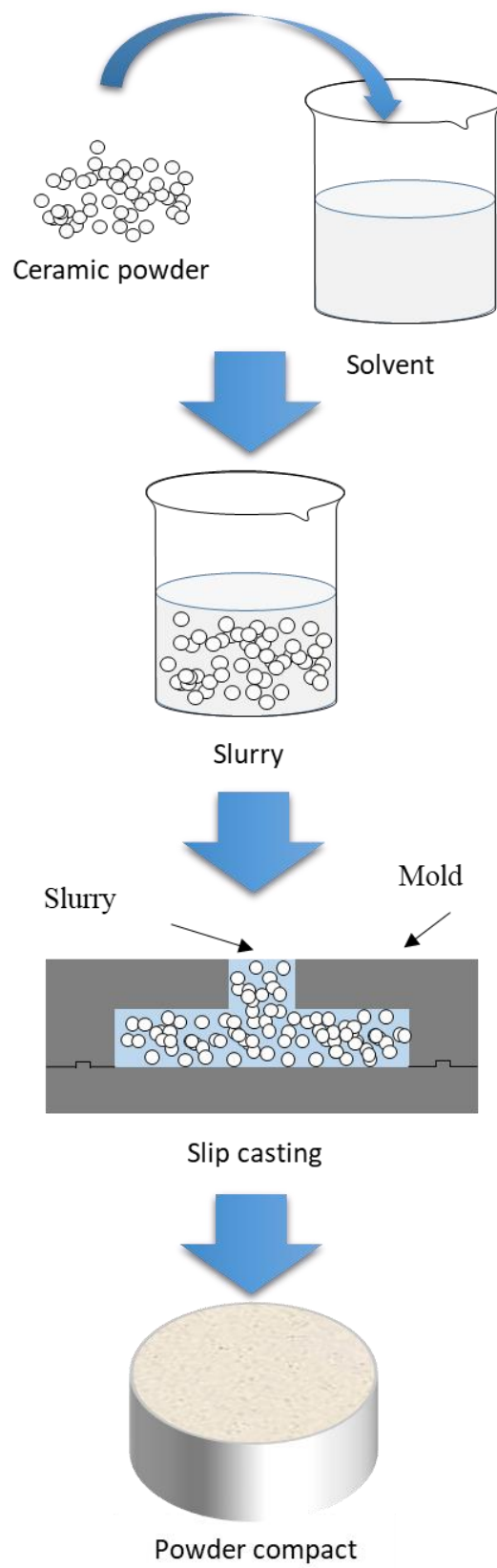


Figure 1-2 Schematic diagram of cast molding method.

の数と密接に関係しており，隣接する粒子の数が 6 個のときに直線になる．一方，隣接粒子の数が 6 未満の時は気孔方向に凹の曲率となり，7 個以上では凸の曲率となる．粒界が曲率をもつとき粒界には界面張力がはたらき曲率を解消する方向へ粒界が移動する．気孔側に凹の曲率を持つ 6 個未満の粒子に囲まれた気孔は消滅に向かい，7 個以上の粒子に囲まれた粗大な気孔は成長する．従って，成形体中の顆粒痕や顆粒間の気孔などは焼結によって除去されず，粒成長とともに粗大欠陥へ成長すると考えられている[42-46]．

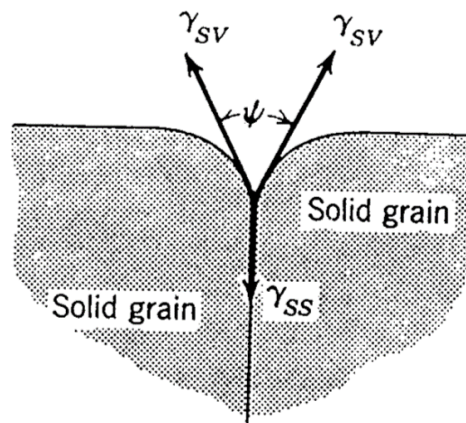


Figure 1-3 Equilibrium between grain boundary energy and surface energy.

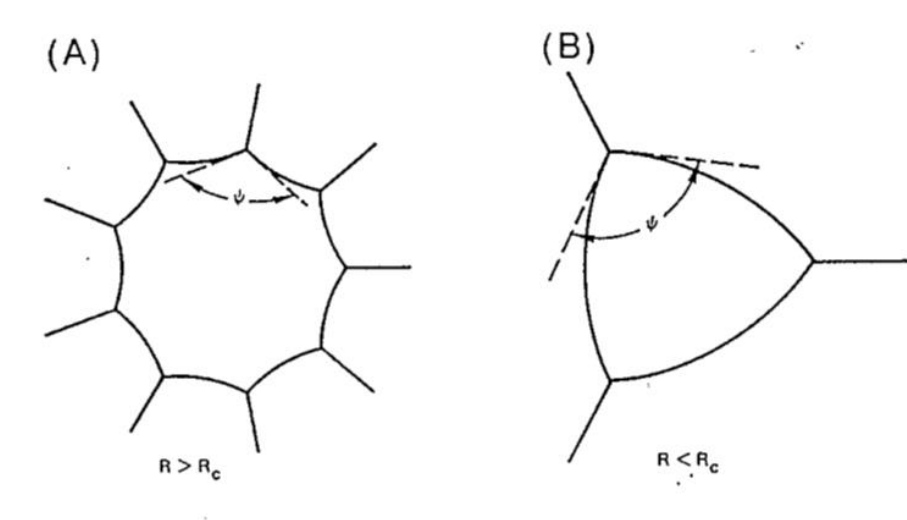
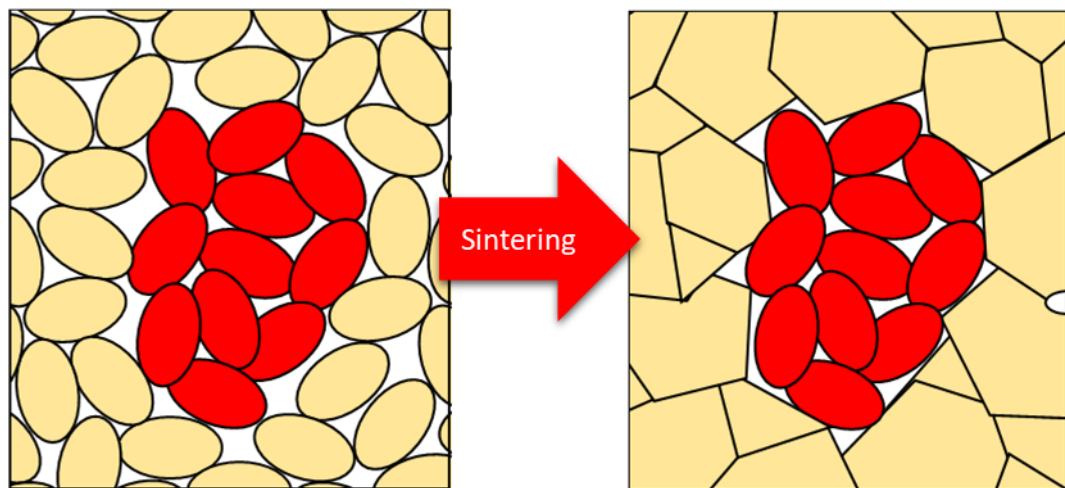


Figure 1-4 Relationship between coordination state of particles around pores and disappearance of pores. (A) Growing pore (B) shrinking pore.



湿式成形体における代表的な欠陥の原因は凝集体である[47-51]。Figure 1-5 に示すような緻密に充填した領域と比べて密度の異なる凝集体を含む充填構造は焼結工程において周囲の粒子とは異なる収縮挙動を示す。粒子間が硬く固着している凝集体では、周囲が焼結によって緻密化しても凝集体部だけ焼結せずに疎な構造となる。一方、粒子が緩く集合した凝集体では充填密度が周囲より高かったり低かったりするため、凝集体の焼結収縮が周囲と異なり凝集体の周りに隙間を生じさせる。これらが強度を下げる原因になる。

(a)



(b)

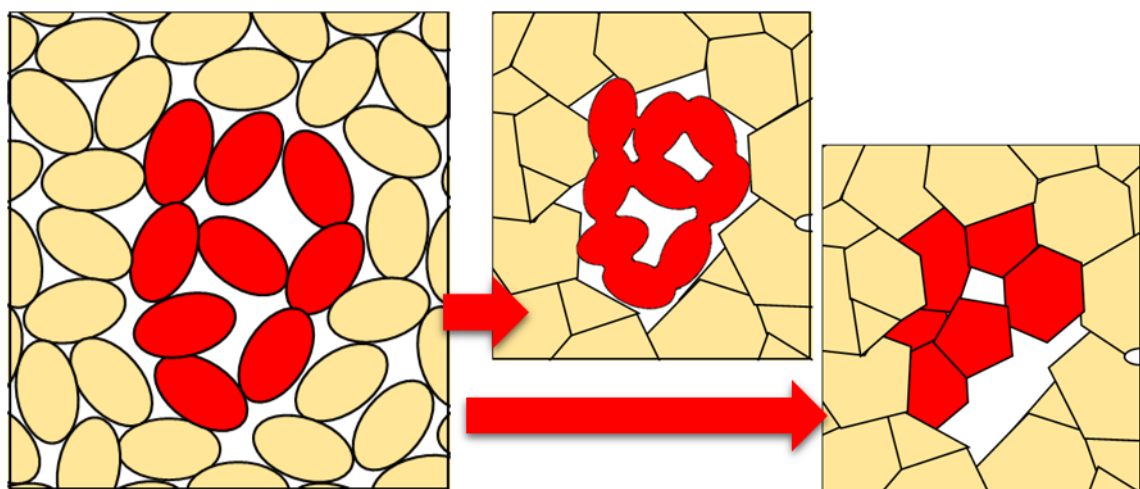


Figure 1-5 Particle filling structure containing aggregates (red particles) of different density. (a) high density aggregate, (b) low density aggregate.

### 1.3 セラミックス成形体及び焼結体の構造観察法

前節で述べたように，セラミックス焼結体には粗大欠陥が含まれ，製品の性能と信頼性を低下させる．その主な原因は成形体内に存在しており，原料粉体の不均一な充填構造や凝集体，製造工程中に混入する不純物などがある．そのため，良好な性能を示すセラミックスを製造するためには，成形体の内部構造を理解し，その構造が焼結工程によってどのように変化していくかを明らかにすることが重要である．

成形体内部の構造を評価する方法としては水銀圧入法等による気孔径分布を測定する方法がある．微構造観察は走査型電子顕微鏡を用いて行われることが多い．しかし，粗大欠陥の数は非常に少ないため，成形体および焼結体の表面観察だけでは検出が困難である．研究室では金属顕微鏡や生物顕微鏡などの各種の顕微鏡を使用して，成形体および焼結体の内部構造の情報を 3 次元的に理解することを行ってきた．

本節では，従来の評価方法と原料粉体及び成形体から焼結体までの内部構造の観察方法の特徴について述べる．

#### 1.3.1 水銀圧入法

水銀圧入法は粒子や顆粒，成形体中に存在する開気孔径分布と全気孔体積を定量的に評価ために利用される方法である．この方法は金属水銀が室温で液体であることと物質の表面を濡らさない性質を利用している．成形体のような多孔体を水銀中に包埋して外部から圧力を負荷すると孔径の大きな気孔から順に水銀が圧入される．従って，負荷圧力から孔径が求まり，圧入された水銀量から気孔体積が求められる．圧力と孔径との関係は Washburn 式(1-1)により求められている [52]．

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad (1-1)$$

ここで、 $D$  は気孔径 [m]， $\gamma$  は水銀の表面張力 (0.485 [N/m])， $\theta$  は水銀との接触角 (138 [°])， $P$  は負荷圧力 [N/m<sup>2</sup>] である．しかし，気孔入口の孔径が小さい，いわゆるボトルネック形状である場合，水銀が圧入するために必要な圧力は入口の孔径でさまる．そのため孔径を小さく見積もってしまう [53]．このような問題も含むため，成形体の気孔率を測定することは可能であるが，気孔径分布を正しく測定することは困難である．

### 1.3.2 走査型電子顕微鏡及び電界放射型走査電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope, SEM)と電界放射型走査電子顕微鏡(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)は，観察サンプルの表面構造を観察するのによく用いられる方法である．観察試サンプルに電子線を照射することで，サンプル中の電子が2次電子として放出される．数  $\mu\text{m}$  径如何に絞った電子線によってサンプル表面を走査することで，サンプル表面の2次電子放射量を測定しおり，2次電子放射量はサンプル表面の凹凸を反映しているので，サンプルの表面構造は数~数十万倍の高倍率で観察することが可能である．

### 1.3.3 浸液透光法を用いた光学顕微鏡観察

成形体の内部構造観察法として，顆粒や成形体などの多孔体の内部構造の直接観察法として浸液透光法が開発されている[27, 55-58]．Figure 1-6 にこの方法の原理を示す．顆粒や成形体は多孔質であるため内部には微細な気孔が多く存在する．粉体粒子表面では光の散乱が生じるため，入射光は多くの粒子表面で

光が散乱され光は顆粒や成形体を透過せず白色に見える．光が屈折率の異なる媒質界面を垂直に入射されるとき，界面における反射率  $R$  は 2 相間の屈折率比  $n'$  ( $n'=n_1/n_2$ ) を用いて式(1-2)のように表される．

$$R = \frac{(n'-1)^2}{(n'+1)^2} \quad (1-2)$$

この式から，屈折率の等しい媒質同士の界面 ( $n'=1$ ) では入射光の散乱は起こらないことがわかる ( $R=0$ )．浸液透光法では，成形体に粒子と同じ屈折率をもつ液体を含浸させることで粒子表面での光の散乱を減少させることで成形体を透明化させ，これを透過光を用いて内部を観察する．この観察方法によって，成形体の内部の構造を観察することができる．

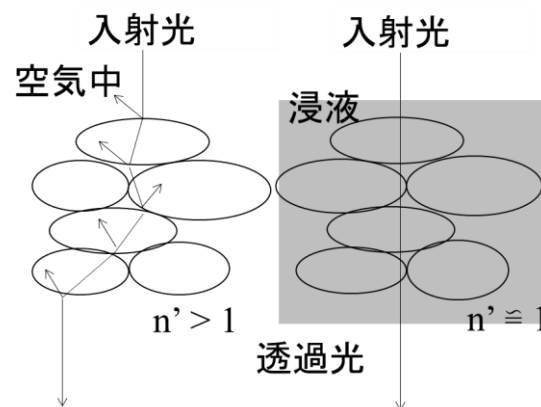


Figure 1-6 Measurement principle of liquid immersion method.

#### 1.3.4 マイクロ X 線コンピュータ断層撮影法による非破壊内部構造観察

X 線コンピュータ断層撮影法 (X-ray Computed tomography, X 線 CT) は，X 線吸収係数の 3 次元分布を計測する手法に端を発している．X 線 CT は医療の場に限らず，工業分野で利用されている．X 線 CT の大きな特徴は非破壊での 3 次元的な構造観察が可能なことである．

X 線 CT には、X 線管球から被写体に X 線を照射して検出器によって X 線透過像を取得するものと、シンクロトロン放射光施設を用いて X 線を照射するものがある。前者の中で X 線の線径を絞りマイクロメートルの分解能をもつマイクロ X 線 CT がある。一方後者ではナノメートルの分解能で観察することができるナノ X 線 CT もある。これらの X 線 CT はそれぞれの分解能によって使い分けられており、近年では新たな構造評価法として観察対象の非破壊検査や内部構造評価に用いられている[21]。

#### 1.4 既存のセラミックス構造観察における問題点と新たなアプローチ

セラミックス製造では、特性と信頼性の向上が求められる。1.2.3 節でも記したように粗大欠陥はセラミックス薄片体の透過観察によって内部に存在することが明らかにされた[17-19, 58]。さらに、粗大欠陥分布の観察結果を利用したセラミックスの強度シミュレーションによっても、粗大欠陥が強度を支配することが示された[58]。成形体の観察から、この粗大欠陥の発生原因は、成形体の内部構造が起点である考えられているが、実際の発生と発達過程に関する観察結果はない。これまでの焼結に伴うセラミックスの内部構造の観察は、成形体や各温度で熱処理した焼結体をそれぞれ作製して観察を行われる。そのため、成形体の浸液透光観察による結果は焼結体の内部構造と類似する点も多いが、異なる点も多い。例えば焼結体中に存在する粗大欠陥の形状は樹枝状のき裂であったり、星雲状であったりするが、成形体中ではこのような気孔は存在しない[19]。

セラミックスは広い粒度分布を持つ結晶粒子、粒子間の微細気孔、および粗大気孔からなる。これらは、成形体や焼結体ごとに異なるため成形体や焼結体の内部構造の比較からではその変化の過程をあきらかにすることは困難である。

セラミックスの成形体から焼結体の内部構造変化を真に理解するためには、焼結に伴う内部構造変化を成形体から焼結体までの構造観察を追跡する必要がある。そのためには、一つの成形体の同一箇所の構造を焼結体に至るまで非破壊で内部構造観察する必要がある。また、セラミックス内部に存在する粗大欠陥の形状と分布を理解するために 3 次元的な観察を行う必要がある。成形体から焼結体までの内部構造を非破壊で 3 次元的に追跡観察することで、焼結体中に存在する粗大欠陥の原因となる内部構造を成形体まで遡って明らかにすることが可能になる。また、成形体の焼結に伴う内部構造変化の過程を観察することで、粗大欠陥の発達過程の解明が期待できる。

## 1.5 本研究の目的

本研究の目的は、成形体から焼結体までの同一箇所の内部構造を 3 次元的に追跡観察して粗大欠陥の発生と発達機構を明らかにすることである。これは焼結体で粗大欠陥となる原因を成形体まで遡ることを可能にするためその起源が特定できる。セラミックスの成形方法では代表的な乾式プレス成形法とスリップキャスト法で作製したセラミックスを対象とした。

得られる観察結果は、粗大欠陥の原因となる成形体の不均一な内部構造を特定することを可能にする。これは粗大欠陥の発生自体を抑制する成形方法を提供する。これはセラミックスの特性と信頼性の向上に大きく貢献すると考えられる。

## 1.6 論文の構成

本論文は全 7 章で構成される。

第 1 章「序論」では、セラミックスの製造工程における現在の状態とその間

題点、およびセラミックスの観察方法ならびに本研究目的を述べた。

第2章「マイクロ X 線コンピュータ断層撮影法を取り入れたセラミックス構造観察の検討」では、マイクロ X 線 CT による内部構造観察をセラミックスの評価に用いるため、造孔材を含む成形体と顆粒を用いた乾式プレス成形で作製した成形体を使用し、同方法の精度と課題を検討した。また、成形体のような低密度充填構造の新たな構造観察法についても検討を行った。

第3章「アルミナ顆粒から作製した成形体の焼結に伴う構造変化と粗大欠陥の発達過程の解明」では、アルミナ顆粒を用いて乾式プレス成形法によって作製した成形体を使用して、初期焼結から中期焼結までの内部構造をマイクロ X 線 CT を用いて3次元的に連続観察し、焼結に伴う構造変化を明らかにした。

第4章「粗大欠陥の発生と発達に及ぼす顆粒性状の影響」では、性質の異なる顆粒を用いて成形体を作製し、焼結時の構造変化を追跡した。結合剤の偏析の影響についても検討を行った。

第5章「初期・中期焼結における粗大欠陥発達機構の解明」では、粗大欠陥の発生と発達機構をより詳細に解析するために、温度を一定にした条件で焼結した際の内部構造を追跡観察し、初期から中期焼結中に起こっている欠陥の発達機構の解明を試みた。

第6章「鑄込み成形体中の異方性焼結の評価」では、スリップキャスト法によって成形し、成形初期の不均一な粒子充填構造に由来する焼結工程について連続的に観察した。

第7章「結論」では本論文をまとめ結論を述べた。

## 第 1 章 参考文献

- [1] J. S. Reed, T. Carbone, C. Scott, “Material Science Research vol. 11”, p.170, Plenum Press (1978).
  
- [2] W. H. Rhodes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 19 (1981).
  
- [3] G. Y. Onoda, L. L. Hench, “Ceramic processing before firing”, p.21, John Wiley & Sons (1978).
  
- [4] R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 461 (1973).
  
- [5] C. Herring, *J. Appl. Phys.*, 21, 301 (1950).
  
- [6] F. W. Dynys, J. W. Halloran, *J. Am. Soc.*, 67, 596 (1984).
  
- [7] F. F. Lange, *Am. Ceram. Soc.*, 72, 3 (1989).
  
- [8] 日本セラミックス協会編集委員会編, ”セラミックスの製造プロセス-粉末と調製”, p.132, 日本セラミックス協会 (1988).
  
- [9] 山田哲夫, ”セラミックスデータブック”, p.53, 工業製品技術協会 (1993).
  
- [10] 新材料成形加工辞典, 38-54 (1989).



- [11] S. J. Lukasiewicz, "Spray-Drying Ceramic Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 617-624 (1989).
- [12] S. J. Lukasiewicz, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 617-624 (1989).
- [13] K. Masters, "Spray Drying", 2<sup>nd</sup> ed., pp326-329, Weley-Interscience, New York (1976).
- [14] K. Uematsu, J. Y. Kim, M. Miyashita, N. Uchida, and K. Saito, *J. Am. Ceram., Soc.*, 73, 2555-2557 (1990).
- [15] J. Y. Kim, M. Inoue, Z. Kato, N. Uchida, K. Saito, and K. Uematsu, *J. Mater. Sci.*, 26, 2215-2218 (1991).
- [16] S. Mei, J. Yang, J. M. F. Ferreira, "Cordierite-based glass-ceramics processed by slip casting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 185-193 (2001).
- [17] K. Sato, S. Tanaka, N. Uchida and K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, 111, 7, 525-527 (2003).
- [18] K. Sato, S. Tanaka, N. Uchida and K. Uematsu, *Key Engineering Materials*, Vols 264-268, 225-228 (2004).
- [19] N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahiro, M. Naito, K. Uematsu,

Morphological Changes in Process-Related Large Pores of Granular Compacted and Sintered Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 1633-1640 (2000).

[20] J. Zheng, J. S. Reed, Effects of Particle Packing Characteristics on Solid-State Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 810-817 (1989).

[21] T. Hondo, Z. Kato, K. Yasuda, F. Wakai, S. Tanaka, Coarse pore evolution in dry-pressed alumina ceramics during sintering, *Adv Powder Tech.*, 27, 1006-1012 (2016).

[22] H. K. Bowen, *Mater. Sci. Eng.*, 44, 1-56 (1980).

[23] T. J. Carbone and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57, 8, 748-751 (1978).

[24] A. G. Evans., *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 10, 497-501 (1982).

[25] E. Slamovich and F. F. Lange, *ibid.*, 66, 9, 1373 (1983).

[26] Y. Zhang, N. Uchida, K. Uematsu, Direct observation of non-uniform distribution of PVA binder in alumina green body, *J. Mater. Sci.*, 30, 1357–1360 (1995).

[27] K. Uematsu, J.-Y. Kim, Z. Kato, N. Uchida, K. Saito, Direct observation method for internal structure of ceramic green body – alumina a green body as an example, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 98, 5, 515–516 (1990).

- [28] K. Uematsu, Y. Saito, Z. Kato, Novel characterization of packing structure of powder particles in granules and green compacts with optical microscopy, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, 36, 5, 349–353 (2001).
- [29] K. Uematsu, Direct characterization of internal structures of granules and green bodies – liquid immersion technique, *J. Soc. Powder Technol. (Jpn.)*, 28, 29–34 (1991).
- [30] Y. Zhang, M. Inoue, N. Uchida, K. Uematsu, Characterization of processing pores and their relevance to the strength in alumina ceramics, *J. Mater. Res.*, 14, 8, 3370–3374 (1999).
- [31] K. Uematsu, M. Miyashita, J.-Y. Kim, N. Uchida, Direct study of the behavior of flaw-forming defect in sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1016–1018 (1992).
- [32] S. Tanaka, A. Makiya, S. Watanabe, Z. Kato, N. Uchida and K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, 112, 5, 276-279 (2004).
- [33] S. Tanaka, S. Watanabe, Z. Kato, N. Uchida, K. Yokota, Y. Kondo and K. Uchida, *J. Ceram. Soc. Japan*, 112, 12, 641-645 (2004).
- [34] A. Roosen and H. K. Bowen, *ibid.*, 71, 11, 970-977 (1988).

- [35] M. D. Sacks, H.W. Lee and O. E. Rojas, *ibid.*, 71, 5, 370-379 (1988).
  
- [36] C. A. Bruch, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 41, 12, 799-806 (1962).
  
- [37] E. A. Barringer and H. K. Bown, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 12, C-199-C-201 (1982).
  
- [38] T-S. Yeh and M. D. Sacks, *ibid.*, 71, 10, 841-844 (1988).
  
- [39] J. Zheng and J. S. Reed, *ibid.*, 72, 5, 810-817 (1989).
  
- [40] W. D. Kingery and B. Francois, *Sintered and Related Phenomena*, Gordon and Beach Science, *New York*, pp.471-496 (1976).
  
- [41] B. J. Kellet and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 5, 725-734 (1989).
  
- [42] C. W. Nies and G. L. Messing, Effect of glass-transition temperature of polyethylene glycol-plasticized polyvinyl alcohol on granule compaction, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 301–304 (1984).
  
- [43] H. Tanaka, A. Sakamoto, Y. Nagao, S. Fukai, N. Uchida and K. Uematsu, Effect of moisture on the structure and fracture strength of ceramics green body. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 3077–3080 (1994).
  
- [44] H. Tanaka, A. Sakamoto, Y. Nagao, S. Fukai, Y. Zhang, N. Uchida, et al., Effect of

- moisture content of granules on the properties of green and sintered bodies of alumina ceramics. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 102, 397– 400 (1994).
- [45] Y. Zhang and K. Uematsu, Binder segregation in the processing of ceramics, mass and charge transport in ceramics. *Ceramics Transactions*, 71, 357–373 (1996).
- [46] Y. Zhang, T. Suga, M. Kawasaki, X.-X. Tang, N. Uchida and K. Uematsu, Effect of poly (vinyl alcohol) adsorption on binder segregation during drying, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 435–440 (1996).
- [47] W. H. Rhodes, *ibid.*, 64, 1, 19-22 (1981).
- [48] F. W. Dynys and M. Metcalf, *ibid.*, 67, 9, 596-601 (1984).
- [49] F. F. Lange and M. Metcalf, *ibid.*, 66, 6, 398-406 (1983).
- [50] T. Ueyama, H. Wada and N. Kaneko, *ibid.*, 71, , C-74-C-77 (1988).
- [51] R. T. Tremper and R. S. Gordon, Ceramic Processing before Firing, Wiley, *New York*, pp.153-176 (1979).
- [52] E. W. Wasgburn, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 7, 115-16 (1981).
- [53] O. J. Whitmore, *Powder Technology*, 29, 167-175 (1982).

- [54] K. Uematsu, 粉体工学会誌, 28, 251-56 (1991).
- [55] William J. Walker Jr., James S. Reed, and Surendra K. Verma, Influence of Slurry Parameter on the Characteristics of Spray-Dried Granules. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 7, 1711-1719 (1999).
- [56] Y. Saito, S. Tanaka, N. Uchida, and K. Uematsu, Direct Evidence for Low-Density Regions in Compacted Spray-Dried Powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 10, 2454-2456 (2001).
- [57] K. Sato, Doctor thesis, Relationship between the Strength and the Processing Defects in Alumina Ceramics, Department of Materials Science Nagaoka University of Technology March 2004.
- [58] S. Nakamura, S. Tanaka, Z. Kato, and K. Uematsu, Strength-Processing Defects Relationship Based on Micrographic Analysis and Fracture Mechanics in Alumina Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 3, 688-693 (2009).

## 第2章 マイクロ X 線コンピュータ断層撮影法を取り入れたセラミックス構造観察の検討

### 2.1 緒言

現在マイクロ X 線 CT は飛躍的な進歩[1-3]によって工業分野でも構造観察のため利用され始めている。X 線 CT 写真はサンプル内の X 線減衰量の差異によってコントラストが現れるため、固相と気相からなる多孔質材料の構造観察[4, 5]、炭素繊維強化セラミックス複合材料の構造解析[6]、歯や骨などの生体材料の構造解析および欠陥検出[7-11]に用いられている。また、有限要素解析[12]を行うための 3 次元モデルの取得にもマイクロ X 線 CT が広く用いられている。

セラミックス分野においても、マイクロ X 線 CT による構造解析によって焼結体内に存在する欠陥のサイズや分布を 3 次元的に評価できると考えられる。これは、成形体中の不均一構造が焼結中の構造変化によって粗大欠陥の発生に関与する報告[13-28]の裏付けになることが期待できる。また、セラミックス成形体は、サブミクロンの粉体が充填した多孔質の構造をしており、気孔の大きさがマイクロ X 線 CT の解像度以下となるため、濃淡程度の構造しかできず、あまり検討されてはこなかった[29, 30]。

本章では、マイクロ X 線 CT をセラミックス製造工程中の内部構造観察を用いる際の優位性について明らかにすることを目的とした。そのために、気孔径がわかる多孔質体と一般的な顆粒プレス成形体を用いて、測定精度や課題に関する検討を行った。また、成形体の一次粒子径は装置の分解能よりも小さい。この場合、一次粒子の密度差による僅かなコントラストしかないと推測されるそこで、解決方法について、造影剤を用いる観察方法[31-34]を試みた。

## 2.2 コンピュータ断層撮影法の原理について

X 線 CT は被写体に X 線を照射し、検出器で X 線の透過像を取得する。透過像の色は、被写体の X 線吸収率の差異がコントラストによって現れ、被写体透過後の X 線強度は式(2-1)によって求められる。

$$I = I_0 \exp(-\mu D) \quad (2-1)$$

ここで、 $I$  と  $I_0$  は被写体透過前後の X 線強度、 $\mu$  は減衰係数、 $D$  は被写体の厚さである。1 回の測定が終了すると、被写体は一定角度回転して再び測定を行う。こうして被写体の透過像を  $180^\circ$  から多角的に測定を行う。こうして得られた X 線透過量のデータを含んだ透過像をフィルタ補正逆投影法によって被写体の単層断面図を画像再構成した。

画像の再構成では、フィルタ補正逆投影法[35]が用いられている。入射 X 線強度  $I_{in}$  を、透過 X 線強度  $I_{out}$  を、ある座標の断面における X 線吸収係数分布を  $\mu(x, y)$  とすると、X 線吸収係数と X 線強度の関係は式(2-2)によって示される。

$$I_{out}(X, \theta) = I_{in}(X, \theta) \exp\left(-\int_{-\infty}^{\infty} \mu(x, y) dY\right) \quad (2-2)$$

このとき、X-Y 座標系は x-y 座標系を角度  $\theta$  だけ回転させた座標系を示す。また、 $I_{in}$  は既知であるので、透過データ  $p$  は式 2-2 より次式で示すことができる。

$$p(X, \theta) = -\ln \frac{I_{out}}{I_{in}} = \int_{-\infty}^{\infty} \mu(x, y) dY \quad (2-3)$$



式 2-3 は  $\mu(x, y)$  を Y 軸に沿って線積分された形になっており，この変換をランド変換と呼ばれる．こうして得られた投影データを測定時の回転軸の方向に向けて加えていくことで得られる再構成画像  $g(x, y)$  を式 2-4 で表される．

$$g(x, y) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} p(X, Y) d\theta \quad (2-4)$$

単純な逆投影法は再構成画像にボケが生じてしまう．そのため，投影像にあらかじめ補正をかけて上記に記した逆投影法を行うことで実際の被写体の断面図に近い画像を得ることができる．

## 2.3 実験方法

本節では，マイクロ X 線 CT による評価方法の検討のために，造孔材を含んだアルミナ成形体及び市販のアルミナ顆粒から作製した乾式プレス成形体を作製して観察に使用した．

### 2.3.1 観察に使用するサンプルの成形方法

#### 2.3.1.1 造孔材を含んだアルミナ成形体

原料粉末には市販のアルミナ粒子(AA-05，住友化学)，造孔材にはアクリル樹脂の単分散球(綜研化学 MX-3000C)を使用した．アルミナ粒子と造孔材の形状を SEM によって観察した．アルミナ粒子の分散剤にはポリアクリル酸アンモニウム(セルナ D-305，中京油脂)を使用し，造孔材に対する添加物としてポリエチレンイミン(和光純薬工業，分子量 10000)を用いた．

ゲルキャスト成形を行うために，アクリルアミド(純正化学 一級)および N,N'-メチレンビス(アクリルアミド)(MBAM)(和光純薬工業 電気泳動用)をゲル化剤

として使用した[36-38]．重合開始剤には，ペルオキソ二硫酸アンモニウム (APS)(純正化学 特級)，及び N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (TEMED)(関東化学 一級)を使用した[39]．

溶媒となるアクリルアミド水溶液にアルミナ粒子を 50 vol%になるように混入し，24 時間ボールミルを行った．その後，スラリーを目開き 10  $\mu\text{m}$  のナイロンメッシュを通過させて，解砕メディアや凝集体，不純物から分離させた．その後，スラリーに対してアルミナ粒子と造孔材の体積分率が 4 : 1 になるように造孔材を加えた．造孔材添加後のスラリーを攪拌翼で 1000 rpm, 2 h 攪拌し，その後，自転公転攪拌機（あわとり練太郎）により脱気処理(1000 rpm, 1 min)を行った．脱気後のスラリーに APS および TEMED を添加し，スターラーで軽く攪拌した．スラリーをモールド（5 cm×7 cm）に 15 ml 流し込んで 10 min ほど静置した．これによりゲルキャスト体を得た．得られたゲルキャスト体を調湿乾燥することにより成形体を得た[40]．初めに，飽和食塩水を用いることでデシケーター内を湿度 75 %に保ち室温で乾燥を行った．試料の質量を随時測定し含水率を求めた．恒率乾燥期間が終了したらシリカゲルにより湿度 40 %に保たれたデシケーターに試料を移してさらなる乾燥を行って成形体を得た．

#### 2.3.1.2 アルミナ顆粒の性状と乾式プレス成形体の作製方法

原料顆粒には市販のアルミナ顆粒（AKS20，住友化学工業）を使用した．顆粒の形状と表面の一次粒子を走査型電子顕微鏡（SEM：日本電子製 JSM-5310LV）を用いて観察した．顆粒内部の状態と結合剤の偏析状態を浸液透光法を用いた光学顕微鏡（オリンパス製 BX51）によって観察した．浸液には，ジヨードメタン（屈折率：1.741）を用いた．顆粒の粒度分布には撮影した写真を画像解析ソフト（Image-J）を使用した．測定した顆粒の数は 400 個である．

顆粒に含まれている結合剤の含有量と熱分解温度測定を熱重量示差熱分析によって測定を行った。測定条件は、昇温速度 5 °C/min, 測定温度範囲は室温から 1000 °Cまでとした。

顆粒の気孔率を水銀ポロシメータ (Thermo Electron, Pascal 140 及び Pascal 240) を用いて測定した。顆粒を水銀ポロシメータ用のディラトメータに 0.2 g 入れて真空引きを行った。水銀を充填させた後、圧力を 0.1 kPa から 200 MPa まで増加させて顆粒の開気孔に水銀を圧入させた。圧力と気孔径の関係は次式で表される。

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad (2-5)$$

ここで、 $D$  は気孔の直径 [m],  $\gamma$  は水銀の表面張力 [N/m],  $\theta$  は水銀と気孔壁との接触角 [°],  $P$  は圧力 [Pa] を示す。

顆粒内に圧入した水銀の体積から顆粒の気孔率を求めた。このとき気孔径分布を用いた顆粒の相対密度を算出した。顆粒の密度は次式より求めた。

$$\rho_g = \frac{1}{\frac{V_p}{\rho_p} + \frac{1}{\rho_m}} \quad (2-6)$$

ここで、 $\rho_g$  は顆粒密度 [g/cm<sup>3</sup>],  $V_p$  は顆粒内の気孔体積 [mm<sup>3</sup>],  $\rho_m$  は原料の真密度 (アルミナは 3.99 g/cm<sup>3</sup>) を示す。

成形体の作製はアルミナ顆粒を円柱状の超硬製金型 (直径: 10 mm) に充填し、一軸加圧 40 MPa を負荷して行った。その後、包装フィルムに入れてアスピレーターを使用し真空封入し、冷間等方圧プレス機 (Cold Isostatic Pressing : CIP,

CPA50-300, NPa システム社製) を使用して高密度化を行った。負荷圧力は 190 MPa, 1 min 保持とした。作製した成形体を昇温速度 3 °C/min で 800 °Cまで昇温して 30 min 保持して脱脂を行った。

### 2.3.2 成形体の内部構造観察

各成形方法で作製した成形体の内部構造をマイクロ X 線 CT, 浸液透光法を用いた光学顕微鏡観察, 及び, SEM を使用して観察を行った。

マイクロ X 線 CT を用いた観察では, 造孔材を含んだアルミナ成形体をサンプリングの断面が 2 mm×2 mm になるように切り出した。アルミナ顆粒成形体では, 断面を 1 mm×1 mm になるように切り出した。観察条件は, 電圧 60 kV, 電流 167  $\mu$ A, フィルタは Al フィルタ 0.5 mm を使用した。1 回の回転角度は 0.1 °, X 線透過像の積算回数は 5 回の平均値となるようにセットした。造孔材を含んだアルミナ成形体の測定分解能は 2.02  $\mu$ m, 顆粒から作製した成形体の測定分解能は 0.7  $\mu$ m である。また、顆粒から作製した成形体は, 測定後に造影剤 (KI 水溶液: 1 mol/l) を含浸させた。成形体を造影剤に浸しデシケーター中で 30 分間真空引きを行った後に大気中で乾燥した。乾燥後に上記と同じ条件で測定を行い内部構造の比較を行った。X 線 CT 観察によって得られた透過像を NRecon (ブルカー製) を用いて各サンプルの単層断面図を再構築した。単層断面図の解析には, CT-Analyzer (CTAn, ブルカー製) を使用した。同ソフトウェアは, マイクロ X 線 CT で取得したスキャンデータセットから定量パラメータを導出し, 可視化モデルを構築するアプリケーションである。

光学顕微鏡観察では, 薄片を以下の手順で作製した。カッターを使用して成形体の一部を切り出し, #1200 の耐水研磨紙で厚さ 100~200  $\mu$ m 程度になるまで研磨した。その後, 普通紙の上で軽く擦り表面上のごみを除去した。調製した

薄片サンプルをホール付きスライドガラスに乗せて 2-ブロモナフタレンを成形体が浸るまで滴下した。デシケーター内で約 10 分間脱気して内部まで液体を含浸させた後、カバーガラスを被せ浸液透光法用サンプルとした。観察には光学顕微鏡の透過光モードで行った。

SEM を用いて各成形方法で作製したサンプルの破面を観察して、マイクロ X 線 CT 及び光学顕微鏡で観察できた構造と比較した。

## 2.4 実験結果と考察

### 2.4.1 造孔材を含んだアルミナ成形体の内部構造観察

Figure 2-1 に原料粉体のアルミナ粒子と造孔材の SEM 写真を示す。アルミナ粒子は球状粒子であり平均粒径は  $0.5\ \mu\text{m}$  であり、造孔材は直径  $30\ \mu\text{m}$  の球状粒子であることがわかる。

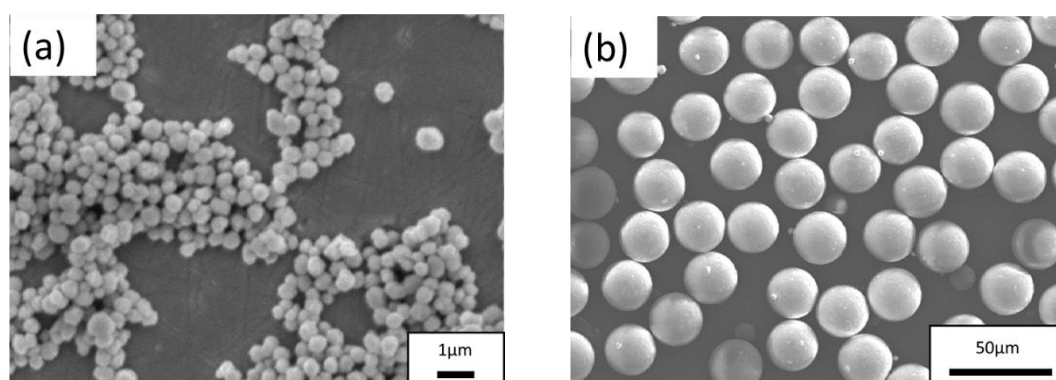


Figure 2-1 Scanning electron micrographs of (a) alumina particles and (b) pore-forming materials.

Figure 2-2 にマイクロ X 線 CT による観察した成形体の単層断面図を示す。

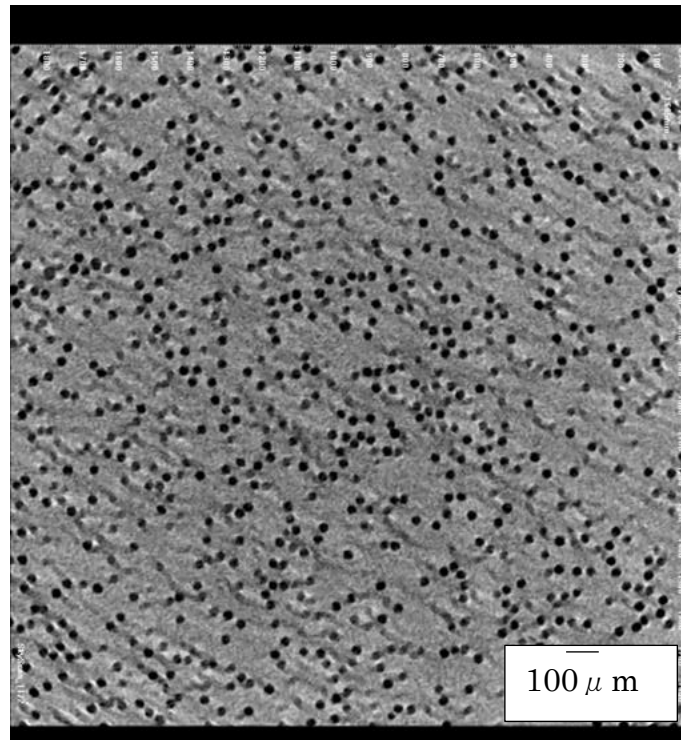


Figure 2-2 Cross-section of powder compact with pore-former taken by micro X-ray CT.

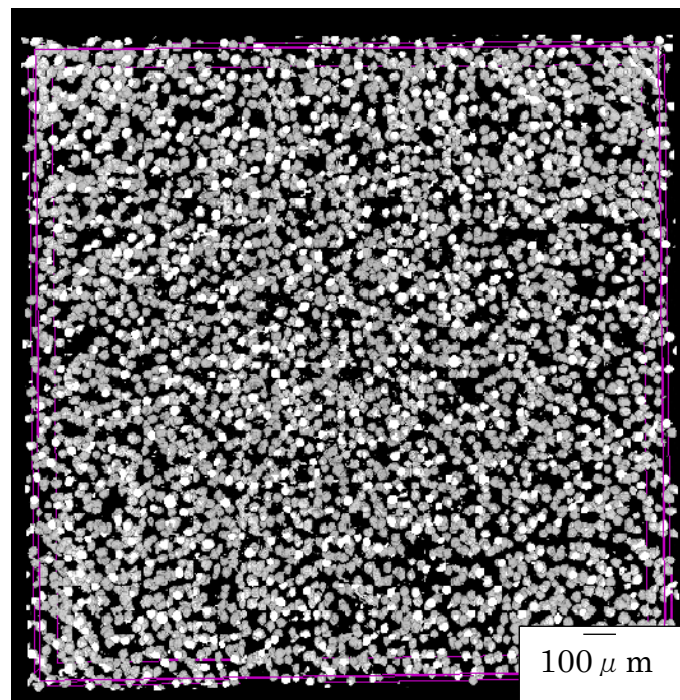


Figure 2-3 Three-dimensional pore distribution of powder compact with pore-former taken by micro X-ray CT.

灰色部がアルミナで黒色部はアルミナよりも軽い元素である有機材料や気孔を示す。成形体内では球状の気孔が観察でき、気孔径がおよそ 30  $\mu\text{m}$  であることから成形時に投入した造孔材であると考えられる。CTAn を用いて Fig. 2-2 に示す単層断面図から 2 値化画像を作成し、CTVox によって造孔材由来の気孔のみを 3 次的に可視化した(Figure 2-3)。観察体積は 1.9 mm $\times$ 1.9 mm $\times$ 0.1 mm であり、白色のオブジェクトが気孔である。単層断面図で観察できた球状気孔は、成形体中で 3 次的に分散して分布していることが観察できる。

Figure 2-4 に成形体の浸液透光法を用いた光学顕微鏡観察写真を示す。図中の黒い球体は、浸液として使用した 2-ブロモナフタレンと屈折率が大きく異なる造孔材である。Fig.2-2 で示したマイクロ X 線 CT の観察結果と比較して、造孔材を含んだ構造に大きな差はなく、マイクロ X 線 CT で観察できた気孔は造孔材由来のものであると言える。

Figure 2-5 に脱脂体破面の SEM 写真を示す。破面では Fig. 2-2 と Fig. 2-4 で観察できた造孔材由来の球状気孔を観察することができた。しかし、造孔材が存在しないアルミナ粒子充填部分にも微細気孔が存在した。微細気孔はマイクロ X 線 CT による内部構造観察では検出できなかった。この結果はマイクロ X 線 CT ではアルミナ粒子間の微細気孔は評価できないことを示している。

#### 2.4.2 アルミナ顆粒の性状と成形体の内部構造評価

Figure 2-6 にアルミナ顆粒の形状と表面構造の SEM 写真を示す。アルミナ顆粒の形状は球形であり、0.5  $\mu\text{m}$  程度の一次粒子から構成されていることがわかる。



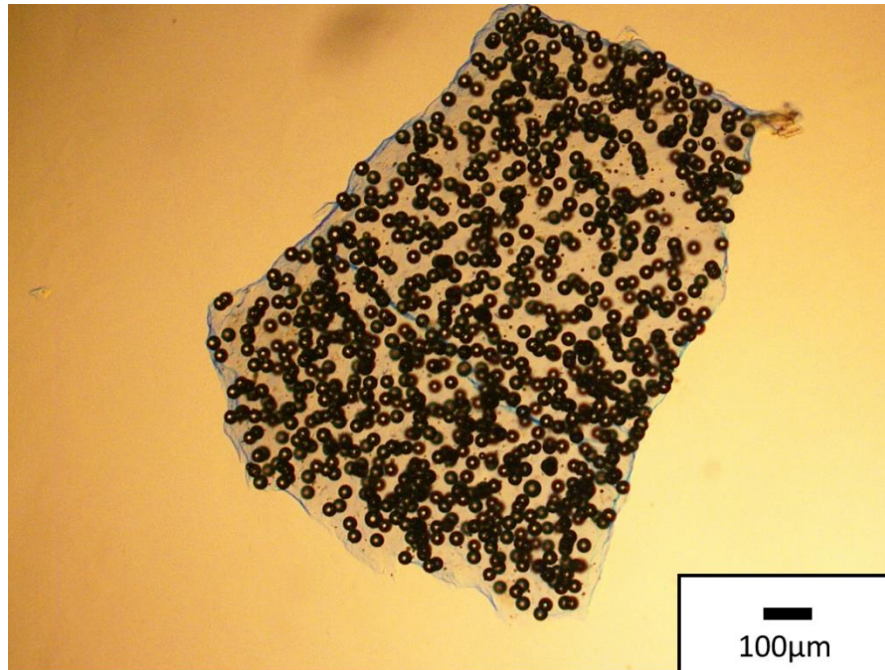


Figure 2-4 Optical micrograph of powder compact with pore-former taken by the liquid immersion technique.

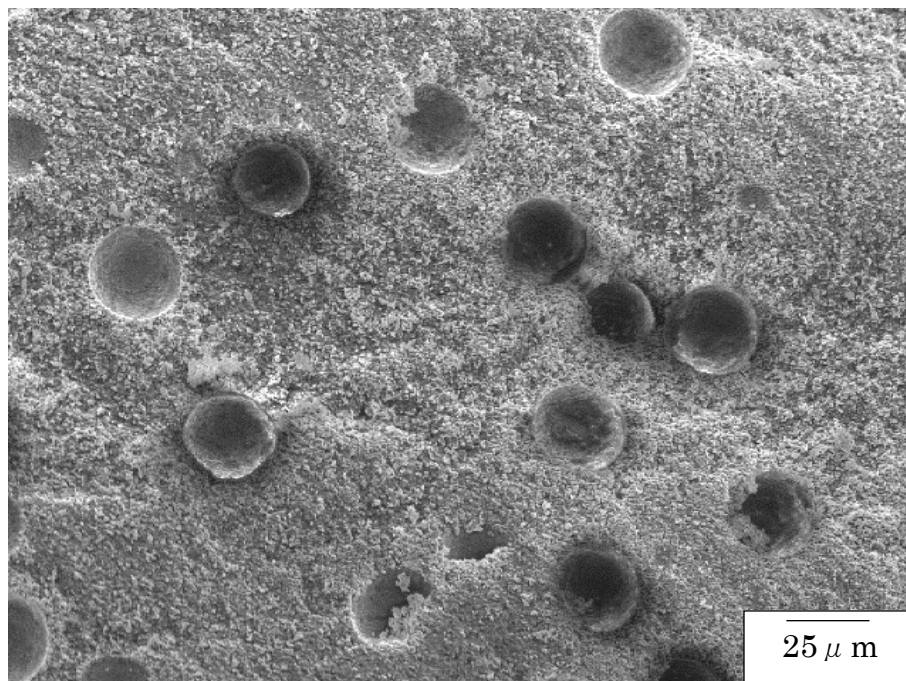


Figure 2-5 SEM micrograph of the cross-section of powder compact with pore-former.



Figure 2-7(a)に脱脂前, Figure 2-7(b)に脱脂後のアルミナ顆粒の浸液透光画像を示す. 脱脂前の浸液透光画像では顆粒の輪郭の色が濃くなっていることが観察でき, 脱脂後には色の濃い部分が観察できなくなっていることがわかる. これは, 結合剤が顆粒表面に偏析していることを示している. また, 顆粒には中空のものが確認でき, 粒度も広く分布していることが確認できる.

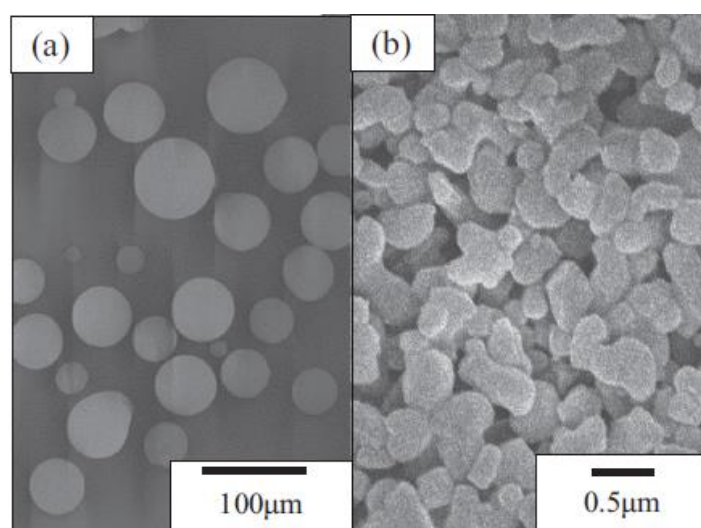


Figure 2-6 Scanning electron micrographs of (a) spherical morphology alumina granules and (b) primary particles of alumina granules.

Figure 2-8 に画像解析より測定した顆粒の粒度径分布を示す. SEM 画像の観察より顆粒径は 10~120  $\mu\text{m}$ , 平均粒径は 65  $\mu\text{m}$  であった.

Figure 2-9 にアルミナ顆粒の TG/DTA の測定結果を示す. 重量減少は 3.3 wt% が確認されて, 500  $^{\circ}\text{C}$  付近でほぼ一定になった. このことから, アルミナ顆粒には結合剤が 3.3 wt% 含まれており 500  $^{\circ}\text{C}$  付近で除去されることが分かった.

Figure 2-10 に水銀ポロシメータを用いて測定したアルミナ顆粒の気孔径分布を示す. この結果より, 顆粒の相対密度は 64.0 % であることがわかった.

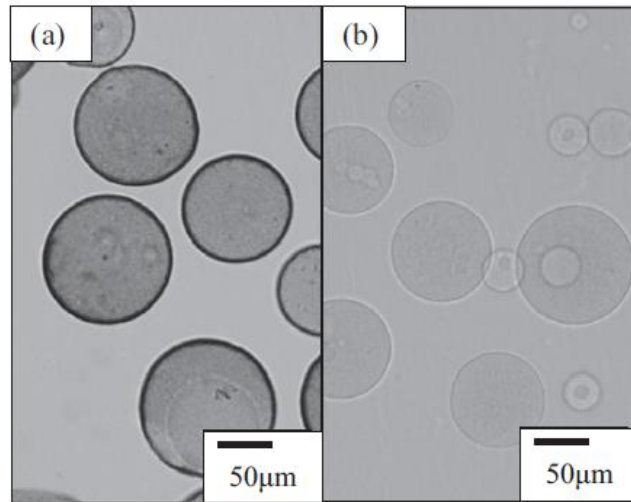


Figure 2-7 Optical micrograph of alumina granules observed by the liquid immersion technique. (a) as-received granules with binder-segregation near granule surface. (b) granules after binder-burnout.

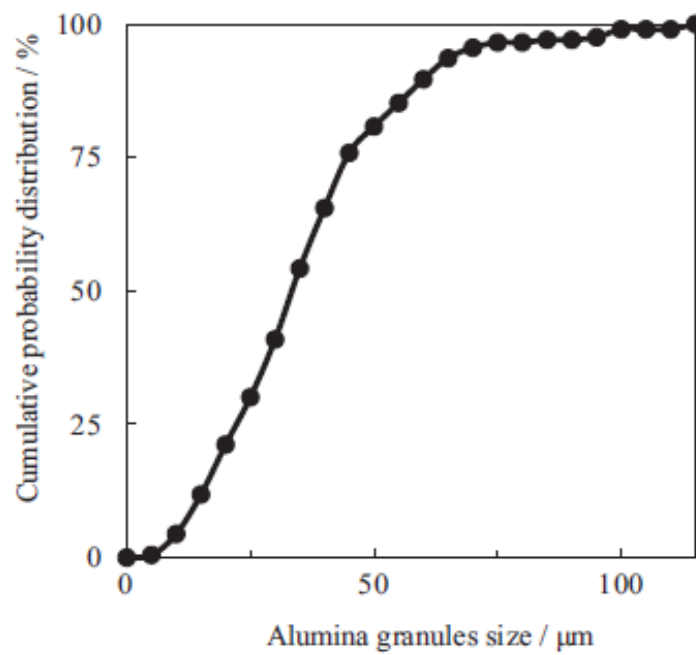


Figure 2-8 Size distribution of alumina granules.

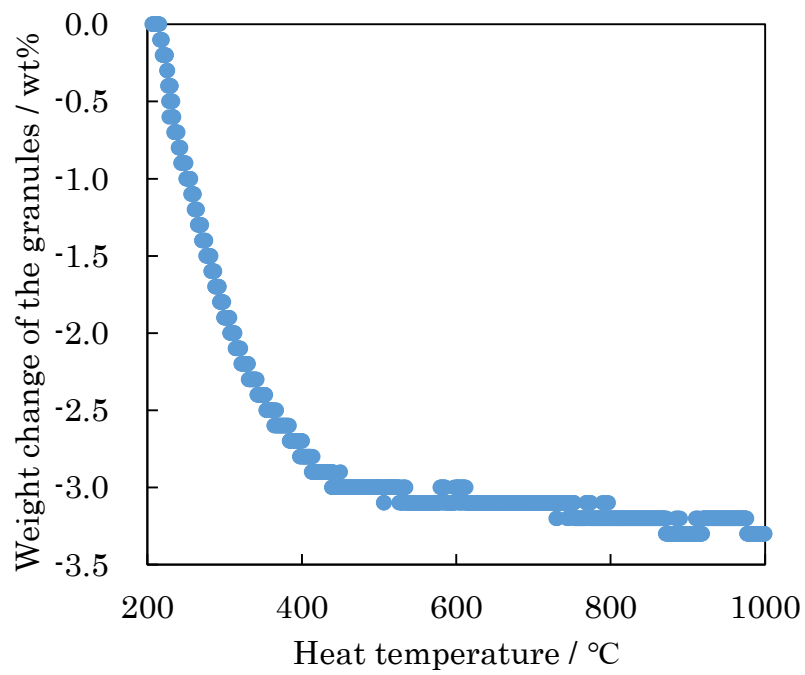


Figure 2-9 Thermal gravity analysis of granules.

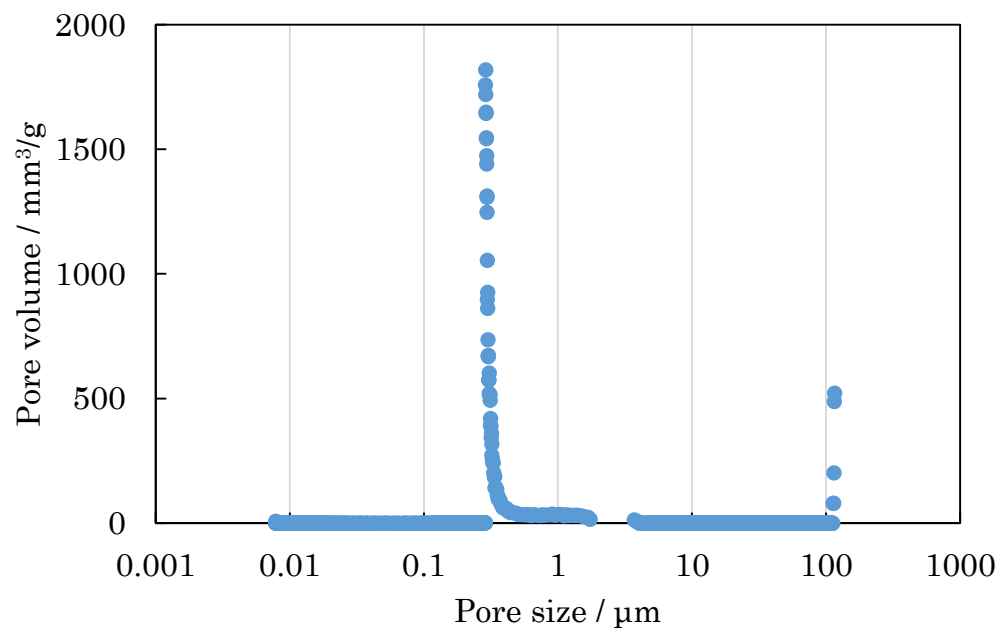


Figure 2-10 Pore size distribution of alumina granule.

また、SEM 観察により顆粒中の一次粒子が  $0.5\ \mu\text{m}$  であることから、グラフ中の気孔径約  $0.29\ \mu\text{m}$  の位置にあるピークが一次粒子間の気孔であることがわかる。

Figure 2-11 に脱脂体の浸液透光法を用いた脱脂体の内部構造写真を示す。図中の黒い部分は欠陥を表している。成形後の顆粒は崩壊することなく多角形上に変形していることがわかる。また、気孔は顆粒界面に沿って存在していることが確認できた。これは、顆粒表面に偏析した結合剤が脱脂工程で熱分解したため出来た気孔であると考えられる。また、窪みが潰れた痕だと思われる気孔も観察することができた。

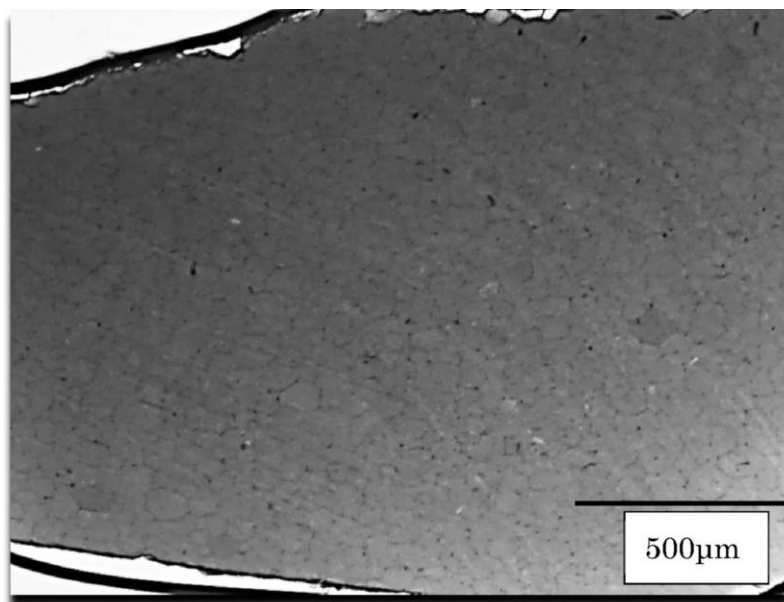


Figure 2-11 Internal structure in alumina granule compact taken by the liquid immersion method.

Figure 2-12 に脱脂体破面の SEM 写真を示す．成形体破面では顆粒形状がはっきりと観察することができ，顆粒界面に沿った疎なネットワークが観察することができた．この結果は Fig. 2-11 で観察できた顆粒界面の気孔が残留している状態と対応する．

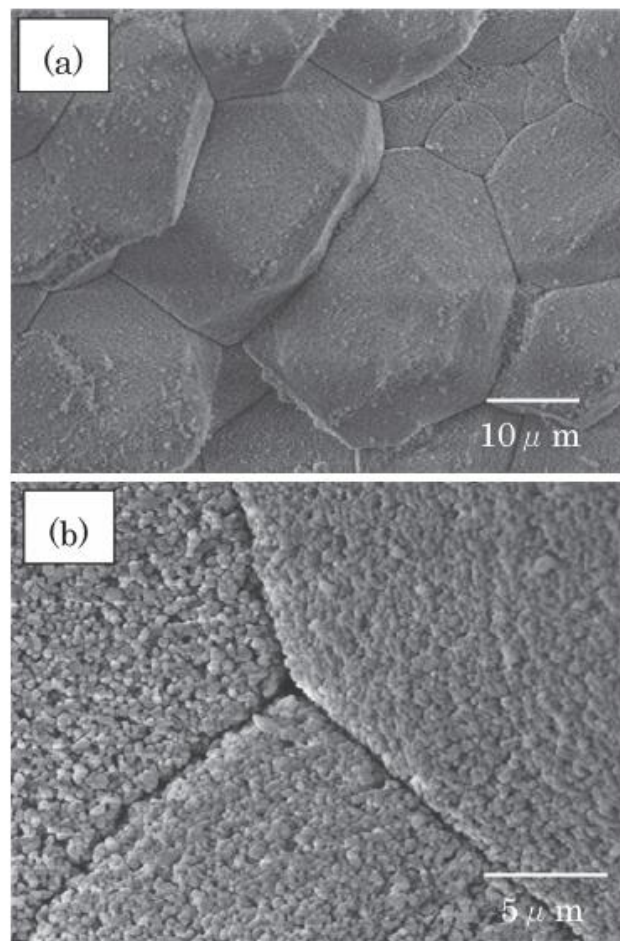


Figure 2-12 SEM micrographs of the fracture surface of alumina sample  
at (a) low magnification and (b) high magnification.

Figure 2-13(a)にマイクロ X 線 CT を用いた内部構造観察を行った結果を示す．図にはサンプルの単層断面図が示してあり，灰色部がアルミナで黒色部が気孔である．

Fig. 2-13(a) のサンプル右上から同心円状に広がる波紋状のコントラストは、リングアーチファクトと呼ばれる測定上のノイズである。サンプルの単層断面図には稀に粗大な気孔や顆粒痕を観察することができるが、浸液透光法を用いた光学顕微鏡写真と比べて顆粒痕は鮮明ではない。顆粒成形体は多孔質であるため顆粒内と顆粒間で密度差は小さく、一次粒子間の気孔径はマイクロ X 線 CT の分解能以下であるため、鮮明な観察画像を得ることができないことをしめている。

マイクロ X 線 CT でのコントラストを高めるために成形体に造影剤を含浸させた。Figure 2-13(b)は Fig. 2-13(a)と同一サンプルを造影剤 (KI 水溶液: 1 mol/l) に浸した後の内部構造写真を示す。サンプル断面には Fig. 2-13(a)で見られなかった樹枝状の白色模様が観察できた。この白色模様は、アルミナより X 線吸収率の高いヨウ化カリウムが存在している領域を示している。Figure 2-14 に Fig.2-13(b)を 2 値化処理してコントラストを強調した画像を示す。サンプル全体にヨウ化カリウムが存在していることがわかる。この樹枝状の模様は、TG/DTA の結果 (Fig. 2-9) から分かる通り、脱脂工程で顆粒表面に偏析している結合剤が熱分解して成形体内から除去された箇所が空隙化したことをしめしている。

Figure 2-15 に Fig. 2-14 で観察した断面図を中心に 3 次元化した構造を示す。ヨウ化カリウムの樹枝状の模様は単層断面上だけでなく 3 次的にも繋がっていることが確認できた。これは成形体内には顆粒痕に沿った気孔が 3 次的に連結していることを示している。

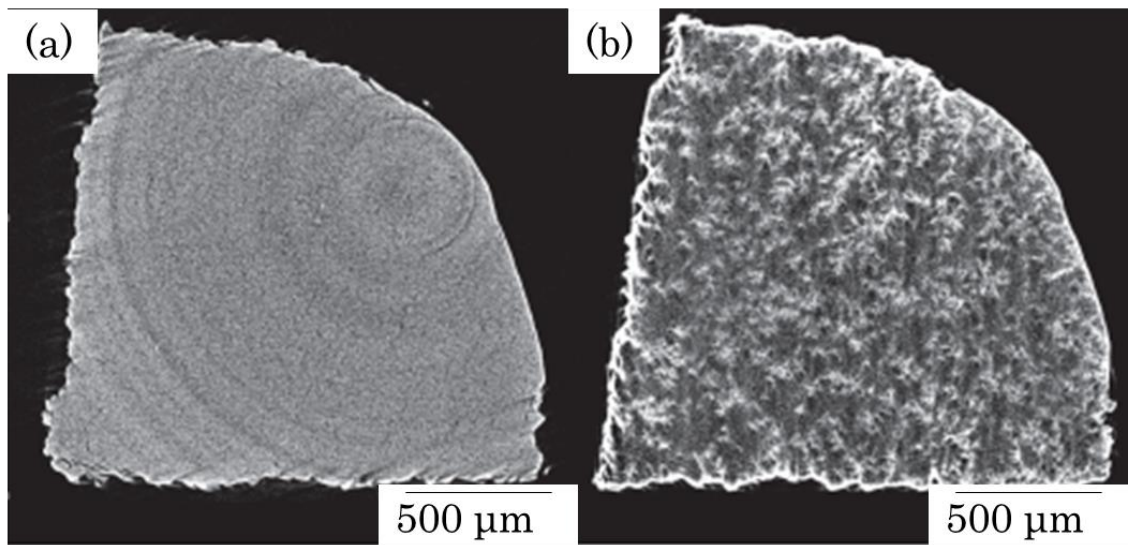


Figure 2-13 Cross-sectional view of the sample (a) obtained without any contrast agent, (b) immersed in potassium iodide solution.

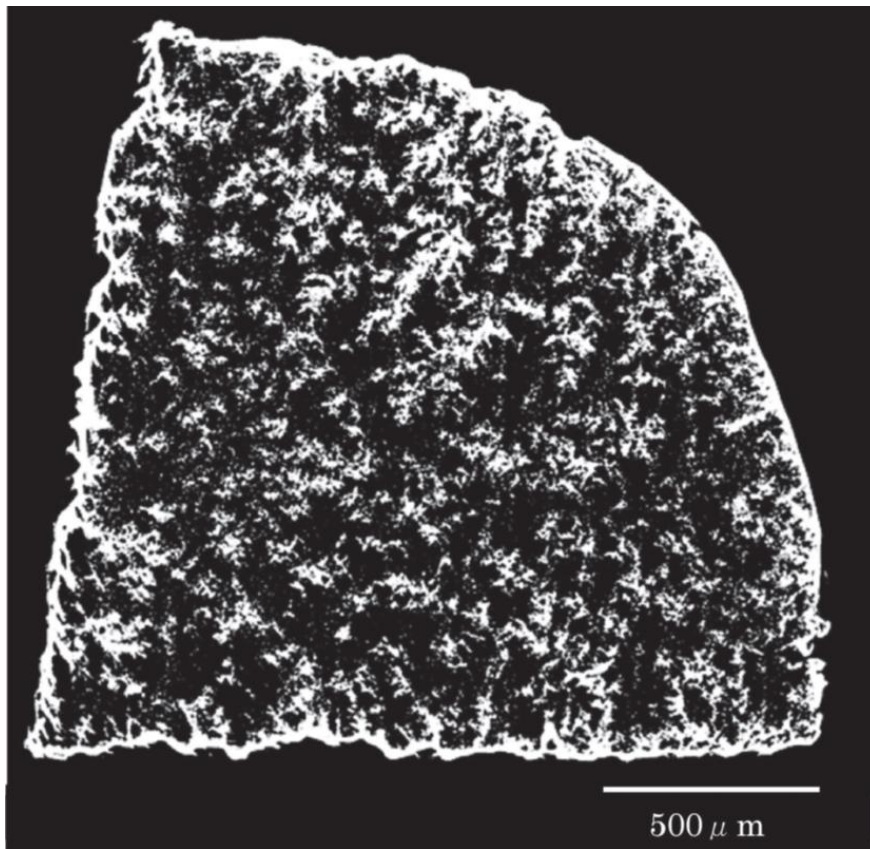


Figure 2-14 Reconstruction of Fig. 2-13 with enhanced contrast.



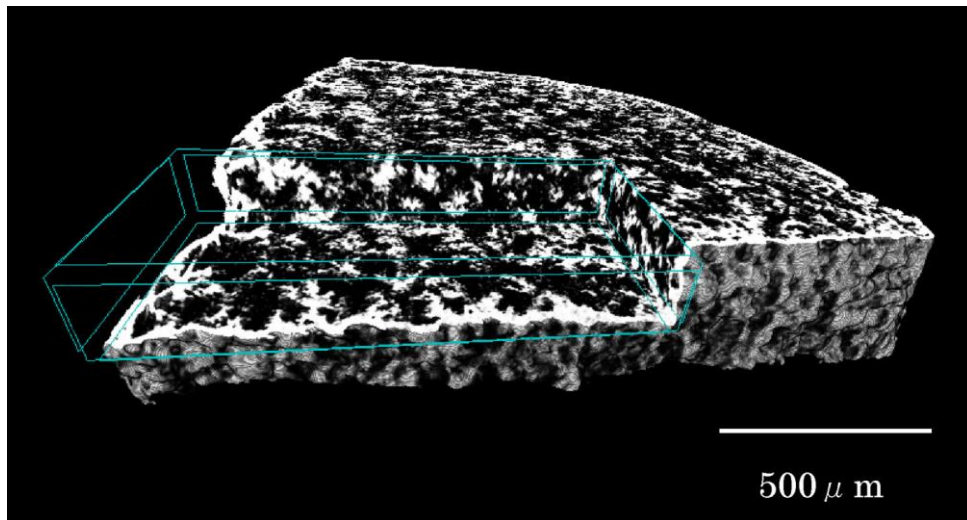


Figure 2-15 3D image emphasizing a sparse area in the sample.

## 2.5 結言

本章では、マイクロ X 線 CT をセラミックスの構造観察に適用する際の優位性を確認し、測定精度と問題を理解するために、2 種類のアルミナ成形体の構造観察を行った。

通常のマイクロ X 線 CT による測定は、造孔材を含ませた成形体のマイクロ X 線 CT を用いた内部構造観察では、成形体内に含まれる造孔材由来の球状気孔の形状と分布を 3 次元的に観察することができた。この結果は、マイクロ X 線 CT がサンプル内に存在する粗大気孔などの分布を 3 次元的に理解することに有用ツールであること示す。しかし、アルミナ粒子間の微細気孔は測定条件による分解能の問題で可視化することが困難であった。

アルミナ顆粒から作製した成形体内のマイクロ X 線 CT を用いた構造観察では、顆粒界面の最低分解能より数倍大きな気孔であれば観察することが可能である。しかしながら、光学顕微鏡で観察できる顆粒界面に沿って存在する疎な領域を可視化することは困難であった。そこでサンプルより X 線吸収率の高い元素を含む造影剤をサンプル中に満たすことで、疎な領域を強調することがで



きた．また，本章で行った造影剤の含浸や熱処理などの前後を比較することができることもマイクロ X 線 CT を使用するうえでの大きな利点であると言える．

## 第 2 章 参考文献

- [1] E. N. Landis and D. T. Keane, *Mater. Charact.*, 61, 1305-1316 (2010).
  
- [2] R. Moreno-Atanasio, R. A. Williams and X. Jia, *Particuology*, 8, 81-99 (2010).
  
- [3] T. Nakamura, K. Wakabayashi, Y. Kawamura, C. Kinuta, Y. Mutobe and H. Yatani, *Dent. Mater. J.*, 26, 598-601 (2007).
  
- [4] G. H. Lenthe, H. Hagenmüller, M. Bohnerd, S. J. Hollister, L. Meinel and R. Müller, *Biomaterials*, 28, 2479-2490 (2007).
  
- [5] H. Fang, C. Ren, Y. Liu, D. Lu, L. Winnubst, and C. Chen, *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 2049-2051 (2013).
  
- [6] J. M. Hausherr and W. Krenkel, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 7, 361-368 (2010).
  
- [7] R. Moreno-Atanasio, R. A. Williams, and X. Jia, *Particuology*, 8, 81-99 (2010).
  
- [8] T. Nakamura, K. Wakabayashi, Y. Kawamura, C. Kinuta, Y. Mutobe and H. Yatani, *Dent. Mater. J.*, 26, 598-601 (2007).
  
- [9] M. W. Vannier, C. F. Hildebolt, G. Conover, R. H. Knapp, N. Y. Crothers and G. Wang, *Oral Radiol.*, 84, 561-570 (1997).

- [10] E. N. Landis and D. T. Keane, *Mater. Charact.*, 61, 1305-1316 (2010).
- [11] P. Mozzo, C. Procacci, A. Tacconi, P. T. Martini and I. A. B. Andreis, *Eur. Radiol.*, 8, 1558-1564 (1998).
- [12] Ali Abdullah Al-MAQTARI, Abdul Aziz Abdul RAZAK, Mohd HAMDI, *Dental Materials Journal*, 33, 4, 458-465 (2014).
- [13] N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Maito, and K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 7, 633-640 (2000).
- [14] S. Nakamura, S. Tanaka, Z. Kato, and K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 688-693 (2009).
- [15] S. Nakamura, S. Tanaka, R. Furushima, K. Sato, and K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, 117, 742-746 (2009).
- [16] F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 315 (1989).
- [17] F. F. Lange, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 3, 496500 (1998).
- [18] K. Uematsu, J.-Y. Kim, Z. Kato, N. Uchida, and K. Saito, *J. Ceram. Soc. Japan*, 98, 515-516 (1990).

- [19] K. Uematsu, J.-Y. Kim, M. Miyashita, N. Uchida, and K. Saito, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 2555-2557 (1990).
- [20] K. Uematsu, *Powder Technol.*, 88, 291298 (1996).
- [21] Y. Zhang, N. Uchida, and K. Uematsu, *J. Mater. Sci.*, 30, 13571360 (1995).
- [22] K. Uematsu, *J. Soc. Powder Technol.*, 28, 2934 [in Japanese] (1991).
- [23] K. Uematsu, M. Miyashita, J.-Y. Kim, and N. Uchida, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1016-1018 (1992).
- [24] H. Abe, M. Naito, T. Hotta, N. Shinohara, and K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1019-1021 (2003).
- [25] N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito, and K. Uematsu, *J. Mater. Sci.*, 34, 4271-4277 (1999).
- [26] K. Sato, S. Tanaka, N. Uchida, and K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, 111, 525-527 (2003).
- [27] S. Nakamura, S. Tanaka, Z. Kato, and K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 688-693 (2009).

- [28] S. Nakamura, S. Tanaka, R. Furushima, K. Sato and K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, 117, 742-746 (2009).
- [29] P. Lu and J. J. Lannutti, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 518-522 (2000).
- [30] S. Tanaka and K. Uematsu, *Transaction on GIGAKU*, 1, 15 (2012).
- [31] E. Pauwels, L. V. Loo, P. Cornillie, L. Brabant and L. V. Hooreveke, *J. Microsc.*, 250, 21-31 (2013).
- [32] L. Nebuloni, G. A. Kuhn and R. Müller, *Acad. Radiol.*, 20, 1247-1255 (2013).
- [33] L. Nebuloni, G. Kuhn, J. Vogel and R. Muller, *PLoS ONE*, 9, e86562 (2014).
- [34] S. Heinzer, T. Krucker, M. Stampanon, R. Abela, E. P. Meyer, A. Schuler and R. Müller, *Neuroimage*, 32, 626-636 (2006).
- [35] T. KANO and M. KOSEKI, Metal Artifact Reduction Using Iterative Reconstruction Algorithm, 計測自動制御学会論文集, vol.51, 12, 836-844 (2015).
- [36] Albert C. Young, Ogbemi O. Omatete, Mark A. Janney, and Paul A. Menchhofer, Gelcasting of Alumina, *J. Am. Ceramic. Sos.*, 74, 3, 612-18 (1991).

[37] PAGE (Polyacrylamide gel Electrophoresis) BIOSCIENCE & BIOTECHNOLOGY

初めての電気泳動 ―タンパク質のポリアクリルアミドゲル電気泳動編―  
(アトー(株) 商品カタログより) .

[38] <http://chemieaula.blog.shinobi.jp/Entry/167/> (放課後化学講義室 一般向け/高校生向け楽しい化け学 より) .

[39] M. N. RAHAMAN ,CERAMIC PROCESSING AND SINTERING, 385-388, 2nd ed (2003).

[40] M. N. RAHAMAN ,CERAMIC PROCESSING AND SINTERING, 279-304, 2nd ed (2003).

## 第 3 章 アルミナ顆粒から作製した成形体の焼結に伴う構造変化と粗大欠陥の 発達過程の解明

### 3.1 緒言

顆粒を用いた乾式での加圧成形法は最も一般的なセラミックスの成形方法であり，簡易的にセラミックス成形体を作製する手法である．これまでに，顆粒を用いて作製されたセラミックス成形体の内部構造に関する研究により，顆粒が壊れずに塑性変形している様子が観察されている [1-7]．第 1 章でも述べたように，セラミックス成形体に加えて，焼結体の内部構造も多く観察され，顆粒の隙間に由来すると考えられる粗大欠陥の存在が報告されている[2, 8-10]．しかし，成形体と焼結体は必ずしも同じ構造ではなく，成形体の構造が，焼結によってどのような変化を経て粗大欠陥になるのかについては，まだ明らかになっていない．

従来の観察手法では，成形体および焼結体観察において，それぞれ試料を薄片化してから観察を行っている．そのため，その構造変化を追跡することは困難であった．これを解消するためには，成形体から焼結体まで同じ場所の連続的な構造観察を行う必要があり，非破壊で 3 次元観察が可能なマイクロ X 線 CT を利用する方法が適すると考えられる．その連続的な観察結果は，セラミックスの性能や信頼性に大きく影響を与える粗大欠陥の発生起源や発達過程に関する有益な情報を与えるとともに，粗大欠陥を抑制する方法への足掛かりを提供すると期待される．

本章では，一般的な市販の顆粒を用いて作製したアルミナ成形体について，焼結に伴う粗大欠陥の発達過程を観察して，そのメカニズムを解明することを目的とした．観察には，一般的に使用される構造観察法に加えて，近年飛躍的

な技術的發展によって医療の場だけでなく工業分野でも利用され始めたマイクロ X 線コンピュータ断層撮影法（マイクロ X 線 CT）[11-21]を主に利用する。マイクロ X 線 CT は非破壊での構造観察を可能とするため、成形体から焼結体までの同一サンプルの同じ場所の内部構造を連続的に観察することができる。また、得られる情報を補間するため、従来の薄片の透光観察手法も利用して、同一箇所の焼結に伴う構造変化の追跡も行うこととした。本章で用いた原料顆粒及び成形体の成形方法、評価結果は、第 2 章 2.3.1.2 節、2.3.2 節及び 2.4.2 節で示したものと同様であるため、本章ではその内容の記載を割愛する。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 焼結および焼結に伴う内部構造変化の評価

第 2 章で乾式プレス成形によって作製した脱脂体の焼結を行った。焼結は最高温度 1500 °C まで 5 °C/min で昇温した。焼結したサンプルの嵩密度を寸法と重量から算出した。焼結の伴う収縮率の測定には、熱機械分析装置（DIL 402 Expedit, NETZSCH）を使用して測定した。

焼結途中の内部構造評価をマイクロ X 線 CT, 浸液透光法による光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡（SEM：日本電子製 JSM-5310LV）を用いて各焼結温度でのサンプルの同一箇所の構造観察を行った。その際の焼結では、炉内到達温度 1300 °C になるまで 5 °C/min で昇温して、その後、目標温度に到達後直ちに空冷した。取り出したサンプルの密度測定と構造観察を行った後、再び高温の電気炉に導入した。その際の温度は 1400 °C 及び 1500 °C である。

マイクロ X 線 CT による観察では、分解能はサンプルの大きさに依存する。サンプルを断面が 1 mm×1 mm の大きさに切り出し、焼結後、装置にセットした。同一のサンプルを用いて、同一箇所の観察を行うため、サンプルを試料台に粘



土を使用してセットし観察を行った。観察条件は、電圧 40-80 kV、電流 100-250  $\mu$ A、フィルタには Al フィルタ 0.5 mm を使用し、測定時の 1 回の回転角度は  $0.1^\circ$  で各角度での透過 X 線量の積算回数は 5 回として平均化した。同じ箇所を比較抽出するために約 900 枚の bmp ファイルから、高さ方向に 140  $\mu$ m の範囲を選択して 3 次元画像を構築した。さらに、水平断面像の中から 800  $\mu$ m $\times$ 800  $\mu$ m の範囲を抽出した。

最初に 3 次元画像を観察し、次にアルミナと欠陥の部分を反転して 2 値化処理後粗大欠陥の 3 次元可視化画像を得た。各粗大欠陥の体積、表面積、観察領域中の座標データを取得し、焼結における変化を観察した。解析には、CT-Analyzer (CTAn) を使用した。同ソフトウェアは、X 線 CT で取得したスキャンデータセットから定量パラメータを導出し、可視化モデルを構築するアプリケーションである。

SEM での観察では 1300  $^\circ$ C で焼結したサンプルから、加圧方向と垂直方向に切り出し平面研磨盤を用いて研磨を行った。その際、粒子 6  $\mu$ m から 2  $\mu$ m のダイヤモンドを含む研磨用スラリーを使用して、仕上げの研磨として最後に研磨用布を張付けた研磨盤を用いてサンプルの表面を鏡面研磨した。熱エッチングは行わない。研磨面を SEM で観察した後、電気炉で再度 1400  $^\circ$ C および 1500  $^\circ$ C で焼結して、焼結前後の同一箇所を観察した。

さらに、3 次元的な観察を行うために、浸液透光法や薄片透光法での光学顕微鏡観察も行った。1300  $^\circ$ C で焼結したサンプルから約 3 mm 角の小片をとり、厚さ 100  $\mu$ m まで研磨紙で加工したサンプルを作製し、ジヨードメタンを含浸させて、光学顕微鏡の透光観察を行った。この温度では相対密度は 90 % 以下であるため、内部に浸液が含浸可能であり、透明化が可能である。マイクロ X 線 CT と比べると小さな観察体積で、透過像での観察になるが、比較は可能である。

### 3.3 実験結果と考察

#### 3.3.1 焼結に伴う収縮率と相対密度の評価

Figure 3-1 に各焼結温度における寸法と重量より算出した相対密度と焼結に伴う収縮率を示す。焼結温度 1200 °C から 1500 °C では、アルミナサンプルは緻密化途中であり相対密度も 56.8 % から 90.7 % まで増加し、焼結収縮もまだ終わっていないことがわかる。

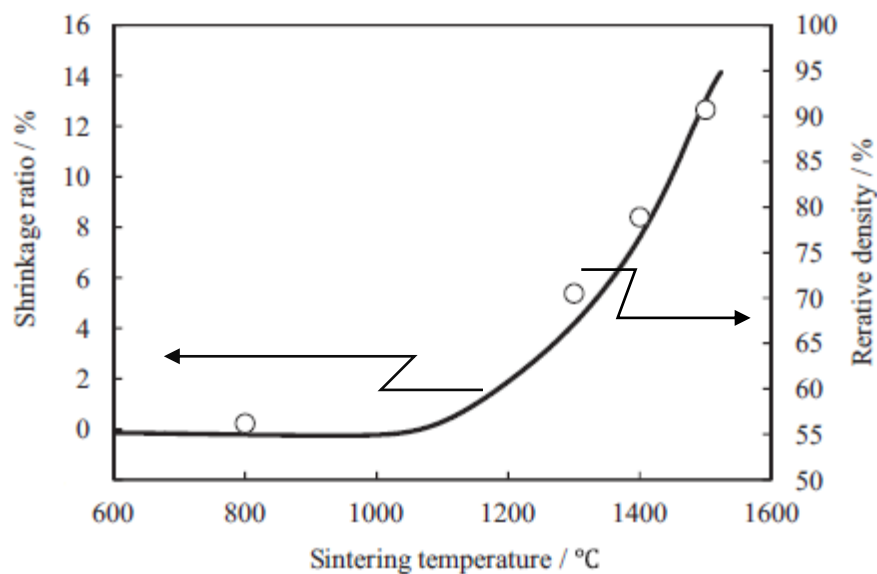


Figure 3-1 Densification of an alumina compact during sintering and relative density sintered at 800, 1300, 1400, and 1500 °C. Linear shrinkage (line), relative density (open circle).

#### 3.3.2 マイクロ X 線 CT を用いた焼結に伴う粗大欠陥の発達過程

Figure 3-2 にマイクロ X 線 CT を用いて測定した焼結温度(a)1300 °C, (b)1400 °C, (c)1500 °Cの焼結体の単層断面図を示す。各写真は同一サンプルの同一箇所を観察したものである。灰色部がアルミナで黒色部が気孔である。図の左下に粗大な欠陥が観察でき、各焼結温度の画像を注視すると粗大欠陥だけでなく、配列

した欠陥が観察される．これは顆粒間の隙間に存在する欠陥だと推察される．  
なお，Fig. 3-2(a)の場合，相対密度は 67.3 %で気孔率は 32.7 %である．しかし，これらの多くの気孔のほとんどは観察できていない．これは CT の分解能がおよそ  $1\text{ }\mu\text{m}$  であり，Fig. 2-10 でもわかるように一次粒子間の気孔サイズが  $0.29\text{ }\mu\text{m}$  であることに由来する．

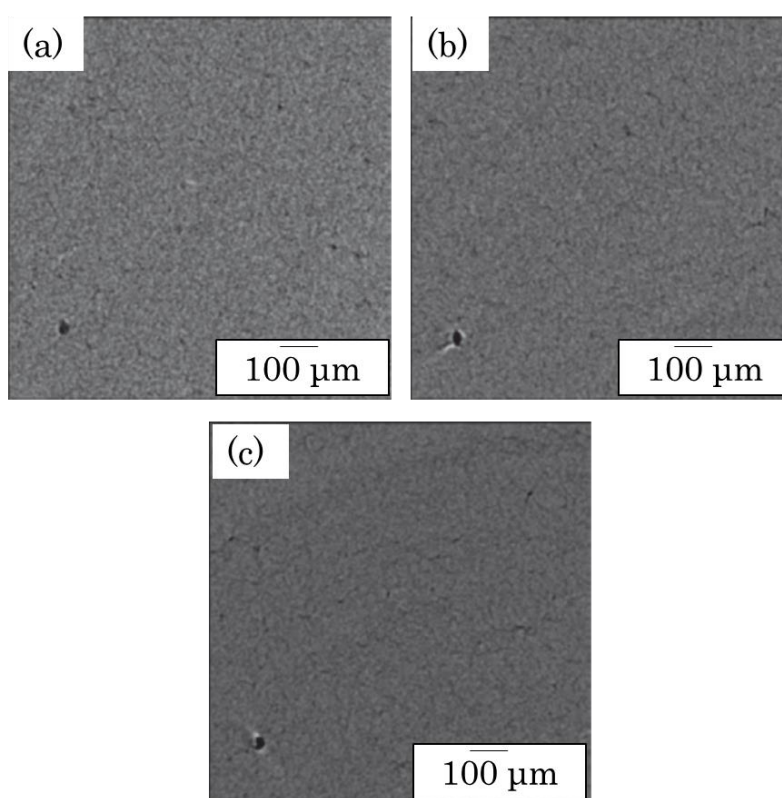


Figure 3-2 Sequential micro-CT cross-sectional image of an alumina compact after sintering at (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, and (c) 1500 °C showing micrometer size coarse pores (black spots) and inter-granular interfaces from granule remnants.

Figure 3-3(a), (b), (c)に Fig. 3-2 で得られた単層断面図を CTAn によって二値化して 3 次元的な粗大欠陥分布を示した．画像中の白色の塊が気孔で， $5\text{ }\mu\text{m}$  を超えるもののみ表示してある．観察体積は  $800\text{ }\mu\text{m}\times 800\text{ }\mu\text{m}\times 140\text{ }\mu\text{m}$  である．欠陥は全体に分布し，焼結の進行に伴って， $5\text{ }\mu\text{m}$  を超える大きな欠陥の数が増加して

いく様子がわかる．特に大きく発達した赤い円で囲んだ粗大欠陥 A の拡大図を Figure 3-4 に示す．この粗大欠陥 A も焼結の進行に伴って大きく発達する様子が観察できた．また，焼結温度 1400 °C で粗大欠陥の近くに存在していた 10  $\mu\text{m}$  の欠陥は焼結温度 1500 °C になると消滅しており，それに対して粗大欠陥 A は更に粗大化しており元の形状からコブ状の欠陥がついた形状に変化していた．この粗大欠陥の成長過程については，マイクロ X 線 CT による粗大欠陥の可視化画像だけでは理解することはできないため，後述する SEM による微細構造観察結果とともに検討する必要がある．

Figure 3-5 に，Fig. 3-4 で示した粗大欠陥近傍に存在する欠陥の 3 次元可視化画像を示し，粗大欠陥間の線収縮率を算出した．Fig. 3-5(a) に 1300 °C，Fig. 3-5(b) に 1500 °C の 3 次元可視化画像を示す．線収縮率を算出するためにラベリングした粗大欠陥は Fig. 3-5 中に示す欠陥 A, B, C, D の 4 つである．粗大欠陥間の距離はそれぞれ約 100~200  $\mu\text{m}$  になっており顆粒 2 個から 4 個分である．1300 °C から 1500 °C まで熱処理した際の粗大欠陥間の線収縮率は，A-B 間 11.2 %，A-C 間 11.1 %，A-D 間 10.8 %，B-C 間 11.6 %，B-D 間 13.5 %，C-D 間 9.5 %であった．また，アルミナサンプルの寸法測定により算出した 1300 °C から 1500 °C に至るまでの収縮率は 5.7 % と粗大欠陥間の線収縮率より低い値を示した．この結果は，一軸加圧成形に由来する異方性収縮が原因であると考えられる．プレス成形体において加圧軸方向と加圧軸に垂直な方向では，収縮挙動に差が生じることが知られている．Fig. 3-5 で示す粗大欠陥の線収縮は画像の高さ方向に大きく収縮していることがわかる．このことから，焼結に伴う粗大欠陥間の線収縮がアルミナサンプルの収縮率と一致しない原因は，粗大欠陥がアルミナサンプルの異方性収縮の影響を受けて 3 次的に移動したためだと考えられる．

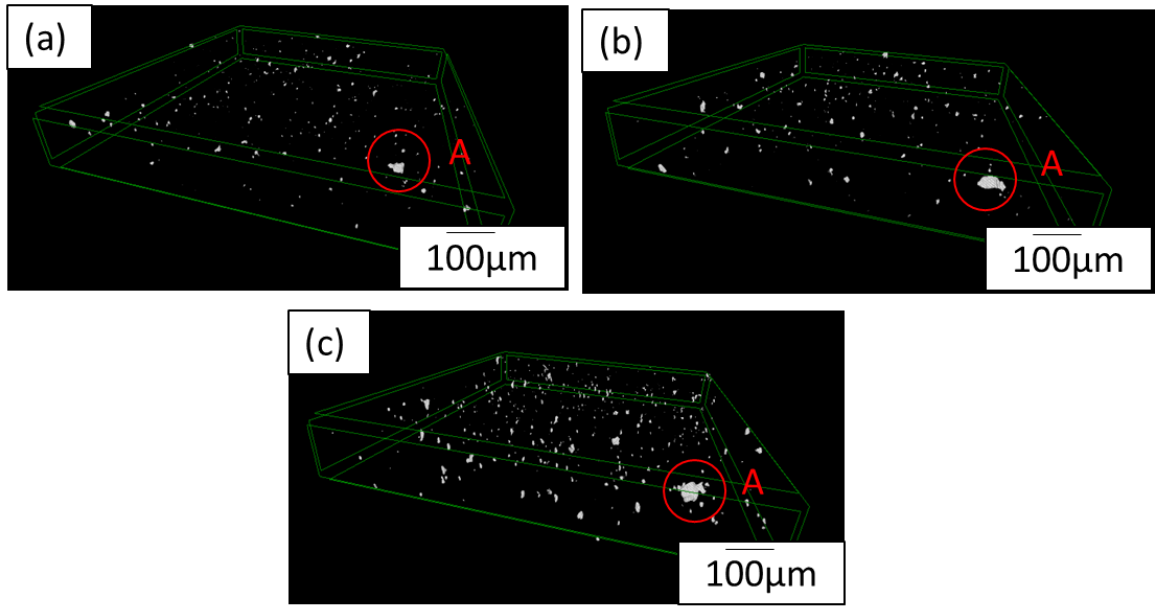


Figure 3-3 Sequential micro-CT images of coarse pores ( $>5\ \mu\text{m}$ ) in an alumina compact after sintering at (a)  $1300\ ^\circ\text{C}$ , (b)  $1400\ ^\circ\text{C}$ , and (c)  $1500\ ^\circ\text{C}$ . The largest pore in the lower right corner clearly increases in size with sintering temperature. (Observation volume:  $800\times800\times140\ \mu\text{m}^3$ ).

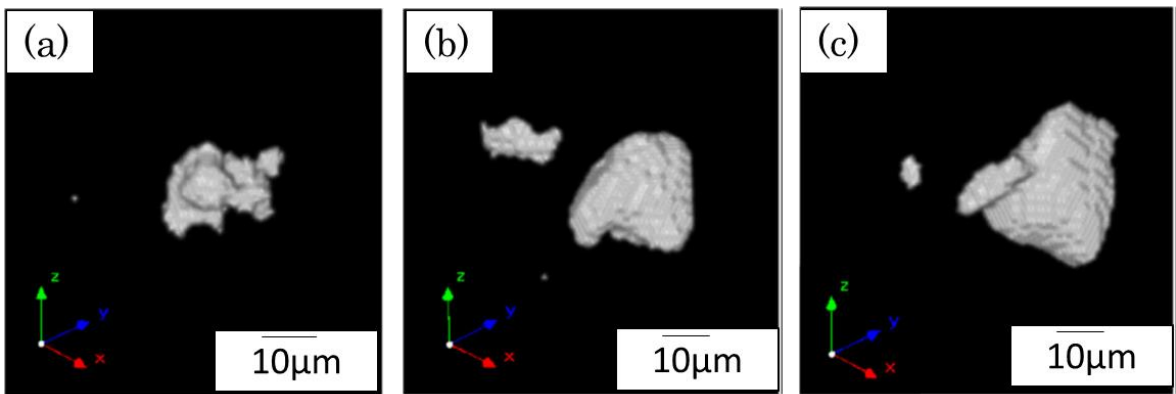


Figure 3-4 Shape change during sintering of labeled coarse pore A.

(a)  $1300\ ^\circ\text{C}$ , (b)  $1400\ ^\circ\text{C}$ , (c)  $1500\ ^\circ\text{C}$ .

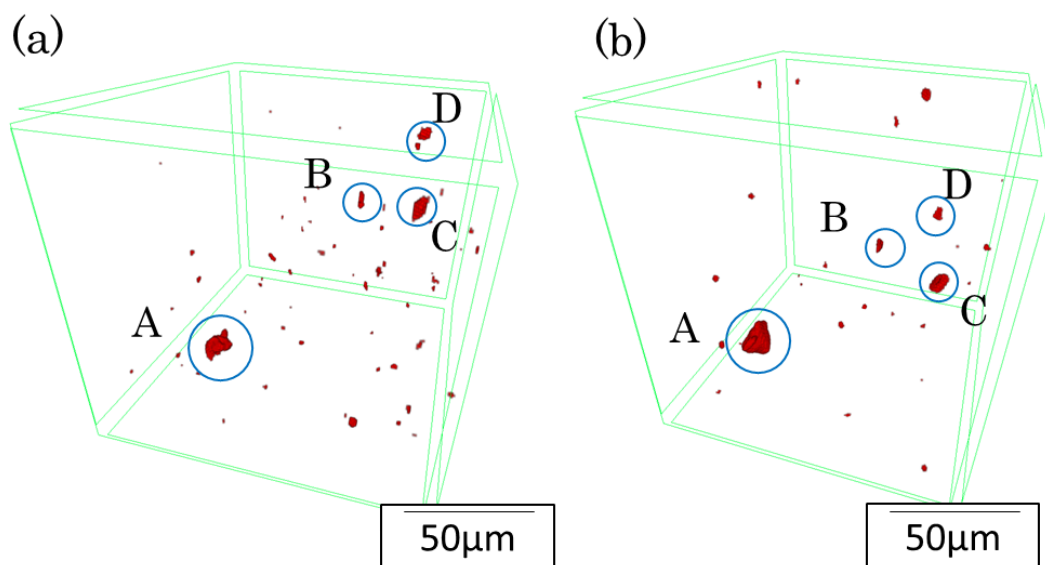


Figure 3-5 Movement of coarse pores by sintering at (a) 1300 °C, (b) 1500 °C.

マイクロ X 線 CT による粗大欠陥の 3 次元観察より，焼結の進行によって一部の粗大欠陥が近傍の欠陥を吸収し，より大きく複雑形状に発達する様子が観察された．この結果は，2.3.3 節でも述べたようにアルミナ顆粒成形体中の顆粒痕に由来する不均一な内部構造が原因だと考えられる．焼結において密に粒子が充填している方が疎な構造より速く緻密化が起こり，顆粒界面は焼結温度 1500 °C に至っても未だ残留しており顆粒自体は収縮し続けている．また，一次粒子間の細孔や小さな気孔は近傍に粗大な気孔が存在すると粗大気孔へ取り込まれた方が一時的にはエネルギーが減少する．成形体には，脱脂工程によって顆粒外郭に偏析していた結合剤が熱分解して，顆粒界面に沿った疎なネットワーク構造が存在する．顆粒内の焼結により顆粒界面の気孔が成長し，さらに，粗大欠陥同士が合体・吸収して成長することが考えられる．

### 3.3.3 焼結に伴う粗大欠陥のサイズ分布

CTAn を用いて X 線 CT より得られたスキャンデータから、欠陥の 3 次元可視化画像 (Fig. 3-3) を再構成し、焼結に伴う欠陥サイズの分布を作成した (Figure 3-6). 測定体積は  $800 \times 800 \times 140 \mu\text{m}^3$  である. 測定分解能はおよそ  $1 \mu\text{m}$  であるため、 $5 \mu\text{m}$  以上の欠陥のみを観察対象とした. 焼結の進行に伴って  $5 \mu\text{m}$  以上の欠陥数は増加する傾向がみられた. 特に、焼結温度  $1300^\circ\text{C}$  のとき、 $15 \mu\text{m}$  を超える粗大欠陥が、焼結温度  $1500^\circ\text{C}$  になると  $25 \mu\text{m}$  を超える粗大欠陥へと成長していることがわかる (Fig. 3-1).

これまで、比較的大きな気孔の粗大化は、終期焼結において、微細気孔が系外へ移動するより近傍の粗大気孔に吸収された方がエネルギー的に有利であるためだと理解されている. これまでの気孔の粗大化に関する報告では、焼結温度が異なる焼結体の微細構造の比較が多い[1-10]. 同一気孔の追跡をした報告例もあるが、焼結予測はされるものの直接観察の例は多くない[22, 23]. またその観察も緻密化がある程度進んだ後での観察である. そのため、実際の粗大欠陥の発生や成長機構については理解されているとはいえない.

本研究で使用したマイクロ X 線 CT による内部観察では、粗大欠陥の 3 次元的な形状を把握することで 2 次元観察では困難な実際の粗大欠陥の形状と大きさ理解することが可能である. そこから得られた Fig. 3-6 で示した粗大気孔の成長はアルミナサンプルの相対密度が 60 % から 90 % までの緻密化過程を追跡観察したものである. 焼結前後の同一箇所を比較したことで、初期から中期焼結において、気孔の粗大化がすでに始まることがわかった.

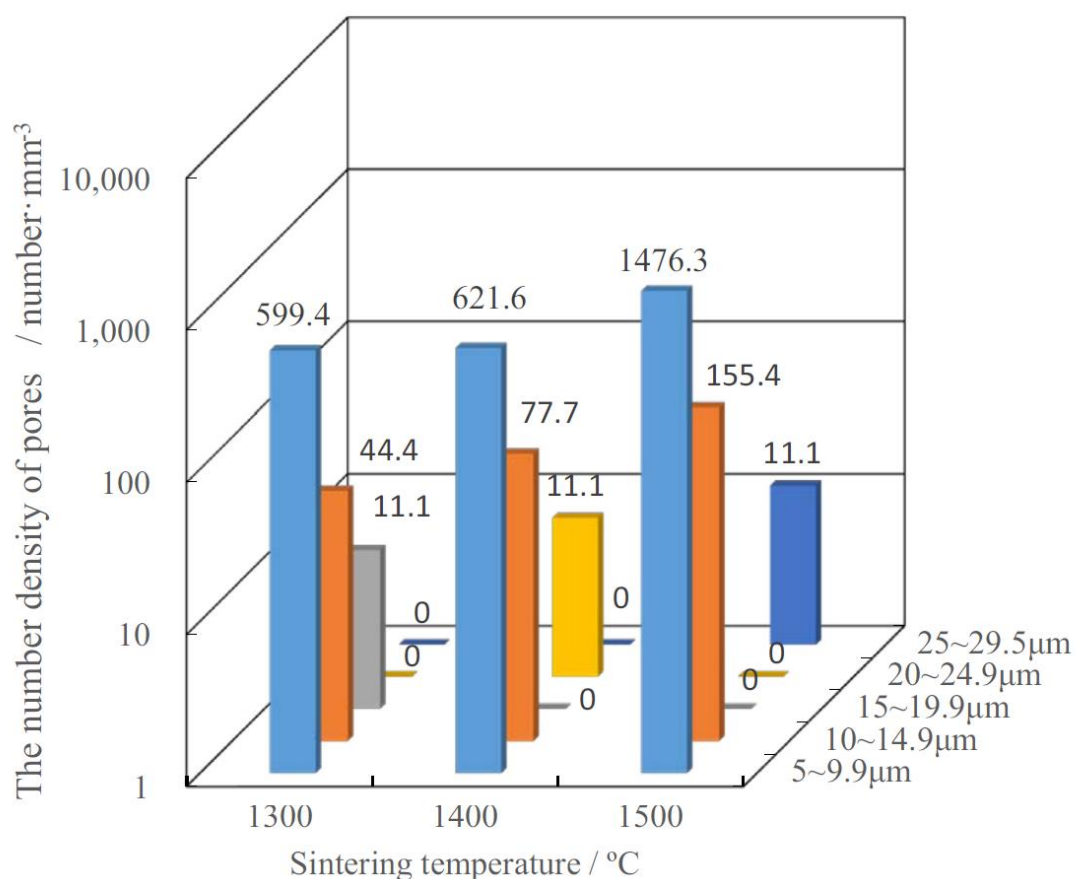


Figure 3-6 Micro-CT data showing an increase in the number and size of coarse pores in an alumina compact with increasing sintering temperature. (Observation volume:  $800 \times 800 \times 140 \mu\text{m}^3$ ).

### 3.3.4 焼結初期での顆粒内の焼結

マイクロ X 線 CT の観察では主に粗大欠陥の分布や成長がわかる。しかし、これらを理解するためには、実際に焼結しているアルミナも観察する必要がある。そこで本節では、光学顕微鏡および SEM による観察結果を示し、粗大欠陥の発達機構について検討する。

Figure 3-7(a)に脱脂体、Figure 3-7(b)に 1300 °Cで熱処理した試料の浸液透光写真を示す。脱脂体内の顆粒は、成形時に崩壊することなく、多角形状に変形し



ていた．1300 °Cでの熱処理後も顆粒痕はより鮮明になり，個々の顆粒の大きさは小さくなることが観察された．また，脱脂体から1300 °Cまでの熱処理で試料の相対密度は14 %増加した．これらのことより，1300 °Cで焼結が開始されたこと，特に，顆粒内の焼結が先行して緻密化が始まったことで顆粒界面が広がり顆粒の輪郭がより鮮明になったと推測される．

Figure 3-8 に焼結温度1300 °Cで熱処理後のアルミナ焼結体研磨面のSEM写真を示す．図には顆粒間の3重点部分にマイクロメートルサイズの気孔が存在している様子がわかる．この結果から，Fig. 3-3 で観察できた5  $\mu\text{m}$  を超える粗大欠陥はFig. 3-8 のように顆粒間の3重点部分に存在するものであると考えられる．

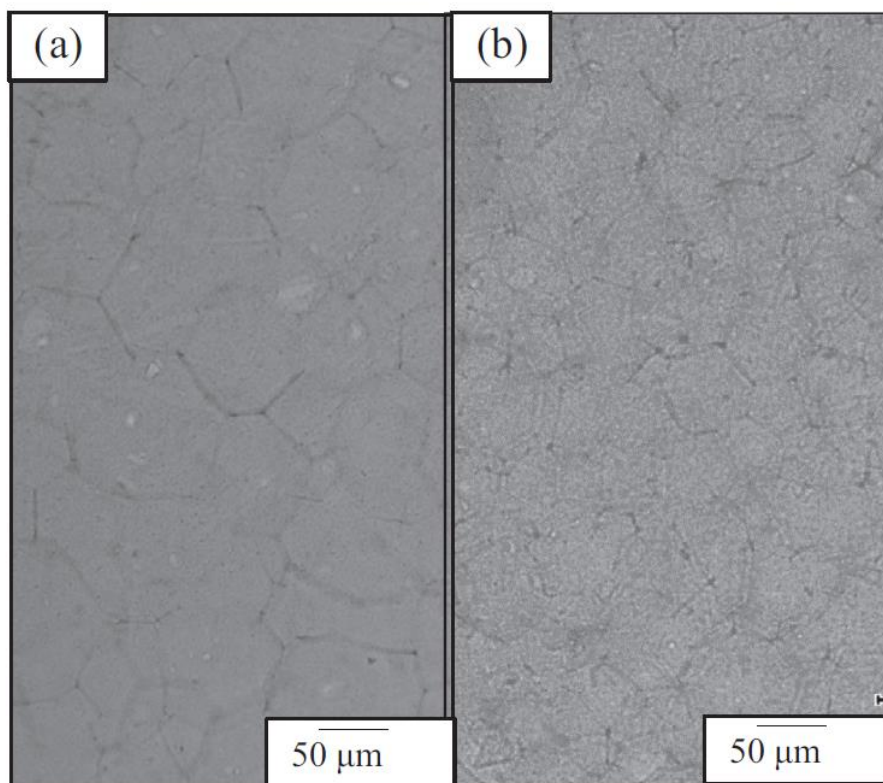


Figure 3-7 Internal structure in an alumina compact characterized using the LI method.

(a) After binder burnout at 800 °C. (b) After sintering at 1300 °C.

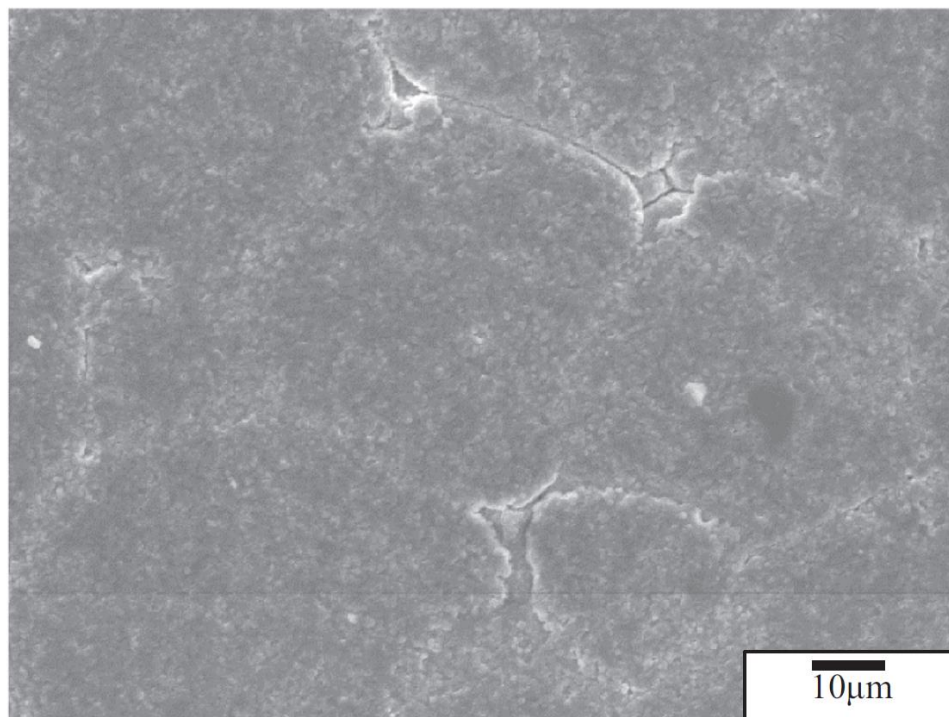


Figure 3-8 Low magnification SEM image of the surface of an alumina compact after sintering at 1300 °C showing the remnant structure of the granules used to form the compact.

### 3.3.5 顆粒単位での不均一な焼結

次に、粗大欠陥の移動や合流が起こる機構について SEM による焼結にともなう構造変化の観察結果から検討を行う。Figure 3-9 に示す SEM 写真のサンプルの焼結温度はそれぞれ(a)1300 °C，(b)1400 °C，および(c)1500 °Cである。焼結した各写真は同一サンプルの同一箇所を観察したものである。Fig. 3-9(a)では，Fig. 3-7(b)でも観察できた顆粒痕がはっきりと観察できており，Fig. 3-9(b), (c)でも顆粒痕の存在は明らかである。この結果は，顆粒を用いて作製した成形体の内部構造に由来すると考えられる。本章で使用した顆粒は粒度分布も広く，顆粒外郭には結合剤が偏析している。

Fig. 3-7 でも観察できた顆粒単位の収縮について検討するために，Fig. 3-9(a)

と Fig. 3-9(b)の同一箇所の顆粒痕をトレースしたものを Figure 3-10(a)に示す. Fig. 3-10(b)は, Fig. 3-10(a)で示したトレースを重ねて相対的な顆粒痕の移動を示したものである. Fig.3-10(b)を見てみると図の縦方向がより収縮しており, 焼結に伴う顆粒成形体の収縮に異方性があることがわかる. この原因はここでは明らかではないが, 成形時の充填密度の粗密に由来すると推測される. このような, 個々の顆粒の相対的な動きは Fig. 3-4 で観察できたように, 顆粒間に存在するセラミックスの強度や信頼性に影響を及ぼす粗大気孔を移動させ合体させる可能性があり, Fig. 3-5 で観察できた粗大欠陥間のサンプル全体と異なる線収縮の挙動を引き起こしていると考えられる. この観察結果が焼結に伴う粗大欠陥の発達に影響を及ぼすかを明らかにするためには, 顆粒内の一次粒子の状態を観察するためにより高倍率で微構造分析する必要がある.

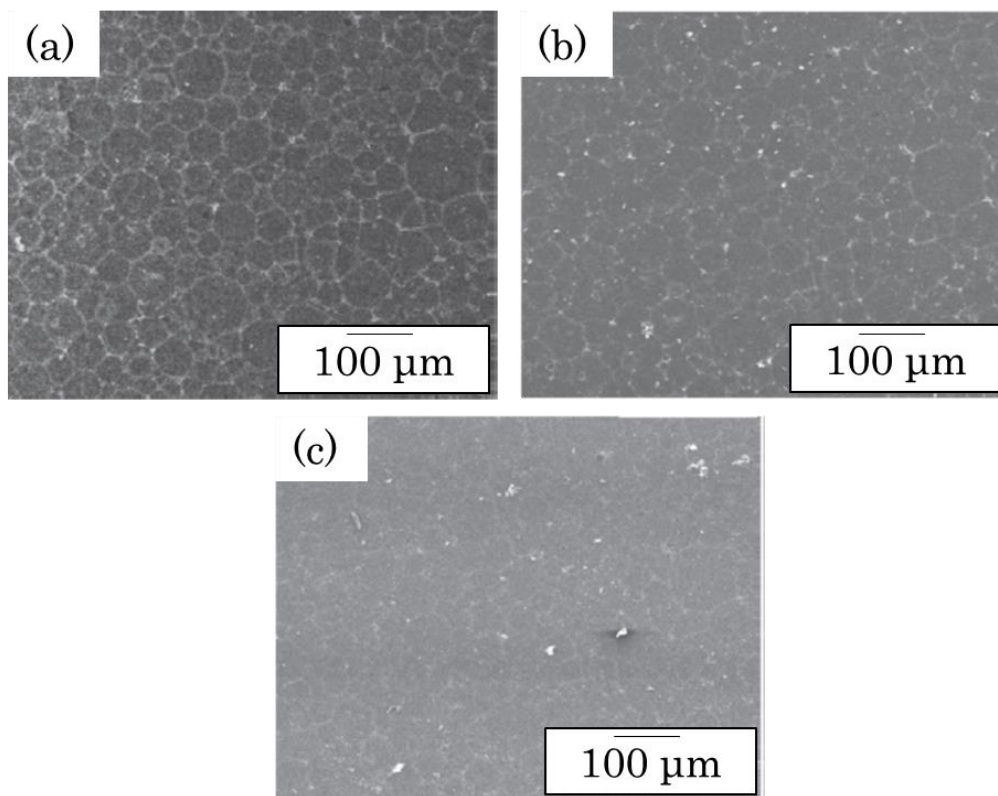


Figure 3-9 Microstructure of an alumina compact after sintering. (a) 1300 °C, (b) 1400°C and (c) 1500 °C.

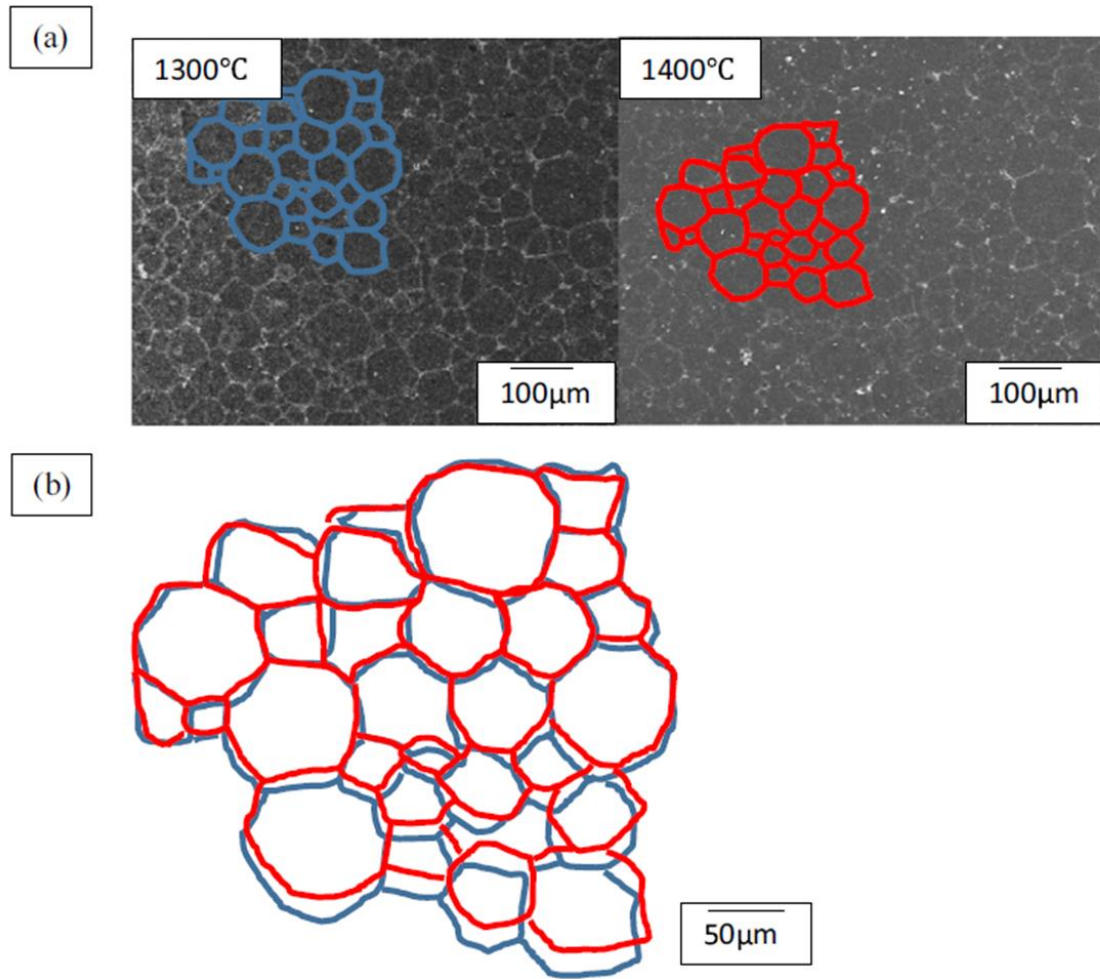


Figure 3-10 A comparison of the remnant granule structure before 1300 °C (blue) and after 1400 °C (red) densification at 1400 °C showing the relative movement of granules in an alumina compact during sintering. (a) Microstructure of an alumina compact after sintering at 1300 °C (left) and 1400 °C (right), and (b) superposition figure. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.).

### 3.4 結言

本章では、アルミナ顆粒を用いて作製した成形体が初期焼結から中期焼結に伴う内部構造の変化と欠陥の発生と発達過程をマイクロ X 線 CT によって 3 次元的に追跡し、そのメカニズムの調査を行った。成形体から焼結体までの顆粒充填構造は浸液透光法を用いた光学顕微鏡観察及び SEM を用いて行った。

アルミナ顆粒から作製した成形体の内部構造には顆粒表面に偏析した結合剤に由来する疎な構造が存在し、相対密度が 60% から 90% までに粗大な欠陥へと成長することが明らかとなった。SEM による微構造の追跡観察の結果から、焼結体内では均一な収縮が起こっておらず、顆粒界面は顆粒内粒子と比べて緻密化が遅れていることが明らかとなった。また、各顆粒で異なる焼結挙動が異なり顆粒単位での不均一な物質移動が起こっていることが明らかとなった。顆粒内粒子の緻密化とともに粗大欠陥が成長していることから、焼結中の微細な気孔と比較的大きな気孔の進展については、微細な気孔は系外に移動するより近傍に存在する粗大欠陥へ移動したほうがエネルギー的に有利であり、顆粒間の気孔は発達することが予測できる[24]。また、細孔安定性理論と Nettleship ら[25]の研究に基づいて、顆粒内に一次粒子間の細孔は焼結に伴う顆粒自体の収縮に寄与することが考えられる。本章で明らかとなった初期から中期焼結における粗大欠陥の成長は、顆粒充填構造と不均一な焼結に由来すると考えられる。

### 第 3 章 参考文献

- [1] N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito, and K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 7, 1633-1640 (2000).
- [2] K. Uematsu, M. Miyashita, J.-Y. Kim, N. Uchida, Direct study of the behavior of flaw-forming defect in sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1016–1018 (1992).
- [3] S. Nakamura, S. Tanaka, Z. Kato, K. Uematsu, Strength-processing defects relationship based on micrographic analysis and fracture mechanics in alumina ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 3, 688–693 (2009).
- [4] H. Abe, M. Naito, T. Hotta, N. Shinohara, K. Uematsu, Flaw size distribution in high-quality alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1019–1021 (2003).
- [5] N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito, K. Uematsu, Formation mechanisms of processing defects and their relevance to the strength in alumina ceramics made by powder compaction process, *J. Mater. Sci.*, 34, 4271–4277 (1999).
- [6] K. Sato, S. Tanaka, N. Uchida, K. Uematsu, Morphological change of large pores in alumina ceramics in the final stage of densification, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 111, 525–527 (2003).
- [7] S. Nakamura, S. Tanaka, R. Furushima, K. Sato, K. Uematsu, Estimation of Weibull

- modulus from coarser defect distribution in dry-pressed alumina ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 117, 742–746 (2009).
- [8] Fred F. Lange, Powder processing science and technology for increased reliability, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 3–15 (1989).
- [9] K. Uematsu, J.-Y. Kim, M. Miyashita, N. Uchida, K. Saito, Direct observation of internal structure in spray-dried alumina granules, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 2555–2557 (1990).
- [10] K. Uematsu, Immersion microscopy for detailed characterization of defects in ceramics powders and green bodies, *Powder Technol.*, 88, 291–298 (1996).
- [11] A.M. Cormack, Representation of a function by its line integrals, with some radiological applications, *J. Appl. Phys.*, 34 (1963).
- [12] G.H. Lenthe, H. Hagenmüller, M. Böhnerd, S.J. Hollister, L. Meinel, R. Müller, Nondestructive micro-computed tomography for biological imaging and quantification of scaffold-bone interaction in vivo, *Biominerals*, 28, 2479–2490 (2007).
- [13] Hong Fang, Chunlei Ren, Yaoge Liu, Detang Lu, Louis Winnubst, Chusheng Chen, Phase-inversion tape casting and synchrotron-radiation computed tomography analysis of porous alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33, 2049–2051 (2013).

- [14] J.M. Hausherr, W. Krenkel, Nondestructive characterization of highperformance C/SiC-ceramics using X-ray-computed tomography, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 7, 361–368 (2010).
  
- [15] R. Moreno-Atanasio, R.A. Williams, X. Jia, Combining X-ray microtomography with computer simulation for analysis of granular and porous materials, *Particuology*, 8, 81–99 (2010).
  
- [16] T. Nakamura, K. Wakabayashi, Y. Kawamura, C. Kinuta, Y. Mutoke, H. Yatani, Analysis of internal defects in all-ceramic crowns using micro-focus X-ray computed tomography, *Dent. Mater. J.*, 26, 598–601 (2007).
  
- [17] M.W. Vannier, C.F. Hildebolt, G. Conover, R.H. Knapp, N.Y. Crothers, G. Wang, Three-dimensional dental imaging by spiral CT. A progress report, *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod.*, 84, 561–570 (1997).
  
- [18] E.N. Landis, D.T. Keane, X-ray microtomography, *Mater. Charact.*, 61, 1305-1316 (2010).
  
- [19] P. Mozzo, C. Procacci, A. Tacconi, P.T. Martini, I.A.B. Andreis, A new volumetric CT machine for dental imaging based on the cone-beam technique: preliminary results, *Eur. Radiol.* 8, 1558–1564 (1998).



- [20] Ali Abdullah Al-Maqtari, Abdul Aziz Abdul Razak, Mohd Hamdi, 3D Finite element analysis of functionally graded multilayered dental ceramic cores, *Dent. Mater. J.*, 33, 4, 458–465 (2014).
- [21] T. Hondo, Z. Kato, S. Tanaka, Enhancing the contrast of low-density packing regions in images of ceramic powder compacts using a contrast agent for micro-X-ray computed tomography, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 122, 574–576 (2014).
- [22] C.-J. Wang, C.-Y. Huang, Y.-C. Wu, Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics, *Ceram. Int.*, 35, 4, 1467–1472 (2009).
- [23] X.-H. Wang, P.-L. Chen, I.-W. Chen, Two-step sintering of ceramics with constant grain size: I. Y2O3, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2, 431–437 (2006).
- [24] W.D. Kingery, B. Francois, Sintering of crystalline oxides, I Interactions between grain boundaries and pores, in: G.C. Kuczynski, N.A. Hooton, G.F. Gibbon (Eds.), *Sintering and Related Phenomena*, Gordon Breach, New York, 471–498 (1967).
- [25] I. Nettleship, T. Chen, K.G. Ewsuk, Characterization of heterogeneous microstructure evolution in ZrO<sub>2</sub>–3 mol% Y2O<sub>3</sub> during isothermal sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 12, 3793–3799 (2007).

## 第4章 粗大欠陥の発生と発達に及ぼす顆粒性状の影響

### 4.1 緒言

第3章では、顆粒から作製されたアルミナ成形体の焼結時の粗大欠陥の発生と成長をマイクロ X 線 CT 等の 3 次元的な観察手法を用いて、成形体から焼結体まで同じ場所を追跡観察した。その結果、成形体では顆粒は塑性変形して充填された構造となっており、初期焼結ではその顆粒内の一次粒子間の焼結がはじまり、成形体内部の顆粒が収縮して顆粒間の隙間が広がり欠陥化すること、焼結中期焼結では、それらが成長すること、さらには成形体内の不均一な充填によると予想される顆粒単位の不規則な移動を伴う収縮もあり、粗大欠陥になることが明らかとなった。本章では、焼結時の粗大欠陥化を防ぐことを目的として、性状の異なる 2 種類の顆粒を用いて、充填構造の異なる成形体を作製し、焼結時の粗大欠陥の発生と発達過程を検討した。

2 種類の顆粒の大きな違いは結合剤の有無である。セラミックス製造に使用する顆粒を製造する際に、結合剤はアクリル系やアルコール系の有機物で、成形体の強度を高めて、焼結前の操作および加工を行い易くするために添加されている。しかしながら、その結合剤は造粒時に顆粒の表面に偏析しやすく、この顆粒表面の有機物の偏析層が成形体の内部構造へ影響を及ぼす[1-18]。結合剤が表面に偏析した顆粒から作製した焼結体では、不均一な内部構造や粗大欠陥についての多くの報告例がある[12-18]。これらによると、偏析した結合剤は、脱脂後に疎な構造をつくり、これが粗大欠陥になると推測されている[19]。そこで本章では、異なる成形体の構造のモデルとして、顆粒の結合剤の有無に特に焦点をあてて、成形体から焼結体までの内部構造変化を連続的に観察し、粗大欠陥の発生と発達の過程を明らかにする。構造観察には、第3章でも使用したマ

マイクロ X 線 CT, 光学顕微鏡, および電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を使用して, 内部構造を多角的に観察した. 最後に, その粗大欠陥が焼結体の強度へ与える影響を明らかにするために, 4 点曲げ強度試験を行った.

## 4.2 実験方法

本節では, 2 種類の原料顆粒の性状評価, 成形焼結方法, 各種構造観察方法について述べる.

### 4.2.1 原料顆粒の性状

原料顆粒には 2 種類の市販のアルミナ顆粒 (DS31 : 結合剤有, DS6 : 結合剤無, (株) 大明化学製) を使用した. 結合剤を含む顆粒をここでは顆粒 A, 結合剤を含まない顆粒を顆粒 B と呼ぶ. 各顆粒の形状, 顆粒内部の状態と結合剤の偏析状態の観察, 粒度分布, 熱重量示差熱分析, 顆粒密度, 気孔径分布については, 第 2 章 2.2.1 節と同様の方法で行った.

### 4.2.2 成形体の作製と評価

それぞれのアルミナ顆粒をそれぞれ円柱状の超硬性金型 (直径 : 10 mm) に充填して, 一軸加圧 40 MPa を負荷して予備成形を行った. その後, 包装フィルムに入れてアスピレーターを用いて真空封入し, 冷間等方圧加圧機 (Cold Isostatic Pressing : CIP, CPA50-300, NPa システム社製) を使用して高密度化を行った. 負荷圧力は 200 MPa, 保持時間は 1 min とした.

成形体の内部構造観察では, 浸液透光法を用いた光学顕微鏡観察, および, マイクロ X 線 CT を用いた. 光学顕微鏡観察では薄片を以下の手順で作製した. 工作用カッターを使用して成形体の一部を切り出し, #2000 の耐水研磨紙で厚さ

100~200  $\mu\text{m}$  程度になるまで研磨した。その後、普通印刷用紙の上で軽く擦り表面上のごみを除去した。薄片サンプルをホールスライドガラスに乗せて浸液として 2-ブロモナフタレンをサンプルが浸るまで滴下し、真空デシケーターの中で約 10 分脱気後し、浸液を含浸させた。最後にカバーガラスを被せたものを浸液透光法用サンプルとした。観察には光学顕微鏡を使用した。

成形体の焼結に伴う内部構造変化の観察には、前章と同じ X 線 CT を使用した。成形体は脱脂後、工作用カッターでサンプルの一部を切り出し、耐水紙を用いて研磨して、形状を約 1  $\text{mm}^3$  に調製した。測定条件は、電圧 80 kV、電流 100  $\mu\text{A}$ 、フィルタには Al フィルタ 0.5 mm を使用し、 $0^\circ$  から  $180^\circ$  の範囲でサンプルを回転させながら、X 線を照射した。測定時の 1 回のサンプルの回転角度は  $0.1^\circ$  で 1 回の X 線の積算回数は 5 回として平均化した。ボクセルの分解能は 0.7  $\mu\text{m}$  である。

#### 4.2.3 焼結と焼結に伴う内部構造観察変化の評価

前節で作製した脱脂体の焼結を行い、収縮率の測定を行った。焼結に伴う収縮率の測定には、熱機械分析装置 (TMA : DIL 402 Expedis, NETZSCH) を使用した。最高温度は  $1350^\circ\text{C}$  で、昇温速度は  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  とした。最高温度に到達後 2 時間保持した。アルミナサンプルの正確な焼結収縮率を得るために多結晶アルミナ焼結体で熱膨張率を測定し、ブランクデータとして使用してアルミナサンプルの収縮率のみでデータを取得した。多結晶アルミナ焼結体は、直径 6 mm、高さ 10 mm の円柱状のものを使用した。

焼結したサンプルの嵩密度を寸法と重量から算出した。

焼結体の相対密度はアルキメデス法 (JISZ 8807) を用いて密度測定を行った。溶媒には水を用いた。計算式は以下の通りである。

$$\text{嵩密度 } [g/cm^3] = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \rho_l \quad \cdots (4-1)$$

ここで、 $W_1$ 、 $W_2$ 、 $W_3$ は、それぞれ乾燥質量、水中質量、飽水質量、 $\rho_l$ は測定時の溶媒密度である。

$$\text{相対密度 } [\%] = \frac{\text{嵩密度}}{\text{理論密度}} \times 100 \quad \cdots (4-2)$$

アルミナの理論密度は  $3.99 [g/cm^3]$  とした。

焼結途中の内部構造評価をマイクロ X 線 CT、浸液透光法による光学顕微鏡、および電界放射型走査型電子顕微鏡 (FESEM : SU8230, Hitachi High-Technologies Corporation) を用いて各焼結温度でのサンプルの同一箇所 of 構造観察を行った。焼結は箱型の電気炉で行い、サンプルの出し入れを行うために、アルミナ製のタンマン管にサンプルと熱電対をセットして、測定温度を確認しながら電気炉内にアルミナサンプルを出し入れできるように工夫した。サンプルの焼結温度は  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  および  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、そして焼結温度  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  で保持時間を 30, 60, 120 min の条件で行った。炉内温度が各温度に到達後クエンチさせた。観察後、炉内温度が前回クエンチさせた温度に到達してから、電気炉内にサンプルを挿し入れて次の観察温度まで加熱した。光学顕微鏡とマイクロ X 線 CT による観察では同一サンプルを用いて、焼結前後の同一箇所を観察した。

マイクロ X 線 CT 観察で得られた内部構造データから、各焼結温度における粗大な欠陥の 3 次元可視化画像を作成して欠陥の体積、表面積、観察領域中の座標データを取得し、焼結における構造変化を観察した。解析には、第 2 章 2.2.3 節でも述べたソフトウェア (CTAn, ブルカー製) を使用して行った。

浸液透光法を用いた光学顕微鏡観察では、焼結温度  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  で熱処理したサンプルを使用した。工作用カッターを使用してサンプルを切り出し、#1200 の耐水

研磨紙で厚さ 100~200  $\mu\text{m}$  程度になるまで研磨した。その後、普通印刷用紙の上で軽く擦り表面上のごみを除去した。調製した薄片サンプルをホールスライドガラスに乗せて 2-ブロモナフタレンに浸るまで滴下し、デシケーターで約 10 分脱気後にカバーガラスを被せたものを浸液透光法用サンプルとした。観察後、同一サンプルを 1300  $^{\circ}\text{C}$  まで焼結し同様の方法で同一箇所を観察した。

FESEM を用いた高倍率観察では各観察温度で焼結したサンプルの加圧方向と垂直な面をサンプルは卓上小型研磨盤（ムサシノ電子製：MA-200）を使用して鉄板と銅板により研磨した。それぞれ 6  $\mu\text{m}$  から 2  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリーを使用して研磨した後に布研磨で表面処理したサンプルを使用した。

#### 4.2.4 各焼結体の 4 点曲げ強度試験

各顆粒から作製した焼結体の強度を 4 点曲げ試験によって測定した。測定にはユニバーサル機械試験装置（AUTOGRAPH AG-1, Shimadzu Corp, Japan）を用いて 0.5 mm/min のクロスヘッド速度で行った。焼結体の寸法は、厚さ 3 mm, 幅 4 mm, 長さ 40 mm の試験片を JIS R 1601 : 2008 [20] の規格に従って加工し、引張り面の表面を鏡面研磨した。

### 4.3 実験結果と考察

#### 4.3.1 顆粒性状の評価

Figure 4-1 に 2 種類の顆粒の SEM 写真を示す。これらは一般的に用いられる顆粒と同様に、直径が 10  $\mu\text{m}$  から 120  $\mu\text{m}$  までの大きさに分布し、平均粒径は顆粒 A と B でそれぞれ 50  $\mu\text{m}$  と 54  $\mu\text{m}$  であった。球形に近い形をし、中央に窪みをもつことがわかる。窪みはスラリーからスプレードライを用いた造粒時に乾燥によって形成される。好ましくはないが、工業生産上やむを得ないこととさ

れている。Figure 4-2(a), (b)に脱脂前後の顆粒 A, Figure 4-2(c) (d)に脱脂前後の顆粒 B の浸液透光写真を示す。浸液にはジヨードメタンを用いて、アルミナ粒子の部分透明化させた。脱脂前は顆粒 A の輪郭がはっきりと見え、内部のところどころにも黒色の斑点が見える。これは屈折率の異なることによる散乱源、すなわち、結合剤であることがわかる。これは脱脂後には色の濃い部分が観察できなくなることからも確認できる。一方、顆粒 B では脱脂前後ともに色の濃い部分は確認できなかった。また顆粒の中には窪みをもつものだけでなく、窪みの前段階の空洞をもつものも確認できた。

結合剤の量を TG で確認した。Figure 4-3 にそれぞれの顆粒の測定結果を示す。顆粒 A では、温度とともに重量が減少し 500 °C 付近で一定になった。重量の比較から含まれる結合剤の重量は 4.4 wt% であることがわかった。一方、顆粒 B はほとんど重量減少せず、この顆粒には結合剤が含まれていないことが確認できた。

Figure 4-4 に水銀ポロシメータを用いた各アルミナ顆粒の気孔径分布を示す。顆粒 A, B はともに一次粒子間の細孔径は等しくおよそ 85 nm であり、顆粒の相対密度は顆粒 A と B でそれぞれ 63 %, 56 % であった。

Table 4-1 に、以上で求めた 2 種類のアルミナ顆粒の性状をまとめた。ここでは既報で求められた 1 個顆粒の圧縮強度も示す。顆粒 A の強度が高い。これは結合剤を含みさらに偏析している効果と、相対密度が高いことが影響していると考えられる。

Table 4-1 Properties of each granule.

Granule	A	B
Average particle size / nm	~150	~150
Average granule size / $\mu\text{m}$	50	54
Relative density / %	63.0	56.0
Binder content / wt%	4.4	-
Average strength / MPa	0.57	0.43

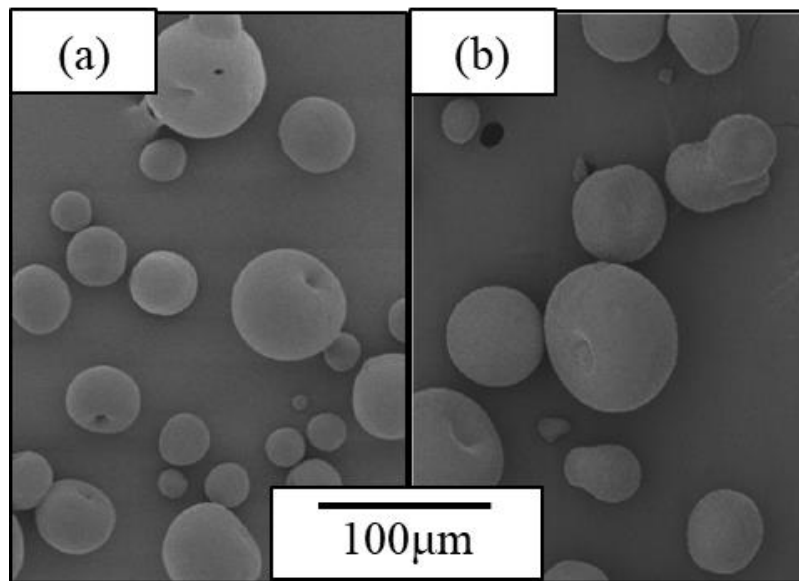


Figure 4-1 SEM micrographs of each alumina granule (a) A and (b) B.



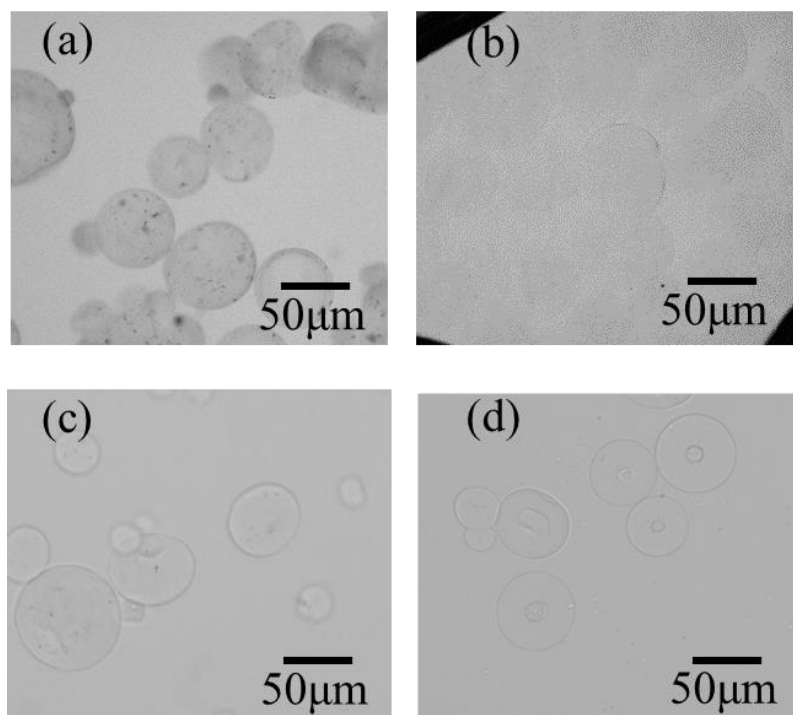


Figure 4-2 Optical micrograph of alumina granules characterized using the LI technique. Granule A (a) before and (b) after heat treatment. Granule B (c) before and (d) after heat treatment.

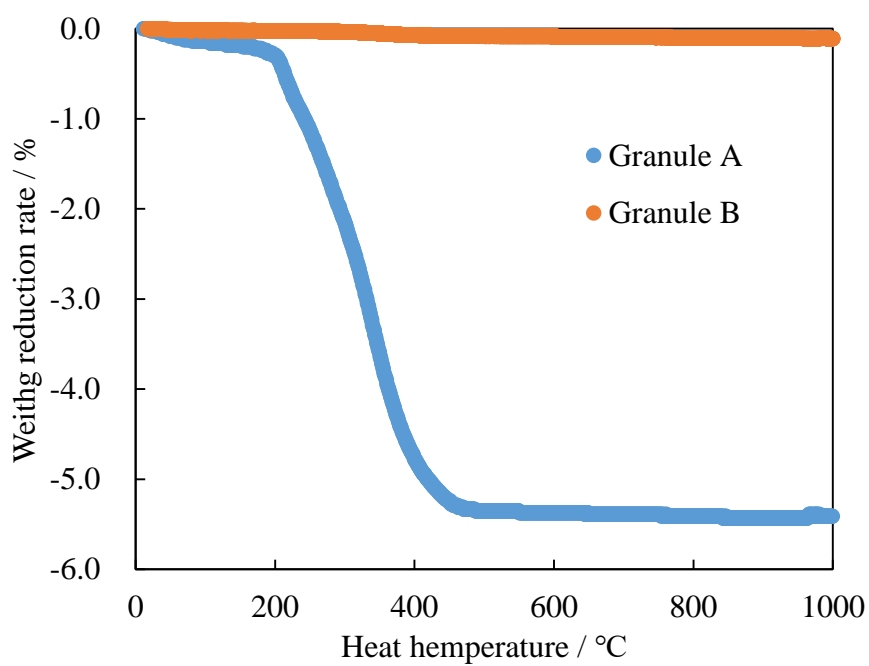


Figure 4-3 thermogravimetric analysis of each granule.

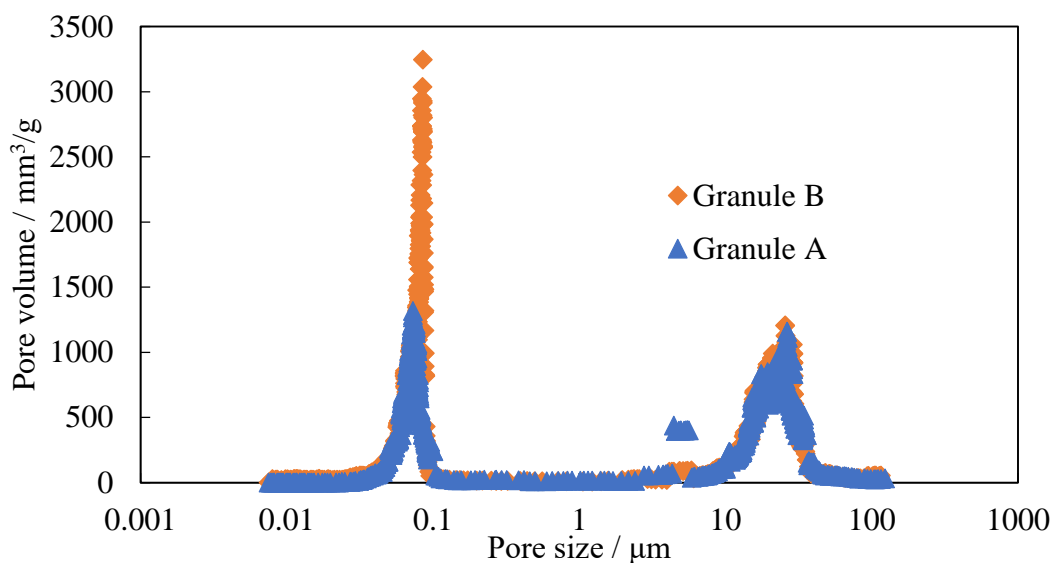


Figure 4-4 Pore size distribution of alumina granules.

#### 4.3.2 成形体の構造観察

顆粒 A と B から作製した各成形体の相対密度は、58.3 %と 55.0 %であった。これはそれぞれの顆粒の相対密度が影響していると考えられる。

Figure 4-5(a-d)に熱処理前後の顆粒 A と B で作製した各成形体とその脱脂体の内部構造を示す。これらは同じ部分である。Fig. 4-5 (a), (b)に顆粒 A から作製した成形体の脱脂前後、同様に Fig. 4-5(c), (d)に顆粒 B から作製した成形体の脱脂前後の浸液透光観察による内部構造を示す。観察は光学顕微鏡を用いた。成形体内に観察される黒い部分は光の散乱源であり、有機物や欠陥である。欠陥は本来、透明で見えないはずであるが、浸液の屈折率はアルミナと完全には一致しておらず、また色収差の影響もあるため、欠陥とその周囲との境界で散乱が起こる。顆粒 A で作製した成形体内では、脱脂前では顆粒界面の黒い部分は結合剤で、脱脂後の黒く見える部分は結合剤がなくなり気孔が多く存在している領域になっていると考えられる。一方、顆粒 B で作製した成形体には、顆粒痕は見受けられず、脱脂前後で内部構造に変化はなかった。

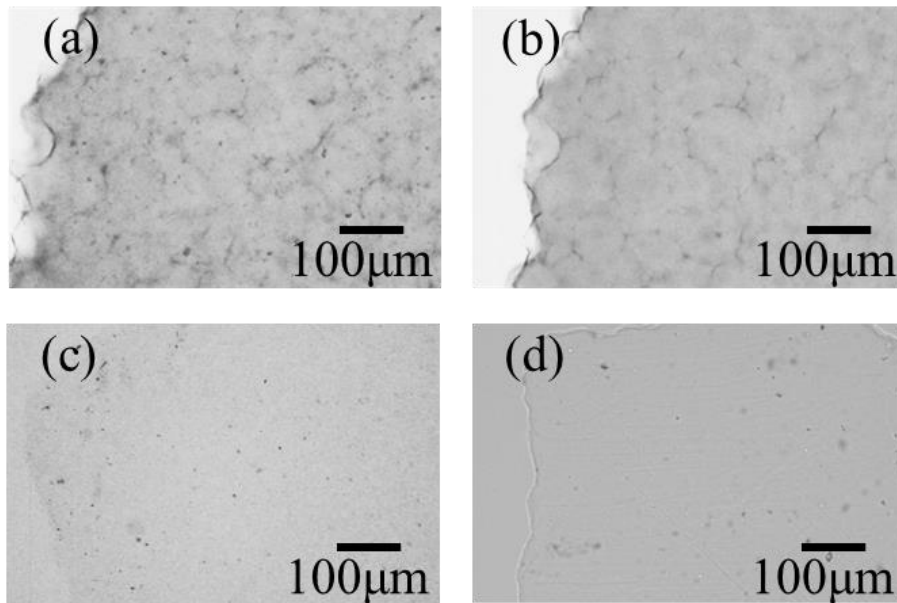


Figure 4-5 Internal structures in alumina compacts observed by the liquid immersion method. Granule A (a) before and (b) after heat treatment. Granule B (c) before and (d) after heat treatment.

#### 4.3.3 焼結に伴う収縮率と相対密度の評価

Figure 4-6 に TMA を用いて測定した焼結時の熱収縮率を示す．各サンプルの収縮は共に 1000 °C 付近から始まり，約 1350 °C 付近で収縮が落ち着いた．結合剤を含んでいない顆粒 B のほうがより収縮していることがわかる．顆粒 A から作製した焼結体の相対密度はそれぞれ 99.8 % と 99.7 % であった．成形体の相対密度は顆粒 B の方が 55% で顆粒 A の成形体より 3.3 % も低かったことで，焼結時により収縮したと考えられる．

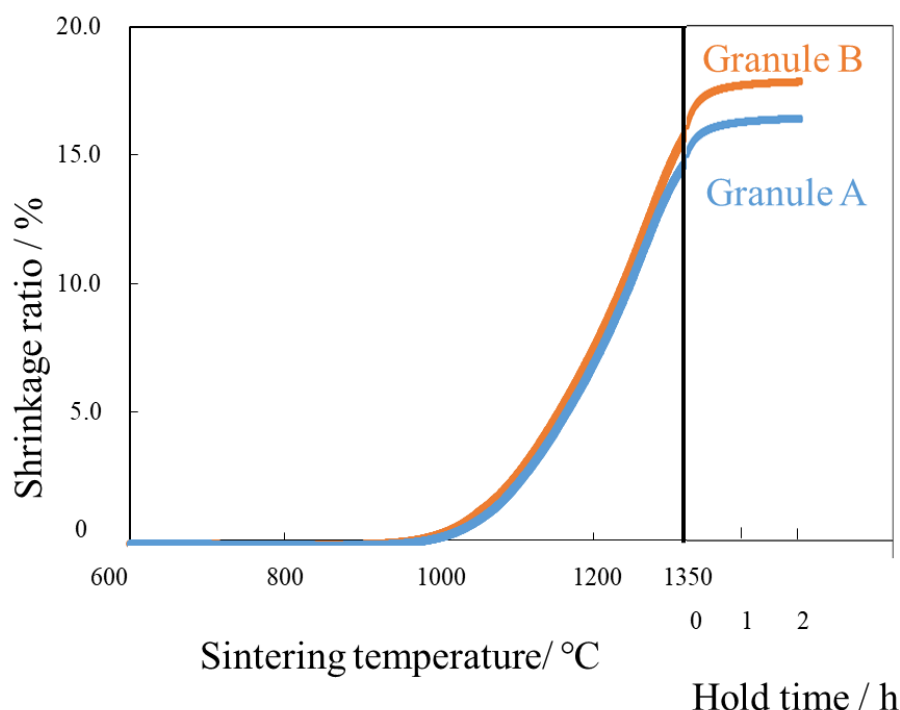


Figure 4-6 Sintering shrinkage curve of alumina compacts measured using TMA. The process conditions include: static force of 0.2 N, maximum temperature of 1350 °C, heating rate of 3 °C/min, and hold time of 2 h.

#### 4.3.4 マイクロ X 線 CT を用いた焼結に伴う粗大欠陥の発達過程の解明

Figure 4-7 に X 線 CT を用いて測定したアルミナ焼結体の内部に存在する粗大欠陥の 3 次元可視化画像を示す. 3 次元可視化画像は第 3 章 3.3.4 節と同じ方法で作製した. Fig. 4-7 (a)から(d)までが顆粒 A, Fig. 4-7 (e)から(h)までが顆粒 B で作製した焼結体に含まれる粗大欠陥の 3 次元分布である. 焼結温度は(a), (e) 1100 °C, (b), (f) 1200 °C, (c), (g) 1300 °C, (d), (h) 1350 °Cである. 観察体積は  $400 \times 400 \times 150 \mu\text{m}^3$  である. 測定分解能は  $0.74 \mu\text{m}$  なので, 粗大欠陥は  $3 \mu\text{m}$  以上のものを観察対象とした. 画像中の赤色の塊が気孔である. 画像を見ると, 焼結の進行に伴って顆粒 A, B から作製した焼結体中の欠陥は増加していることが

観察できる．焼結温度 1100 °Cの時点で結合剤の偏析のある顆粒 A で作製した焼結体の方が欠陥が多く，焼結温度 1350 °Cでは顆粒 B と比べて粗大欠陥が多く存在していることがわかる．また，図中で円で囲んだ欠陥が焼結温度 1100 °Cから存在し焼結の進行によって消滅することなく粗大化していることがわかる．1350 °Cで粗大化した欠陥が初期焼結から存在しており，この結果は気孔安定性理論[25]と一致しており，微細構造中の細孔が隣接する気孔と合体することによって，粗大気孔へと成長したことが示唆される．

顆粒 A から作製した焼結体において，1350 °Cまでに粗大化した欠陥は 1100 °Cから存在したものに加えて 1200 °Cから 1300 °Cまで発生した粗大欠陥が多く存在していることがわかる．この結果は，結合剤偏析のある顆粒充填の不均一構造が焼結体中に粗密差を与えて，焼結の進行に局所的な差を与えたため，マイクロ X 線 CT で検出できなかった疎な領域が粗大欠陥へ発達したと考えられる．

焼体内に存在する欠陥は焼結に伴って粗大化するものが多いが，焼結の進行に伴って収縮する欠陥も存在していることがわかる．Fig. 4-7 (b)の左下に存在する欠陥は Fig. 4-7(c)では収縮している様子が観察できる．この結果は，緻密化の過程で密度の増加とともに存在していた気孔が系外へ拡散したためだと考えられる．

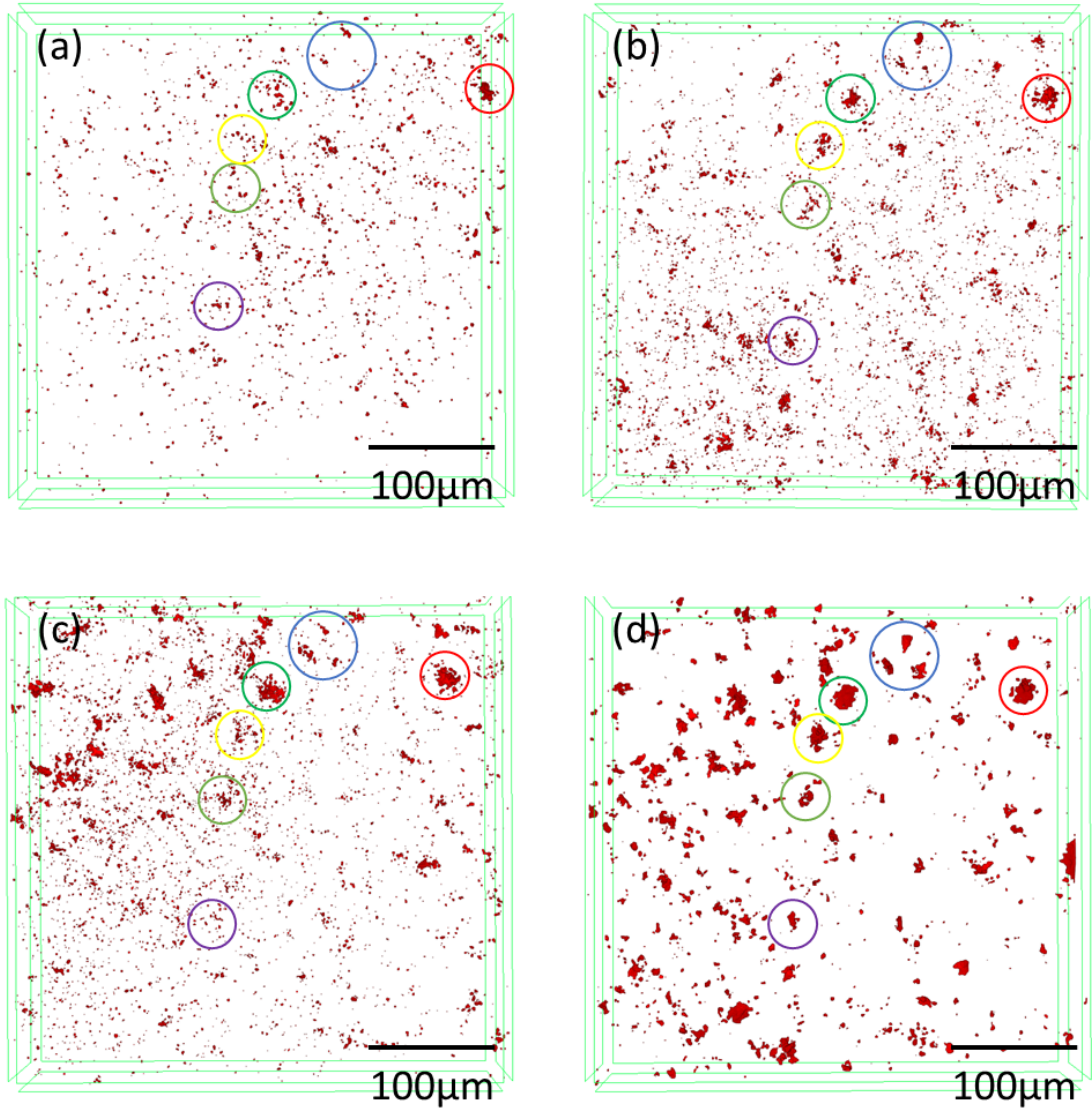


Figure 4-7 Micro-CT 3D images of the coarse defects ( $>3 \mu\text{m}$ ) at the same position in each sample prepared using granules A (a)–(d) and granule B (e)–(h). The heating temperatures are (a), (e)  $1100^\circ\text{C}$ ; (b), (f)  $1200^\circ\text{C}$ ; (c), (g)  $1300^\circ\text{C}$ ; and (d), (h)  $1350^\circ\text{C}$ . Observation volume:  $400 \times 400 \times 150 \mu\text{m}^3$ .

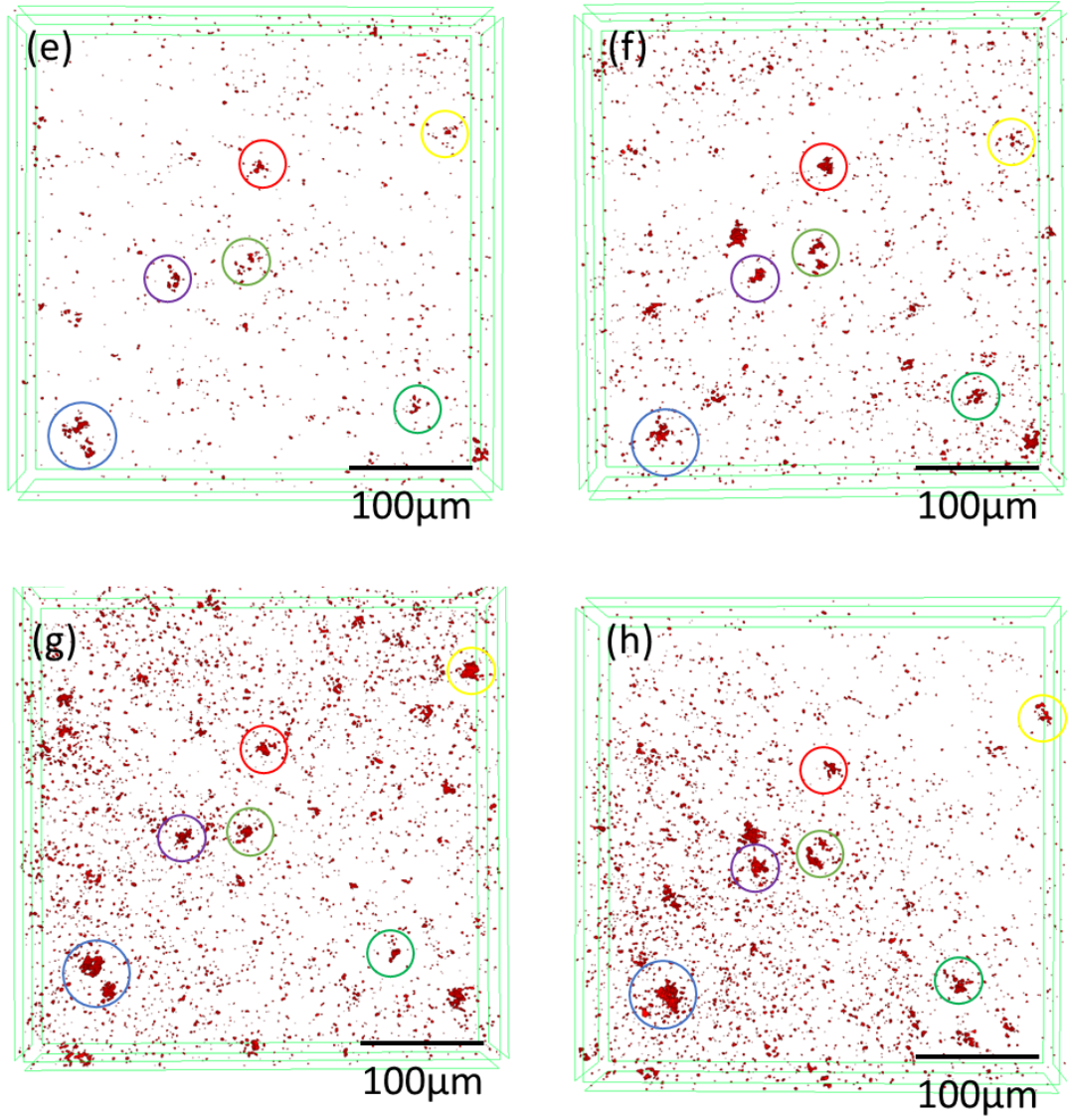


Figure 4-7 Micro-CT 3D images of the coarse defects (>3 μm) at the same position in each sample prepared using granules A (a)–(d) and granule B (e)–(h). The heating temperatures are (a), (e) 1100 °C; (b), (f) 1200 °C; (c), (g) 1300 °C; and (d), (h) 1350 °C. Observation volume:  $400 \times 400 \times 150 \mu\text{m}^3$ .

#### 4.3.5 焼結に伴う粗大欠陥のサイズ分布

Fig.4-7 で得られた粗大欠陥の 3 次元分布画像から CTAn を使用して焼結に伴う欠陥のサイズ分布を作成した (Figure 4-8). 欠陥サイズは球体積換算径である. 焼結の進行に伴って粗大欠陥の数とサイズは増加傾向にある. しかしながら, 結合剤を含まない顆粒 B から作製した焼結体は結合剤が偏析している顆粒 A から作製したものより粗大欠陥の数は増加せず, 存在する粗大欠陥のサイズも小さい. また, 顆粒 A から作製した焼結体に含まれている粗大欠陥について, Fig. 4-7 でも観察されるように粗大欠陥は 1100°Cですでに粗大化していた欠陥と 1100 °Cから 1350 °Cに至るまでに粗大化した欠陥の 2 種類が存在しており, Fig.4-8 で示した粗大欠陥のサイズ分布において 10  $\mu\text{m}$  以上の粗大欠陥のうち 8 割が 1100 °Cから 1350 °C中に粗大化した欠陥であった. この結果から, 粗大欠陥の発生・発達の抑制を試みるためには, 成形体中の均一な構造だけでなく, 初期から中期焼結で起こっている焼結機構についても検討していく必要があることが考えられる.



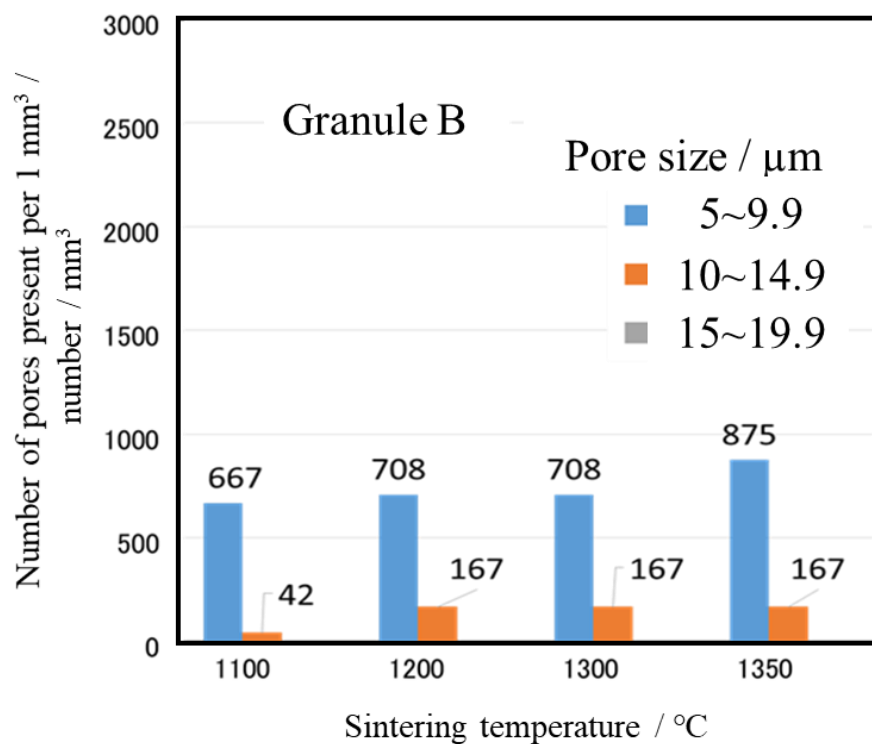
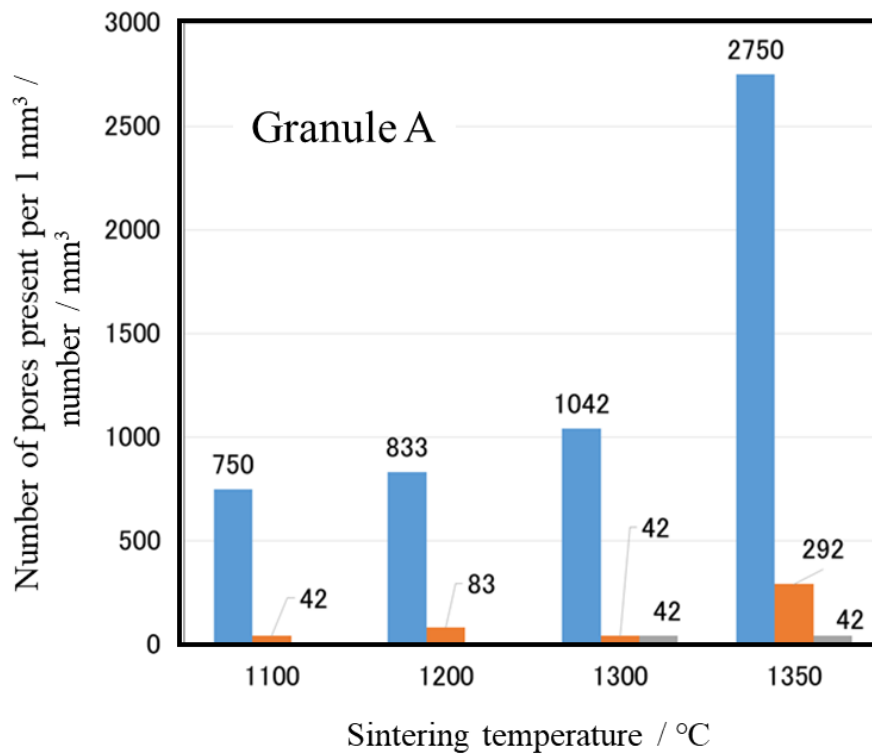


Figure 4-8 The size distribution of the coarse pores in the sample heated at each temperature. (Observation volume :  $400 \times 400 \times 150 \mu\text{m}^3$ ).

#### 4.3.6 浸液透光法を使用した光学顕微鏡による焼結に伴う内部構造観察変化の評価

Figure 4-9(a)に焼結温度 1100°Cの焼結体，Figure 4-9(b)に Fig.4-9(a)を再び加熱して 1300 °Cまで焼結したサンプルの浸液透光写真を示す．観察は同一箇所で行っている．Fig. 4-9(a)では顆粒痕が多く観察された．Fig. 4-9(b)では Fig. 4-9 (a)に比べて顆粒痕は減少しているが顆粒の 3 重点や一部の顆粒界面，および顆粒の窪みは残存していることがわかる．

Figure 4-10 に，Fig.4-9 で観察した顆粒の焼結収縮に伴う移動距離と向きを矢印で示す．Figure 4-10(a)は焼結温度 1100 °Cで Figure 4-10(b)が焼結温度 1300 °Cである．移動距離と向きについては同じポイントに原点を置き，原点から見てどれだけ移動したかを測定した．矢印の長さは実際の移動距離の 3 倍の長さである．均一に緻密化しているなら顆粒は原点に向かって移動しているはずだが，Fig. 4-10 を見ると一部顆粒は他の顆粒とは異なる動きをしていることがわかる．また黄色の円で囲んだ顆粒界面の欠陥について注目すると，顆粒間の 3 重点に存在しているものが多く焼結に伴って消滅せずに残留していることがわかる．顆粒の不均一な移動は，第 3 章 3.3.5 節での述べた顆粒内の一次粒子の緻密化に伴う各顆粒の収縮率の差によって発生したと考えられる．これを明らかにするために，次節で各焼結温度での微細構造を観察した．

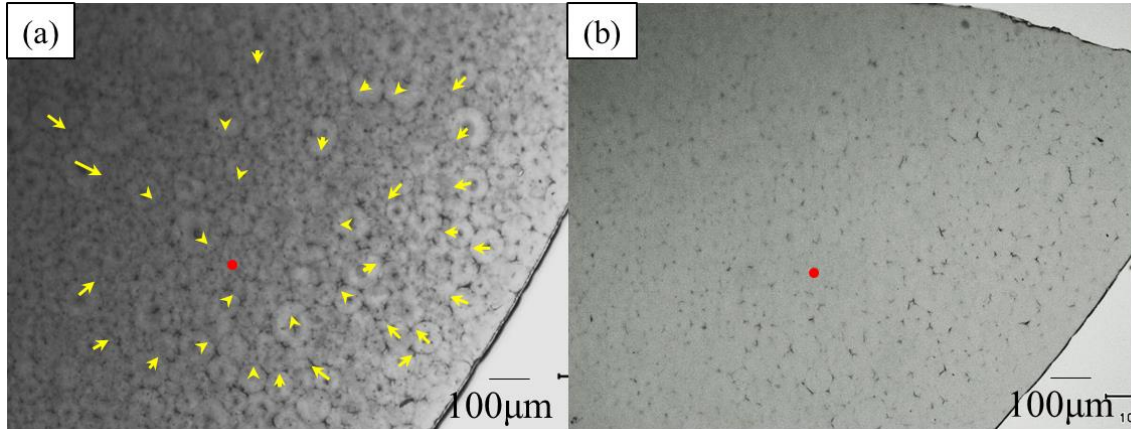


Figure 4-9 Structural observation of a sample before and after sintering by optical microscopy using the LI method with heat-treated temperatures of (a) 1100 °C and (b) 1300 °C.

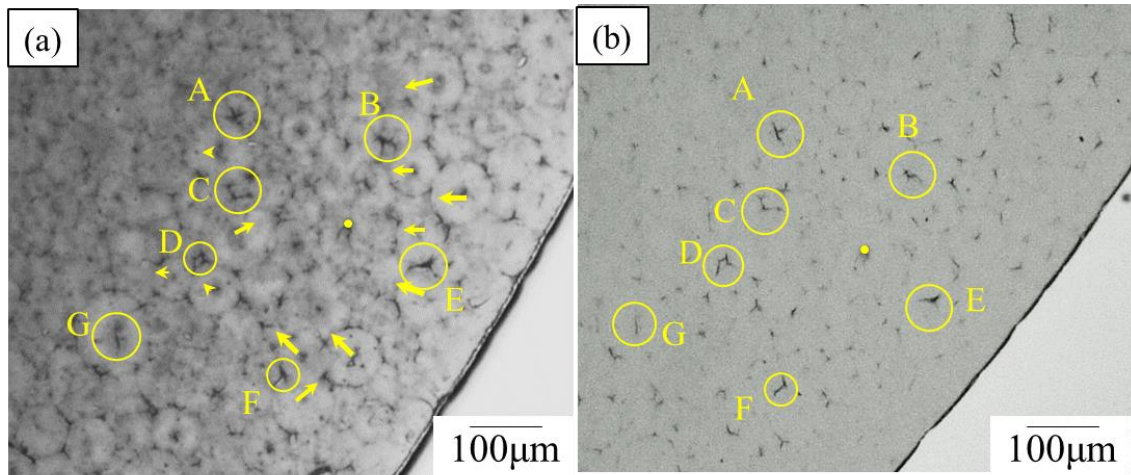


Figure 4-10 Enlarged view of Fig. 4-9 with heat-treated temperatures of (a) 1100 °C and (b) 1300 °C.

#### 4.3.7 FESEM を用いた焼結に伴う内部構造変化の評価

Figure 4-11(a-h)及び Figure 4-12(a-h)に顆粒 A と B で作製した各熱処理温度の焼結体研磨面の高倍率及び低倍率観察結果を示す. Fig. 4-11, 4-12 において熱処理温度は, (a, b)1100 °C, (c, d)1200 °C、(e, f)1300 °C, (g, h) 1350 °Cであり, 高倍率観察は(a, c, e, g), 低倍率観察は(b, d, f, h)である.

焼結に伴う顆粒 A から作製した焼結体の研磨面を比較していくと, 焼結温度 1100 °Cでは光学顕微鏡観察でも見受けられた顆粒界面の気孔が研磨面でも観察できた. そして焼結の進行に伴って, 顆粒間の 3 重点部分の気孔は粗大化していく様子が観察できた. また, 顆粒ごとの焼結に注目すると, 同じ焼結温度でも焼結が進行している顆粒界面と焼結が進行していない顆粒界面があることがわかる. このことから Fig. 4-10 で見受けられた顆粒ごと焼結に伴う異なる移動は, 各顆粒の焼結速度の差が影響していることが考えられ, 成形時の各顆粒の密度差に由来すると考えられる. また, Fig. 4-11(f), (h)の焼結に伴う構造変化を見てみると, 顆粒界面に残留した粗大欠陥の近傍に存在している微細気孔は焼結温度が 1300 °Cから 1350 °Cになるとその数が減少している様子が観察できる. この結果は, 顆粒内の一次粒子の緻密化に伴って微細気孔が顆粒界面に移動したことが由来すると考えられる.

それに対して, 結合剤が偏析していない顆粒 B から作製した焼結体の研磨面を比較していると, 焼結温度 1100 °Cでは顆粒界面の気孔は観察できず, 微細な欠陥が多く観察できた. 各焼結温度の研磨面を見ても顆粒 A から作製した焼結体と比べて粗大な欠陥は少なく, 欠陥の形状も顆粒界面に沿ったものは見受けられなかった.

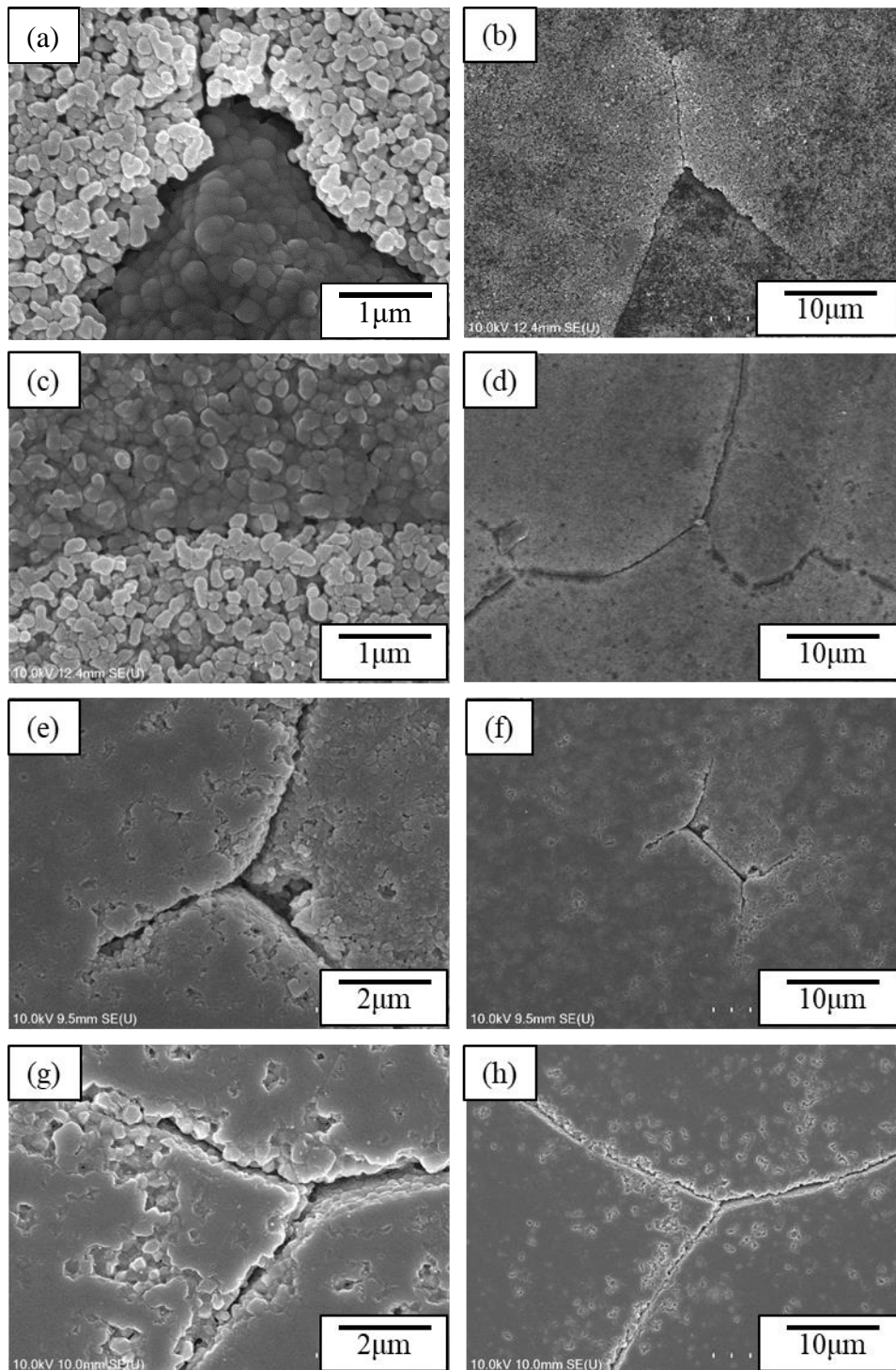


Figure 4-11 Observation of polished surface of sintered sample prepared from alumina granules. A heat-treated at each temperature by FESEM. Sintering temperature (a, b) 1100 °C, (c, d) 1200 °C, (e, f) 1300 °C, (g, h) 1350 °C.

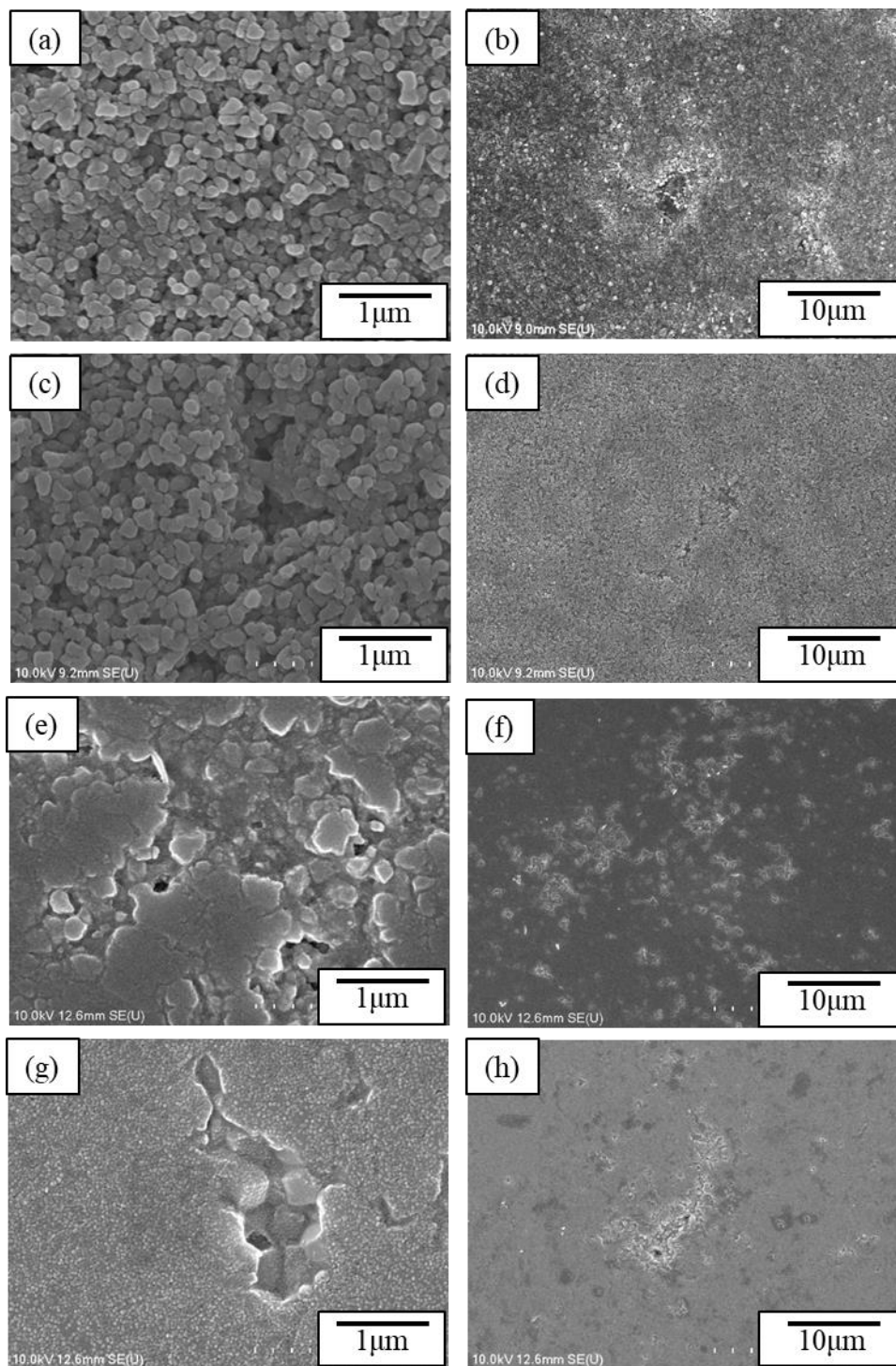


Figure 4-12 Observation of polished surface of sintered sample prepared from alumina granules B heat-treated at each temperature by FESEM. Sintering temperature (a, b) 1100 °C, (c, d) 1200 °C, (e, f) 1300 °C, (g, h) 1350 °C.

#### 4.3.8 焼結体の内部構造観察の評価

Figure 4-13(a)に顆粒 A, Figure 4-13(b)から作製した焼結体の研磨面の観察結果を示す. 顆粒 A から作製した焼結体は, これまでの焼結体で観察できた顆粒界面に沿った形状の欠陥が発達した形状の粗大欠陥が多く観察できた. それに対して, 顆粒 B から作製した焼結体には顆粒界面に由来する形状の粗大欠陥は観察することができなかった. この結果から, 焼結体中の粗大欠陥の形状は成形体時の構造に由来することがわかった.

Figure 4-14(a)に顆粒 A, Figure 4-14(b)に顆粒 B から作製した焼結体のマイクロ X 線 CT による粗大欠陥の 3 次元分布画像を示す. Fig. 4-14(a)は Fig. 4-14(b)に比べて粗大欠陥が大きく, 複雑形状のことが多いことがわかる. この結果は, Fig. 4-12(a)の観察結果から, 結合剤偏析に由来する成形体の構造は最終的な焼結体に含まれる形状に大きく影響することがわかった.

Figure 4-15 に Fig. 4-14 の結果から得られた粗大欠陥の 3 次元分布画像より作成した欠陥のサイズ分布を示す. 欠陥サイズは球体積換算径である. 各焼結体に含まれる粗大欠陥は焼結とともに数とサイズが増加し, 特に顆粒 A から作製した焼結体中の粗大欠陥は顆粒 B から作製した焼結体と比較して  $5\text{ }\mu\text{m}$  以上の欠陥が飛躍的に増加したことがわかる. また, 顆粒 A と B のそれぞれで作製した焼結体中の粗大欠陥の球換算径は, 頻度は異なるが最大サイズは  $15\text{ }\mu\text{m}$  から  $19.9\text{ }\mu\text{m}$  になっている. この結果は, 顆粒から作製した焼結体の粗大欠陥の形状は Fig. 4-15 からわかるように, 顆粒界面に沿った形状をしているため, 欠陥サイズを球換算した際に顆粒 B と大きく異ならない結果になったと考えられる.



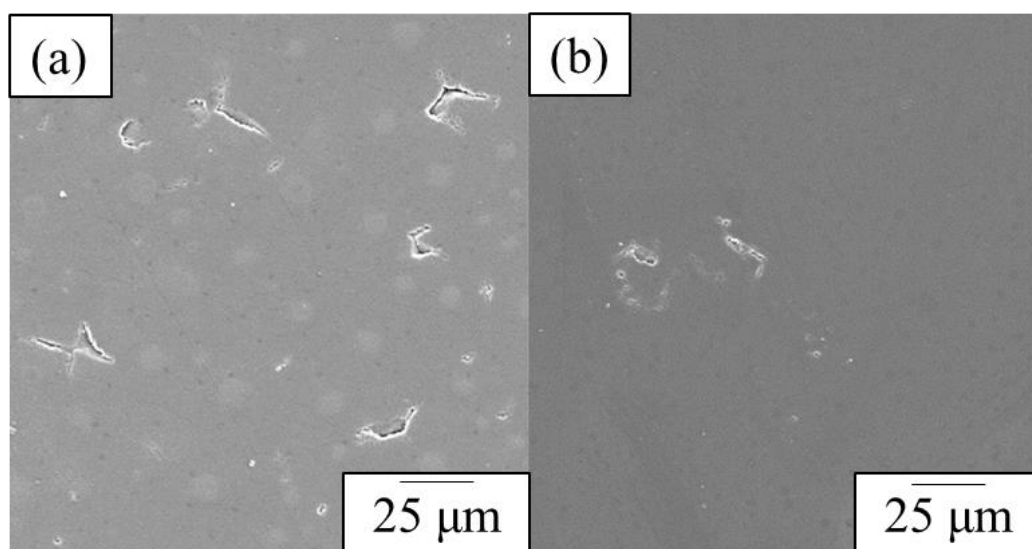


Figure 4-13 SEM observation of the polished surface of the sintered alumina sample heated at 1350 °C for 2 h. (a) Granule A, (b) granule B.

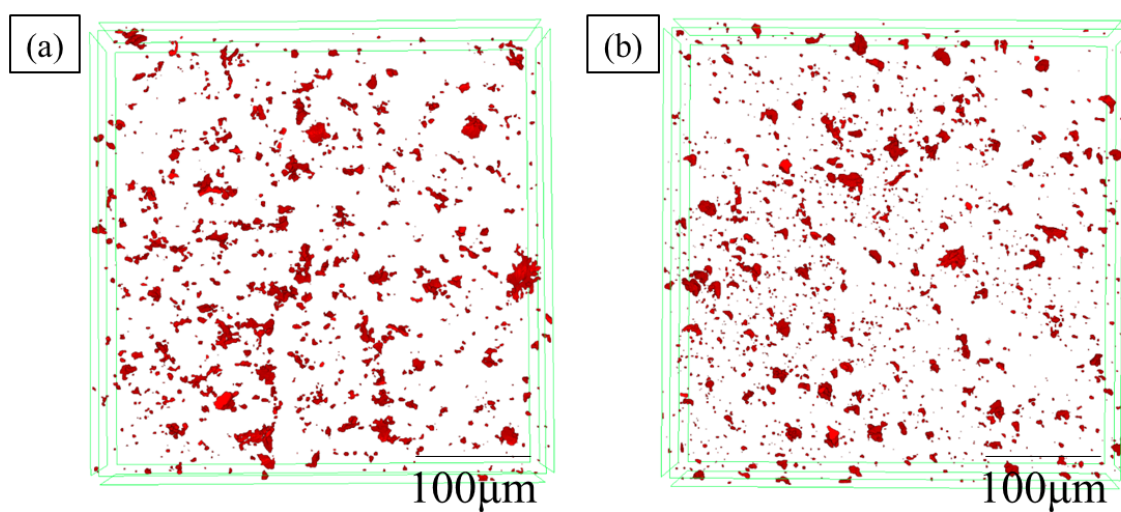


Figure 4-14 Micro CT 3D images of the coarse pores ( $>5\mu\text{m}$ ) at the same position in the each sample at 1350 °C for 2 h. (a) shows samples made using granule A, (b) shows samples made using granule B. (Observation volume:  $400\times400\times150\mu\text{m}^3$ ).



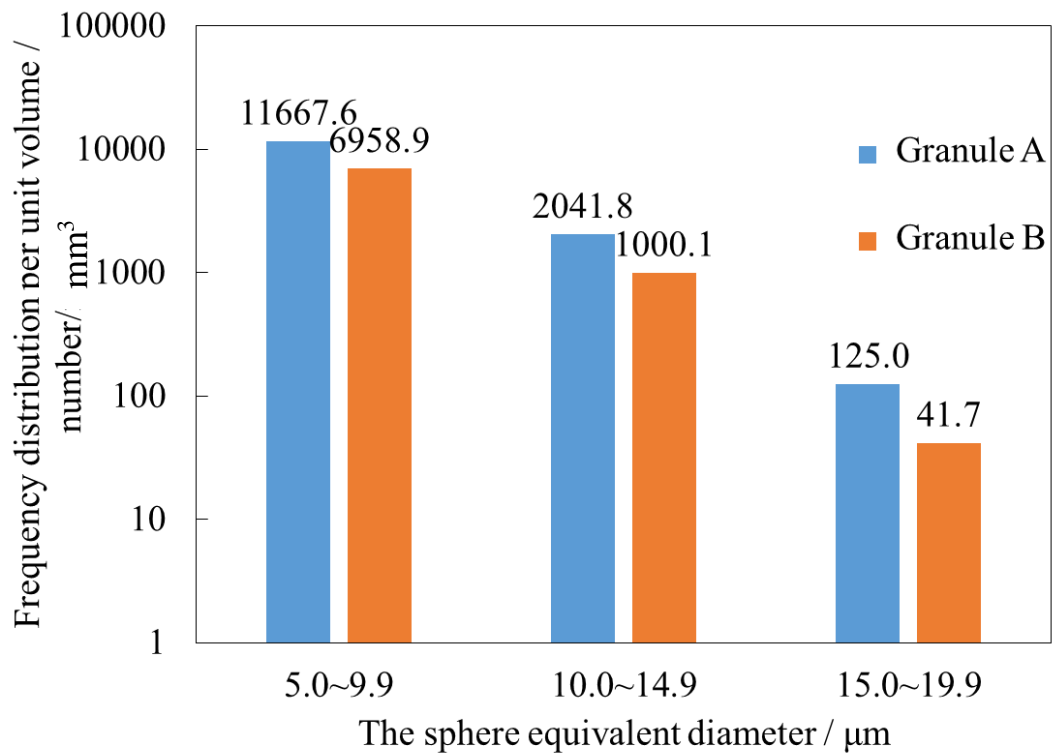


Figure 4-15 The size distribution of the coarse pores in the sample heated at 1350 °C for 2 h. (Observation volume :  $400 \times 400 \times 150 \mu\text{m}^3$ ).

#### 4.3.9 焼結体の 4 点曲げ強度試験

Figure 4-16 に各顆粒から作製した焼結体の 4 点曲げ強度試験結果のワイブルプロットを示す．顆粒 A から作製した焼結体の平均曲げ強度は 332 MPa で，顆粒 B から作製した焼結体の平均曲げ強度は 526 MPa であった．平均曲げ強度から Griffith's 式より算出された欠陥サイズは，曲げ強度 332 MPa および 526MPa でそれぞれ欠陥サイズは 70  $\mu\text{m}$  および 28  $\mu\text{m}$  となった．Fig. 4-15 で算出した粗大欠陥の球換算径との結果の不一致は，4.3.6 節でも述べた通り，粗大欠陥の形状に由来する．

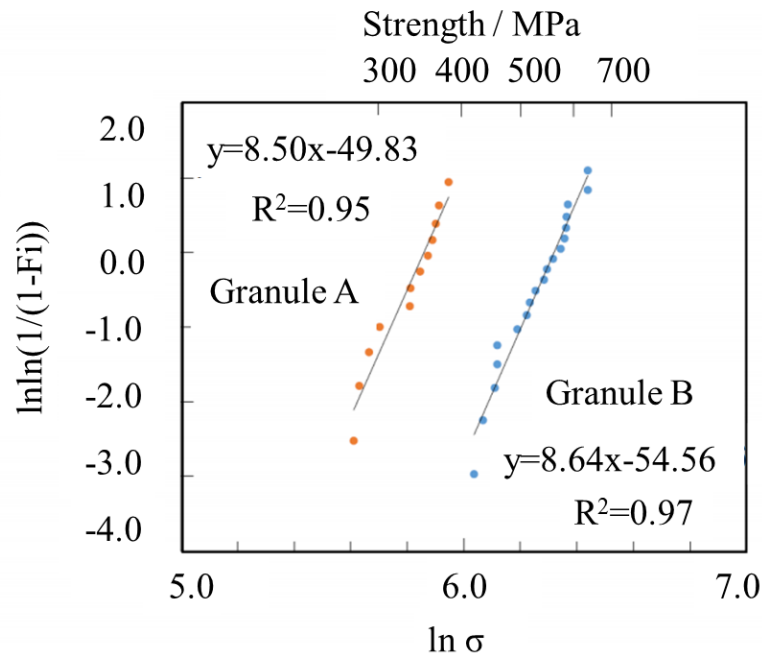


Figure 4-16 Weibull plots of the four-point bending test of each sintered alumina body.

#### 4.4 結言

本章では、マイクロ X 線 CT と光学顕微鏡を用いた連続構造観察によって、顆粒の結合剤偏析層が焼結に伴うアルミナセラムックス中の粗大欠陥の発生と発達過程について明らかにした。比較のために結合剤偏析のあるアルミナ顆粒も使用して、それぞれ乾式プレス成形によって成形し、1100 °Cから 1350 °Cの温度域で定点逐次観察を行った。

結合剤偏析のある顆粒から作製した成形体には、顆粒構造が観察でき、初期焼結において顆粒単位での不均一焼結が起こり、顆粒界面で一部欠陥が残留し発達する様子が確認できた。そして、粗大欠陥の発生は、結合剤偏析のある顆粒から作製したサンプルで顕著であった。この結果から結合剤偏析に由来する成形体中の不均一構造は、焼結体の強度に影響を及ぼすほどの粗大欠陥を発生させる原因に成りえることが考えられる。また、結合剤偏析のある顆粒から作製した成形体は、焼結の進行によって粗大欠陥へ発達し得る欠陥が新たに発生

している様子が明らかとなった．この結果は，マイクロ X 線 CT による内部構造の追跡観察によって明らかになった．この原因として，FESEM による高倍率観察の結果から，初期から中期焼結中の顆粒内と顆粒界面の不均一な焼結の進行によるものが原因だと推測される．また，マイクロ X 線 CT による内部構造観察によって粗大欠陥の中でも焼結の進行に伴って減少する欠陥も存在し，必ずしも粗大化する欠陥だけでないことが確認できた．

これらの結果より，成形体内部から結合剤偏析による疎なネットワーク構造を取り除くことができれば，粗大欠陥の形成を抑制し，セラミックスの機械的強度を大きく向上させることが可能であることが明らかになった．また，多少粗大な気孔が残留しているが，その原因として顆粒間の 3 重点部分の気孔や金型内の圧力分布，顆粒径分布によって発生する成形体内の不均一充填構造に由来すると考えられ，顆粒径を統一するなどしてより均質な充填構造を持つ成形体を検討していく必要がある．

#### 第4章 参考文献

- [1] N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahiro, M. Naito, K. Uematsu, Morphological Changes in Process-Related Large Pores of Granular Compacted and Sintered Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 1633-1640 (2000).
- [2] J. Zheng, J. S. Reed, Effects of Particle Packing Characteristics on Solid-State Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 810-817 (1989).
- [3] T. Hondo, Z. Kato, K. Yasuda, F. Wakai, S. Tanaka, Coarse pore evolution in dry-pressed alumina ceramics during sintering, *Adv. Powder Tech.*, 27, 1006-1012 (2016).
- [4] S. Tanaka, C. Chin-Pin, Z. Kato, K. Uematsu, Effect of internal binder on microstructure in compacts made from granules, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 873-877 (2007).
- [5] J. A. Brewer, R. H. Moore and J. S. Reed, Effect of relative humidity on the compaction of barium titanate and manganese zinc ferrite agglomerates containing polyvinyl alcohol. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60, 212– 215 (1981).
- [6] C. E. Scott and H. J. Gilbertson, Effects of humidity on binder strength in green ceramic compacts. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 61 579– 581 (1982).
- [7] R. A. Dimilia and R. S. Reed, Dependence of compaction on the glass transition

- temperature of the binder phase. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62, 484–488 (1983).
- [8] C. W. Nies and G. L. Messing, Effect of glass-transition temperature of polyethylene glycol-plasticized polyvinyl alcohol on granule compaction, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 301–304 (1984).
- [9] H. Tanaka, A. Sakamoto, Y. Nagao, S. Fukai, N. Uchida and K. Uematsu, Effect of moisture on the structure and fracture strength of ceramics green body. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 3077–3080 (1994).
- [10] H. Tanaka, A. Sakamoto, Y. Nagao, S. Fukai, Y. Zhang, N. Uchida, et al., Effect of moisture content of granules on the properties of green and sintered bodies of alumina ceramics. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 102, 397– 400 (1994).
- [11] Y. Zhang, N. Uchida, K. Uematsu, Direct observation of non-uniform distribution of PVA binder in alumina green body, *J. Mater. Sci.*, 30, 1357–1360 (1995).
- [12] K. Uematsu, M. Miyashita, J.-Y. Kim, N. Uchida, Direct study of the behavior of flaw-forming defect in sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1016–1018 (1992).
- [13] S. Nakamura, S. Tanaka, Z. Kato, K. Uematsu, Strength-processing defects relationship based on micrographic analysis and fracture mechanics in alumina ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 3. 688–693 (2009).

- [14] K. Sato, S. Tanaka, N. Uchida, K. Uematsu, Morphological change of large pores in alumina ceramics in the final stage of densification, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 111, 525–527 (2003).
- [15] S. Nakamura, S. Tanaka, R. Furushima, K. Sato, K. Uematsu, Estimation of Weibull modulus from coarser defect distribution in dry-pressed alumina ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 117, 742–746 (2009).
- [16] H. Abe, M. Naito, T. Hotta, N. Shinohara, K. Uematsu, Flaw size distribution in high-quality alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1019–1021 (2003).
- [17] N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito, K. Uematsu, Formation mechanisms of processing defects and their relevance to the strength in alumina ceramics made by powder compaction process, *J. Mater. Sci.*, 34, 4271–4277 (1999).
- [18] C. Wakabayashi, Y. Matsuo, K. Yasuda and T. Shiota, Estimation of the Maximum Flaw Size and the Fracture Strength Distributions of a Macroscopic Body Taking the Local Flaw-Size Data as an Initial Distribution, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 74, 162-165 (2008).
- [19] T. Hondo, Z. Kato, K. Yasuda, F. Wakai, S. Tanaka, Coarse pore evolution in dry-pressed alumina ceramics during sintering, *Adv. Powder Tech.*, 27, 1006-1012 (2016).

- [20] JIS R 1601: 2008, Testing method for flexural strength (modulus of rupture) of fine ceramics at room temperature.
- [21] I. Nettleship, T. Chen, K.G. Ewsuk, Characterization of heterogeneous microstructure evolution in  $\text{ZrO}_2$ -3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  during isothermal sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 12, 3793–3799 (2007).
- [22] W.D. Kingery, B. Francois, Sintering of crystalline oxides, I Interactions between grain boundaries and pores, in: G.C. Kuczynski, N.A. Hooton, G.F. Gibbon (Eds.), *Sintering and Related Phenomena*, Gordon Breach, New York, 471–498 (1967).
- [23] C.-J. Wang, C.-Y. Huang, Y.-C. Wu, Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics, *Ceram. Int.*, 35, 4, 1467–1472 (2009).
- [24] X.-H. Wang, P.-L. Chen, I.-W. Chen, Two-step sintering of ceramics with constant grain size: I.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2, 431–437 (2006).
- [25] R. L. COBLE, *J. Applied Physics*, 32, 5, 787–793 (1961).

## 第5章 初期・中期焼結における粗大欠陥発達機構の解明

### 5.1 緒言

セラミックスの機械的強度は粗大欠陥と直接的な関係があることが報告されている [1, 2]. 大きな欠陥は, Kingery らの著書にあるように, 粒子表面に凸形状をもつ多くの結晶粒に囲まれているため, 焼結とともに成長する[3, 4]. そして焼結中の粒成長とともに粗大化すると考えられている[3, 4]. これまでの多くの観察結果から, 顆粒から作製された成形体には顆粒に由来する不均一な構造がみられ, その焼結体には顆粒由来と見られる粗大欠陥が存在すること等が明らかにされている. [5-9]. 本研究では, 第3, 4章のマイクロ X 線 CT を用いた同一箇所焼結に伴う 3 次元の連続的な観察によって, 初期焼結に顆粒内部から焼結が始まることで, 顆粒界面付近の脱脂後の密度の低い箇所が数  $\mu\text{m}$  の欠陥となり, その後の焼結の進行とともに粗大欠陥へ成長することを新たに明らかにした[10, 11]. 本章では, 粗大欠陥の発達メカニズムをより詳細に解析することを目的として, 温度を一定にした条件で焼結に伴う同一箇所の 3 次元観察を行った. 温度を固定することで焼結での温度のパラメータを減らすとともに, 温度上昇にともなう拡散機構の変化も抑えられる. 本章では, 顆粒由来の成形体の焼結において, 1200 °C と 1250 °C での, 初期から中期焼結中に起こる欠陥の発達機構を解明することとした. 観察では, 前章に引き続き, サンプルの部分および全体の構造をマイクロ X 線 CT で観察した. ただし, マイクロ X 線 CT だけでは実際に焼結しているアルミナを観察できないので, 光学顕微鏡および電界放射型走査型電子顕微鏡も用いてマイクロ X 線 CT から得られる情報を補間することとした.



## 5.2 実験方法

### 5.2.1 成形体の作製

成形体の作製は第4章で使用したアルミナ顆粒（DS31：結合剤有，（株）大明化学製）を使用し，第4章4.2.2節と同様の方法で行った．

### 5.2.2 焼結と焼結に伴う内部構造の評価

前節で作製した成形体の焼結を行い，収縮率の測定を行った．焼結収縮の測定には，第4章と同様に熱機械分析装置（TMA：DIL 402 Expedis, NETZSCH）を使用した．最高温度は1200℃と1250℃の2種類を測定し，昇温速度は3℃/minとした．各最高温度に到達後1時間保持した．

焼結したサンプルの相対密度はアルキメデス法（JISZ 8807）を用いて密度測定を行った．計算方法は第4章4.2.3節と同様である．

各焼結温度で保持した時の内部構造評価をマイクロX線CT，浸液透光法による光学顕微鏡，および電界放射型走査型電子顕微鏡（FESEM：SU8230, Hitachi High-Technologies Corporation）を用いて各保持温度でのサンプルの同一箇所の構造観察を行った．焼結には第4章4.2.3節と同様に，アルミナ製のタンマン管のサンプルをセットして箱型の電気炉へ出し入れできるように行った．サンプルの焼結温度は1200℃, 1250℃で熱処理し，累積保持時間を0 min, 15 min, 30 min, 60 minとした．電気炉内での保持時間が条件に到達後にクエンチさせた．観察後，炉内温度が設定温度に到達してからサンプルを挿し入れて次の累積保持時間になるまで焼結させた．マイクロX線CTと光学顕微鏡による観察では，各保持時間でのサンプルの同一箇所の内部構造を追跡観察した．

マイクロX線CTによる観察では，サンプルを断面1 mm×1 mmの大きさになるように切り出した．サンプルを上記条件で1200℃または1250℃で時間を変

化させて焼結した．測定条件は，電圧 100 kV，電流 100  $\mu$ A として，Al フィルタ 0.5 mm を用いた．分解能は 0.97  $\mu$ m である．サンプル内の同じ箇所を比較観察するためにサンプルの高さ方向約 2 mm を撮影した約 2000 枚の bmp ファイルから 150 枚の単層断面図を選別し，400  $\mu$ m $\times$ 400  $\mu$ m の範囲を抽出し画像解析に使用した．得られた内部構造データから，第 3 章と同様に粗大欠陥の 3 次元可視化画像を作成して，粗大欠陥の保持時間に伴う粗大化の形状変化を追跡した．解析には，第 2 章 2.2.3 節でも述べたソフトウェア（CTAn，ブルカー製）を使用して行った．

浸液透光法を用いた光学顕微鏡観察では，焼結温度 1200  $^{\circ}$ C 及び 1250  $^{\circ}$ C で熱処理したサンプルを使用した．工作用カッターを使用してサンプルを切り出し，粒度 #2000 の耐水研磨紙で厚さ約 200  $\mu$ m になるまでサンプル両面を研磨した．その後，普通印刷用紙の上で軽く擦り表面上のごみを除去した．調製した薄片サンプルをホールスライドガラスに乗せて 2-ブロモナフタレンに浸るまで滴下し，真空デシケーターで約 10 分間脱気して内部まで液体を含浸させた後にカバーガラスを被せたものを浸液透光法用サンプルとした．観察後，同一サンプルを次の設定保持温度まで加熱し同様の方法で同一箇所を観察した．

FESEM を用いた高倍率観察では各観察温度で焼結したサンプルの加圧方向と垂直な面を観察面として卓上小型研磨盤（ムサシノ電子製：MA-200）を使用して鉄板と銅板により研磨した．それぞれ粒度 6  $\mu$ m および 2  $\mu$ m のダイヤモンドスラリーを使用して研磨した後，ポリッシングクロスで仕上げの研磨を行った．粗大欠陥や顆粒界面の構造を観察するためにエッチング処理は行わなかった．研磨後にカーボンコーター（VC-100，株式会社真空デバイス）を使用して研磨面に 30nm のカーボン層を被覆した．FESEM の観察条件は電圧；5.0 kV，電流；10.9  $\mu$ A である．

### 5.3 実験結果と考察

#### 5.3.1 各熱処理温度での保持に伴う相対密度と収縮率の評価

Figure 5-1 と Figure 5-2 に各設定温度で保持したサンプルの相対密度と焼結収縮率の変化を示す．各サンプルの収縮率は保持時間に伴って増加し，1200 °C に到達した時から 1 時間保持した時の収縮率は 5.4 % から 10.0 % まで，1250 °C に到達した時から 1 時間保持した時の収縮率は 9.6 % から 14.5 % まで収縮した．この収縮時の相対密度は，1200°C 保持サンプルは 62.1 % から 67.4 %，1250 °C 保持サンプルでは 73.0 % から 82.0 % まで増加している．この結果から，1200 °C 保持のサンプルは初期焼結，1250 °C 保持のサンプルは中期焼結における構造変化が観察できることがわかる．

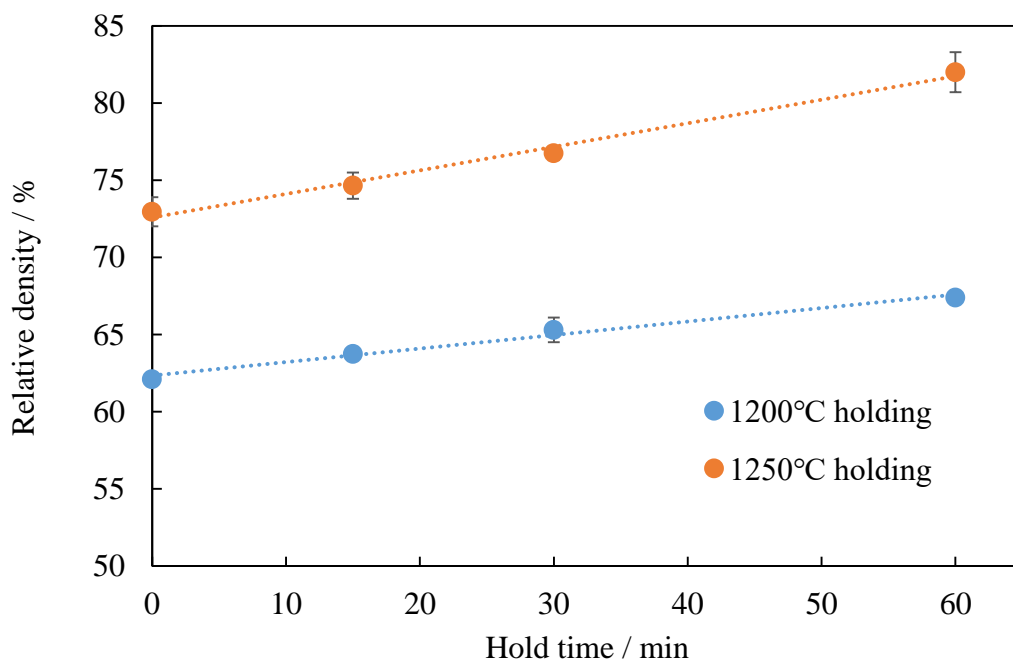


Figure 5-1 Relative density change accompanying hold time at each heat-treatment temperature.

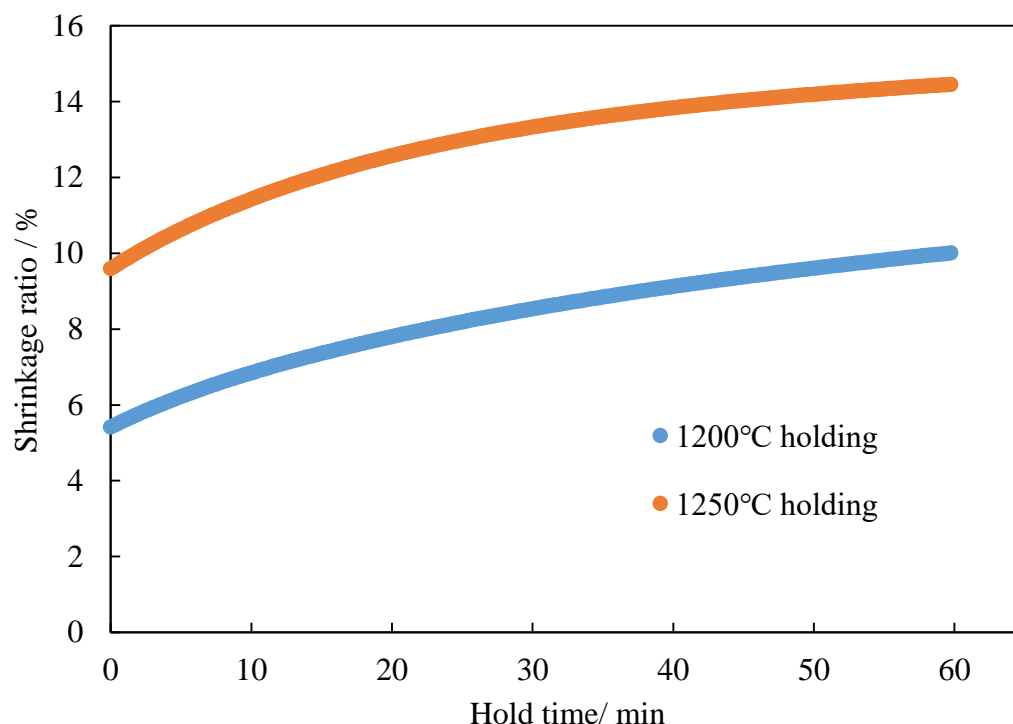


Figure 5-2 Shrinkage ratio with holding time at each heat-treatment temperature.

### 5.3.2 マイクロ X 線 CT を用いた一定温度の焼結に伴う粗大欠陥の発達過程

#### (a) 観察結果

Figure 5-3, Figure 5-4 にマイクロ X 線 CT を使用して測定した各焼結温度で保持したアルミナ焼結体中の粗大欠陥の 3 次元可視化画像を示す. 3 次元可視化画像は第 3 章 3.3.4 節と同じ方法で作成した. Fig. 5-3 (a)-(d)までが焼結温度 1200 °C で保持したサンプル, Fig. 5-4 (a)-(d)までが 1250°Cで保持したサンプルに含まれる欠陥の 3 次元画像である. 保持時間は(a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min である. 観察体積は  $400 \times 400 \times 150 \mu\text{m}^3$  である. 測定分解能は  $0.9 \mu\text{m}$  であるので, ここでは明らかに欠陥と識別できる  $3 \mu\text{m}$  以上の欠陥を観察対象とした. 画像中の赤色の点が欠陥である. これより, 焼結温度 1200 °Cのサンプルでは欠陥のサイズが焼結時間とともに増加するものと, 一列状に分布していた欠陥が集合して合体する欠陥が存在することがわかった. それに対して, 1250 °Cのサ

サンプルでは欠陥のサイズは時間とともに少しずつ増加しているが、1200 °Cで保持した時に比べて増加の程度は小さく、形状も大きく変化していない。

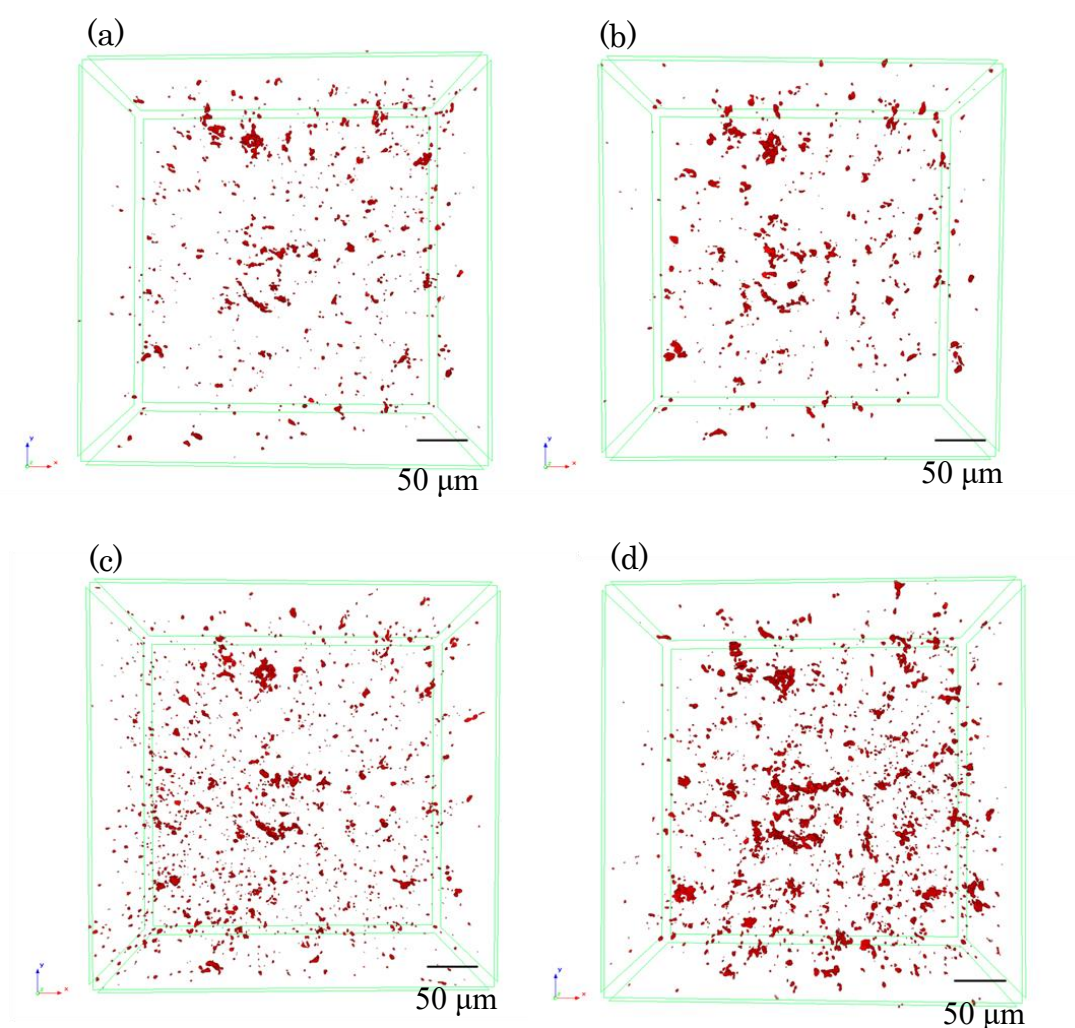


Figure 5-3 Micro-CT 3D images of the coarse defects ( $\geq 3 \mu\text{m}$ ) at the same position in each sample. The heated temperature is 1200 °C. The holding times; (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min. Observation volume:  $400 \times 400 \times 150 \mu\text{m}^3$ .

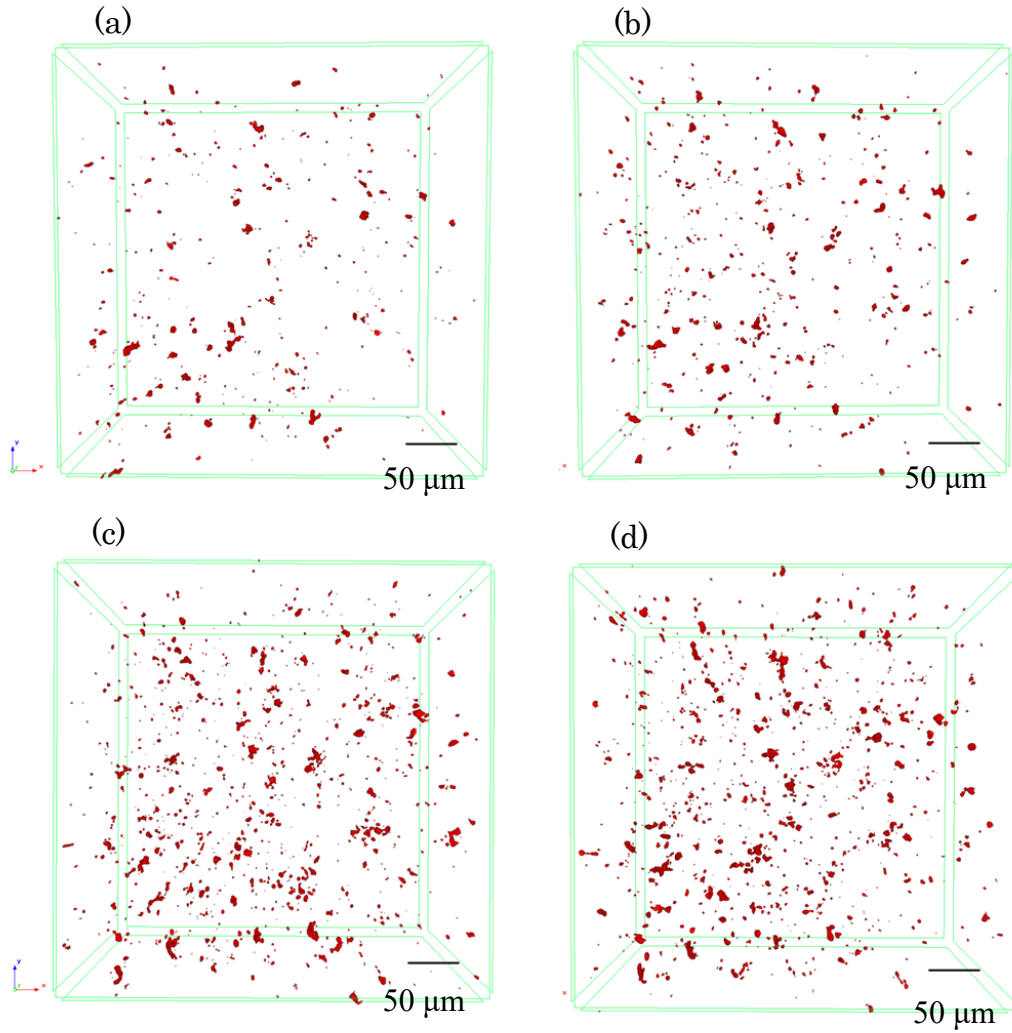


Figure 5-4 Micro-CT 3D images of the coarse defects ( $\geq 3 \mu\text{m}$ ) at the same position in each sample. The heated temperature is  $1250^\circ\text{C}$ . The holding times; (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min. Observation volume:  $400 \times 400 \times 150 \mu\text{m}^3$ .

(b) 焼結温度 1200 °Cでの欠陥成長

欠陥の保持時間に伴う発達過程から、時間とともに少しずつ成長する欠陥と途中で合体する欠陥がみられた。そこでこれらを分けて検討した。まず、Figure 5-5 に少しずつ成長した粗大欠陥の保持時間に伴うサイズ変化を示す。ここで示す欠陥サイズは測定された各欠陥の体積から算出した球換算径である。粗大欠陥サイズは焼結時間とともに増加傾向にあり、時間とともに増加率が減少していることがわかる。Fig. 5-5 で示した粗大欠陥(A)について、マイクロ X 線 CT で観察した成長過程を Figure 5-6 に示す。粗大欠陥(A)の形状は板状で、その板面の周囲に小さな気孔が平面的に分布していた。これらの気孔は顆粒界面に沿ったものであると考えられる。粗大欠陥(A)は保持時間とともに成長し、保持時間 60 min では筒状の形状に変化した。

一方 Figure 5-7 に、途中で合体する粗大欠陥の成長過程を示す。この図で示す粗大欠陥は急激な成長を示した。例えば、粗大欠陥(B)は保持時間 15 min から 30 min で球換算径がおおよそ 9  $\mu\text{m}$  も増加した。Figure 5-8 に保持時間に伴う粗大欠陥(B)の形状をマイクロ X 線 CT を用いて 3 次元的に観察した結果を示す。保持時間 0 min のとき粗大欠陥(B)の周囲には別の粗大欠陥がいくつか存在しており、その分布からこれらの粗大欠陥は顆粒界面に沿って存在していることがわかる。保持時間 15 min では粗大欠陥(B)を含む各粗大欠陥は成長し、保持時間 30 min で粗大欠陥同士が合体して一つの粗大欠陥になる様子が観察された。保持時間 60 min では粗大欠陥(B)は顆粒界面に沿って更に成長することが明らかとなった。粗大欠陥の近傍に粗大欠陥があるとそれを吸収して成長する場合もあることが明らかとなった。

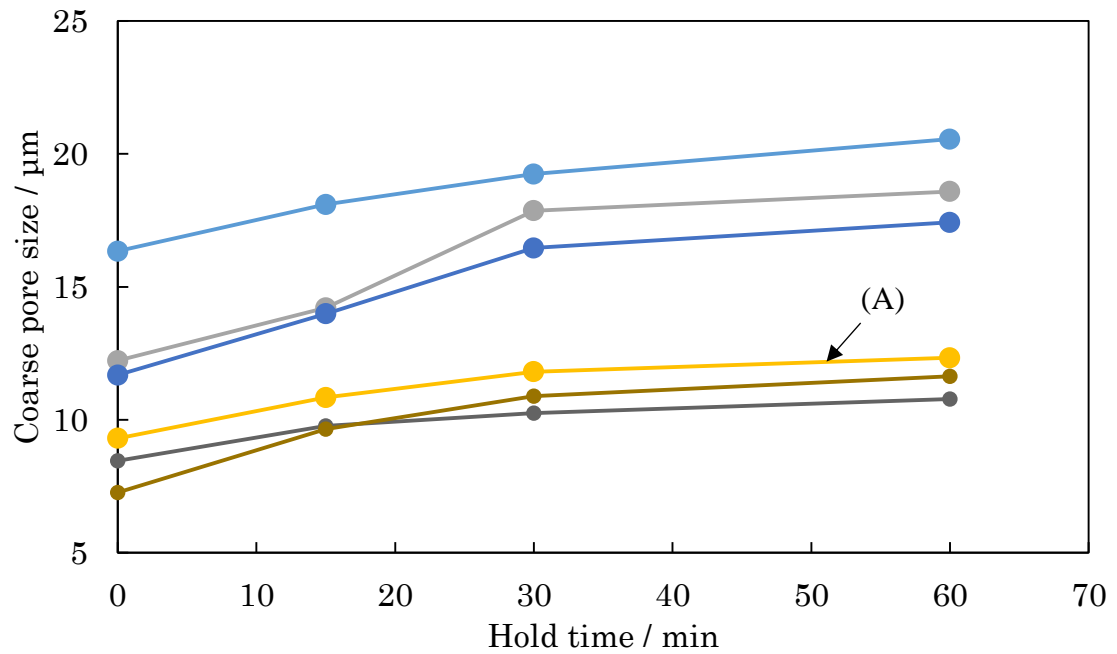


Figure 5-5 Changes in pore size with holding time. Coarse pores present in the sample held at the heat treatment temperature of 1200 °C.

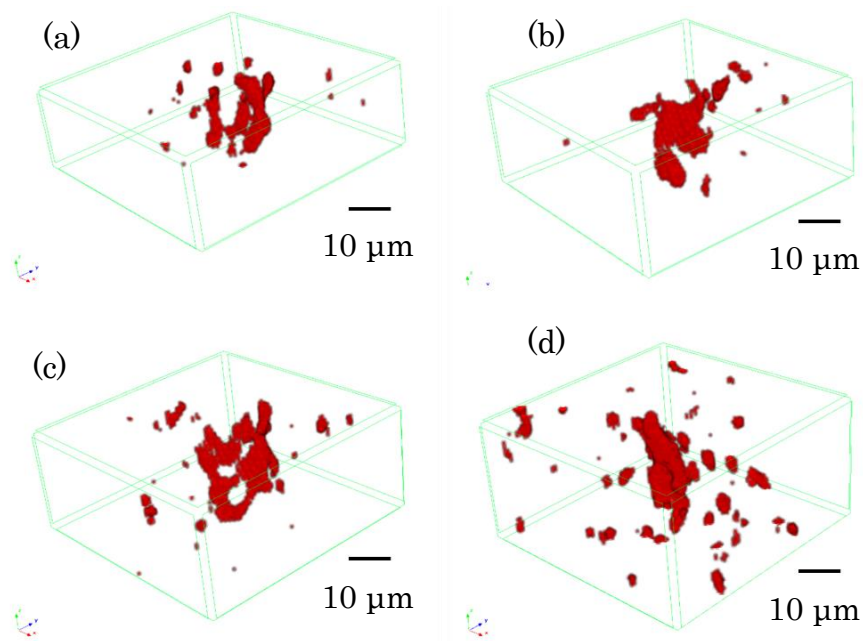


Figure 5-6 Three-dimensional visualized images of coarse pores in the sample sintered at 1200 °C (Fig.5-5 (A)). The holding times; (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min.



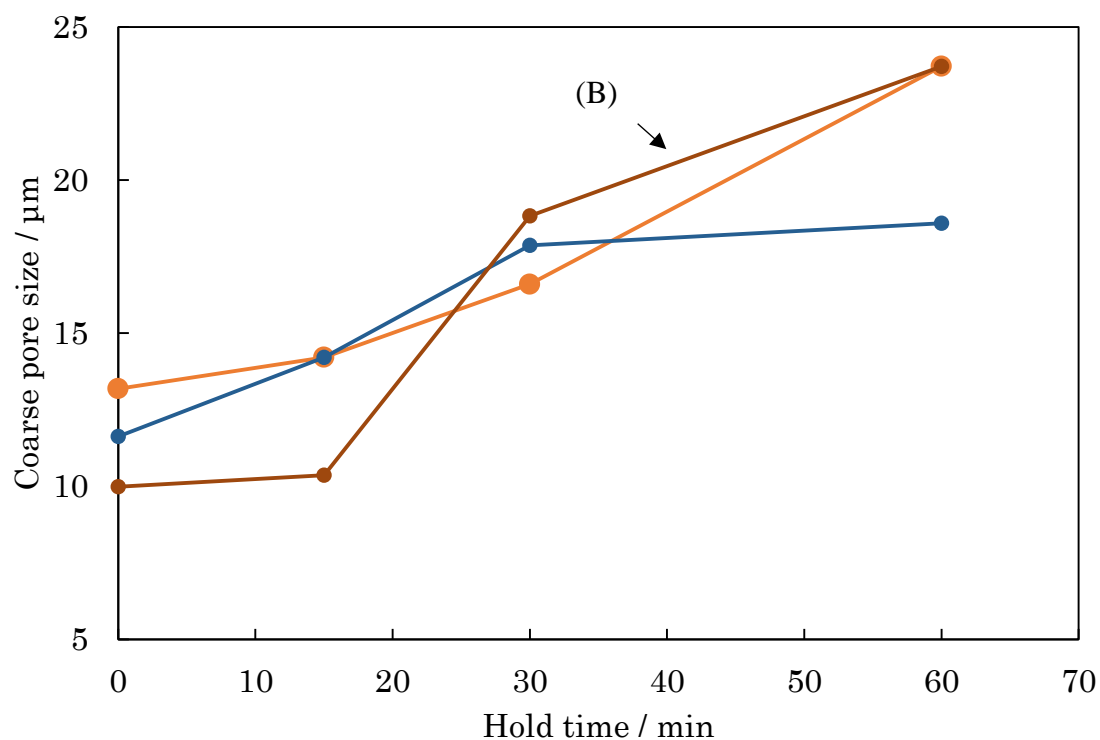


Figure 5-7 Changes in pore size with hold time of coarse pores in the sample sintered at 1200 °C. These coarse pores show growth different from Fig. 5-5.

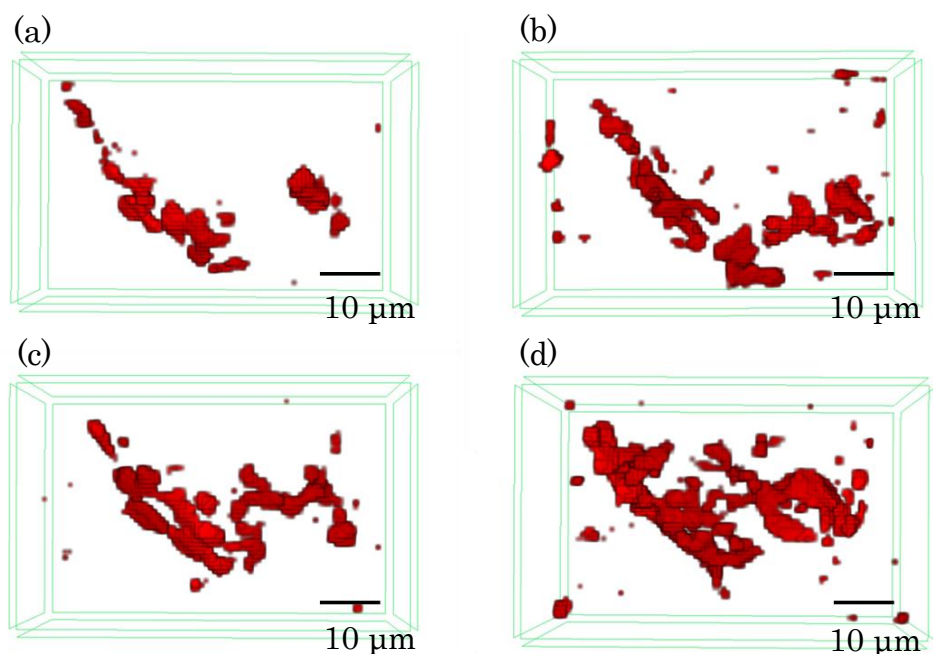


Figure 5-8 Three-dimensional visualized image of coarse pore (Fig. 5-7 (B)). The holding times; (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min.

(c) 焼結温度 1250 °Cでの欠陥成長

Figure 5-9 に焼結温度 1250 °Cで焼結したときの粗大欠陥サイズの変化を示す。Fig. 5-5 と同様に、保持時間 0 min から 15 min にかけて多くの欠陥のサイズが増加し、その後増加量は緩やかになる傾向がみられた。1200 °Cで焼結したときの欠陥成長に比べて、粗大欠陥サイズの増加量は小さく、成長も緩やかであることがわかる。焼結温度 1250°Cで焼結したときの粗大欠陥の形状変化をマイクロ X 線 CT で観察した結果を Figure 5-10 に示す。これは Fig. 5-9 で示した粗大欠陥 (C)である。粗大欠陥(C)の形状は少しずつ変化し、輪郭は曲線的になる様子が観察できる。この緩やかな成長は欠陥周囲のアルミナ粒子の緻密化の状態と関係があると推測される。

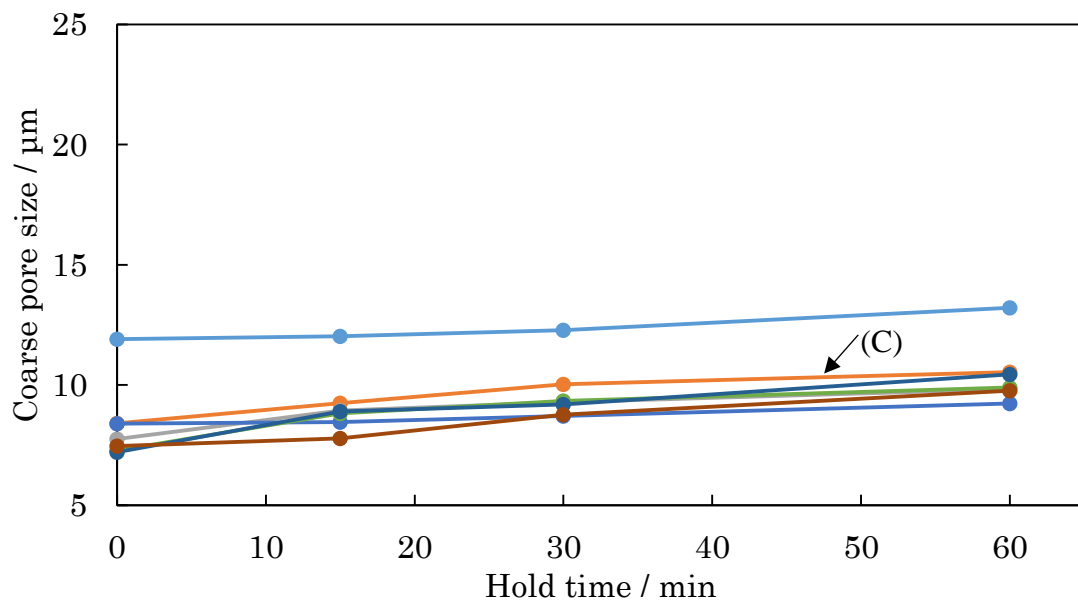


Figure 5-9 Changes in pore size with retention time of coarse pores in the sample sintered at the heat treatment temperature of 1250 °C.

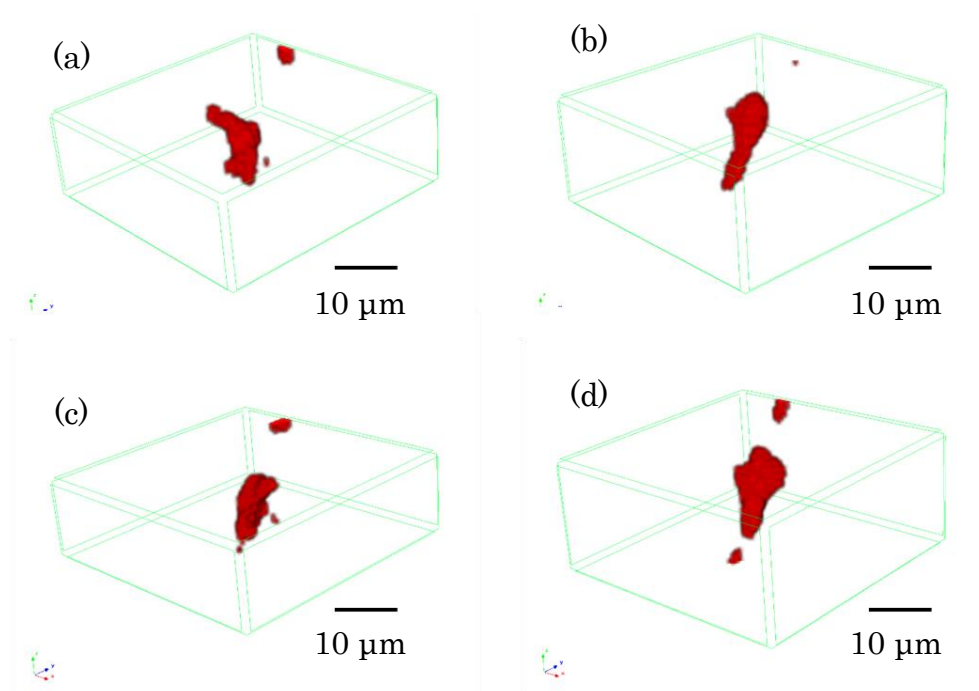


Figure 5-10 Three-dimensional visualized image of each holding time of coarse pore (Fig. 5-6 (C)). The holding times;(a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min.

### 5.3.3 浸液透光法を用いた光学顕微鏡による焼結に伴う内部構造観察変化

Figures 5-11, 5-12 にアルミナ焼結体の内部構造観察画像を示す。これは浸液を含浸させ光学顕微鏡を使用して観察した。Fig. 5-11(a-d)及び Fig. 5-12(a-d)はそれぞれ 1200 °C及び 1250 °Cで焼結したサンプルである。両者ともに同じ箇所を観察している。焼結時間は、(a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min である。Fig. 5-11 の焼結温度 1200 °C, 0 min の焼結時間では顆粒痕が観察され、焼結時間が長くなると顆粒痕はより明確になる。特に顆粒間の 3 重点部分に粗大気孔が明瞭に存在することがわかる。それに対して Fig. 5-12 では、顆粒痕は焼結温度 1200 °Cでの焼結時間を通しての粗大欠陥の変化は見られない。

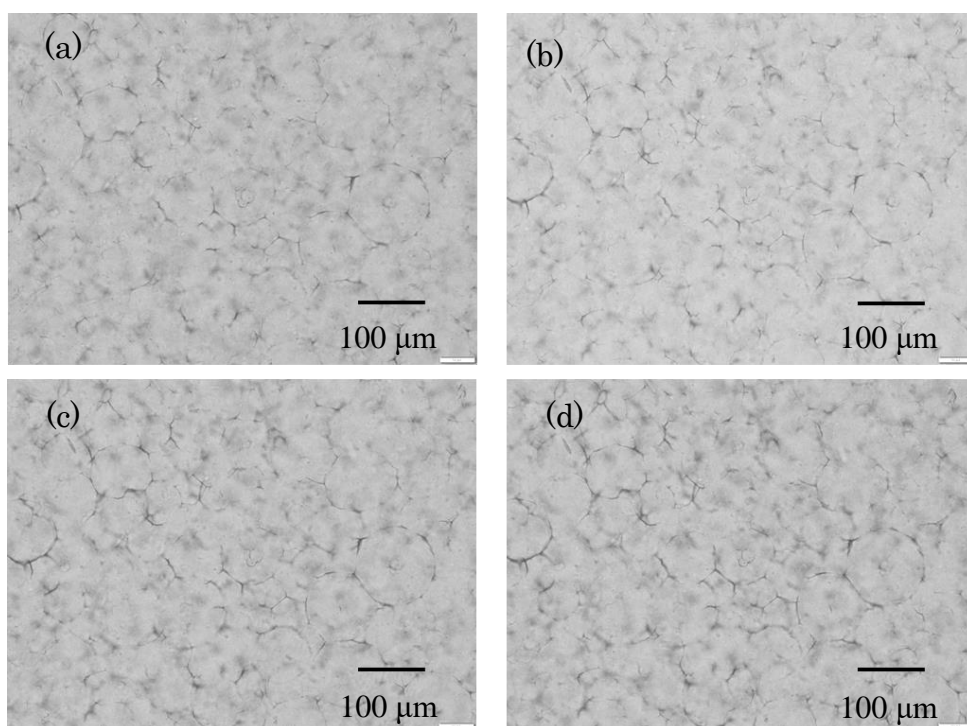


Figure 5-11 Internal structures in the sample sintered at 1200°C. The holding times; (a) 0min, (b) 15min, (c) 30min, (d) 60min.

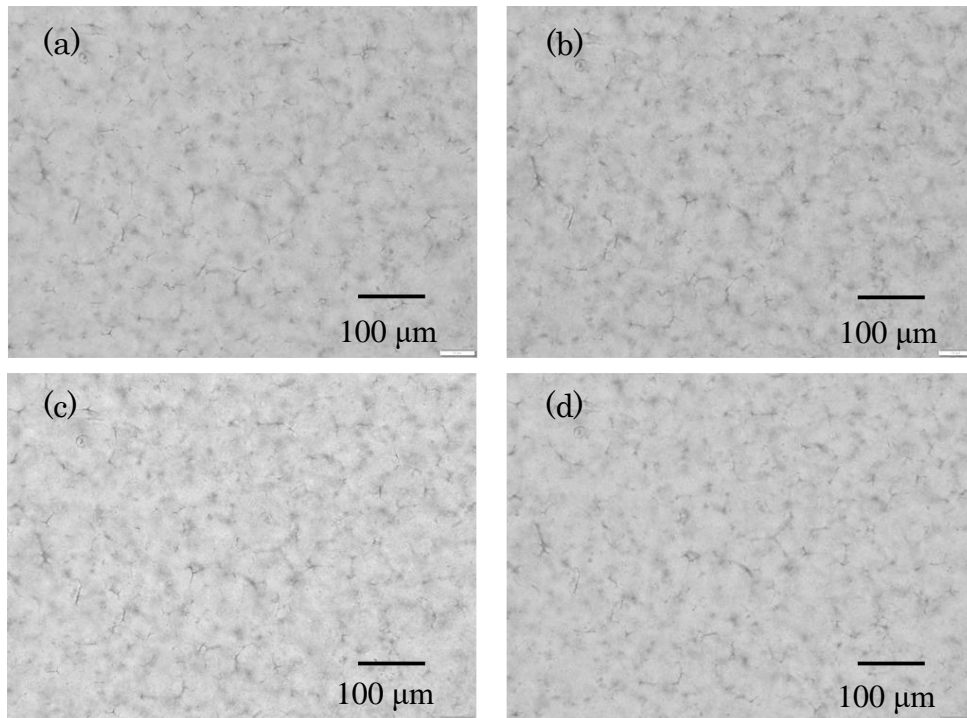


Figure 5-12 Internal structures in the sample sintered at 1250 °C. The holding times; (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min.

#### 5.3.4 FESEM を用いた一定温度の焼結に伴う内部構造変化の評価

Figure 5-13(a-h)及び Figure 5-14(a-h)に焼結温度 1200 °Cと焼結温度 1250 °Cで焼結したアルミナ焼結体研磨面の低倍率及び高倍率観察結果を示す. 焼結時間は(a, b)0 min, (c, d)15 min、(e, f)30 min, 及び(g, h)60 min である. 低倍率観察は(a, c, e, g), 高倍率観察は(b, d, f, h)である.

焼結温度 1200°Cにおける焼結時間に伴うサンプルの研磨面を比較すると, 光学顕微鏡観察でも観察できた顆粒界面の気孔は研磨面観察でも同様に観察された. 焼結の進行に伴って顆粒内の粒子の焼結が進行し, 顆粒界面には線状の気孔がみられた. そして焼結時間 60 min まで焼結を行うと, 顆粒界面は隙間が見えるように気孔化する. 気孔表面には粒成長した結晶粒が観察された(Fig. 5-11(g, h)). これは顆粒内の粒子が焼結により優先的に緻密化して顆粒の内側に移動し, その代わりに顆粒間の隙間が広がったことを示している. Fig. 5-5 で観察された気孔の成長機構はこの粒子の移動によると考えられる. 顆粒間に大きな気孔があれば, それらの欠陥同士が合体し粗大化するのである.

焼結温度 1250 °Cでの焼結に伴う焼結体の研磨面では, 低倍率観察では焼結温度 1200 °Cと同様に顆粒界面に沿った気孔が存在している様子が観察できる. ただし, 顆粒内ではすでに焼結が進み粒子間のネックの発達を観察された. 顆粒間界面での焼結も見られ, 顆粒界面には断続的に続く線状の気孔は見られなかった(Fig. 5-14(b, d)). 焼結時間 60 min では, 大半の欠陥は塊状であることが観察された Fig. 5-14(g). これより, 焼結温度 1250 °Cでは顆粒内と顆粒界面でそれぞれ焼結が進行し, 粗大欠陥は近くに存在する小さな欠陥の移動だけで成長すると考えられる.

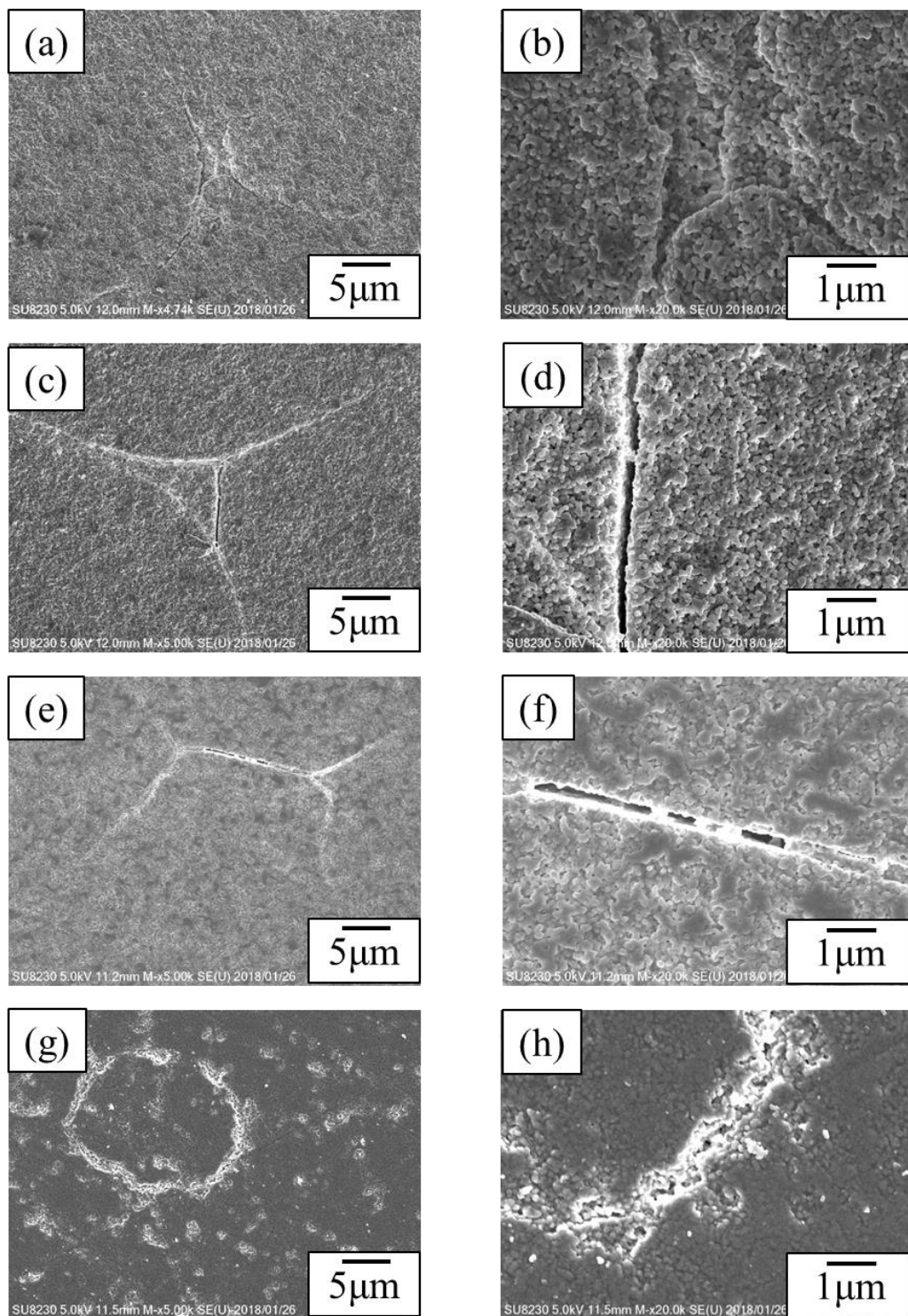


Figure 5-13 Sintered sample taken micro structure by FESEM. Sintering temperature 1200 °C. Retention times; (a, b) 0 min, (c, d) 15 min, (e, f) 30 min, (g, h) 60 min. Low magnification (a, c, e, g) high magnification (b, d, f, h).

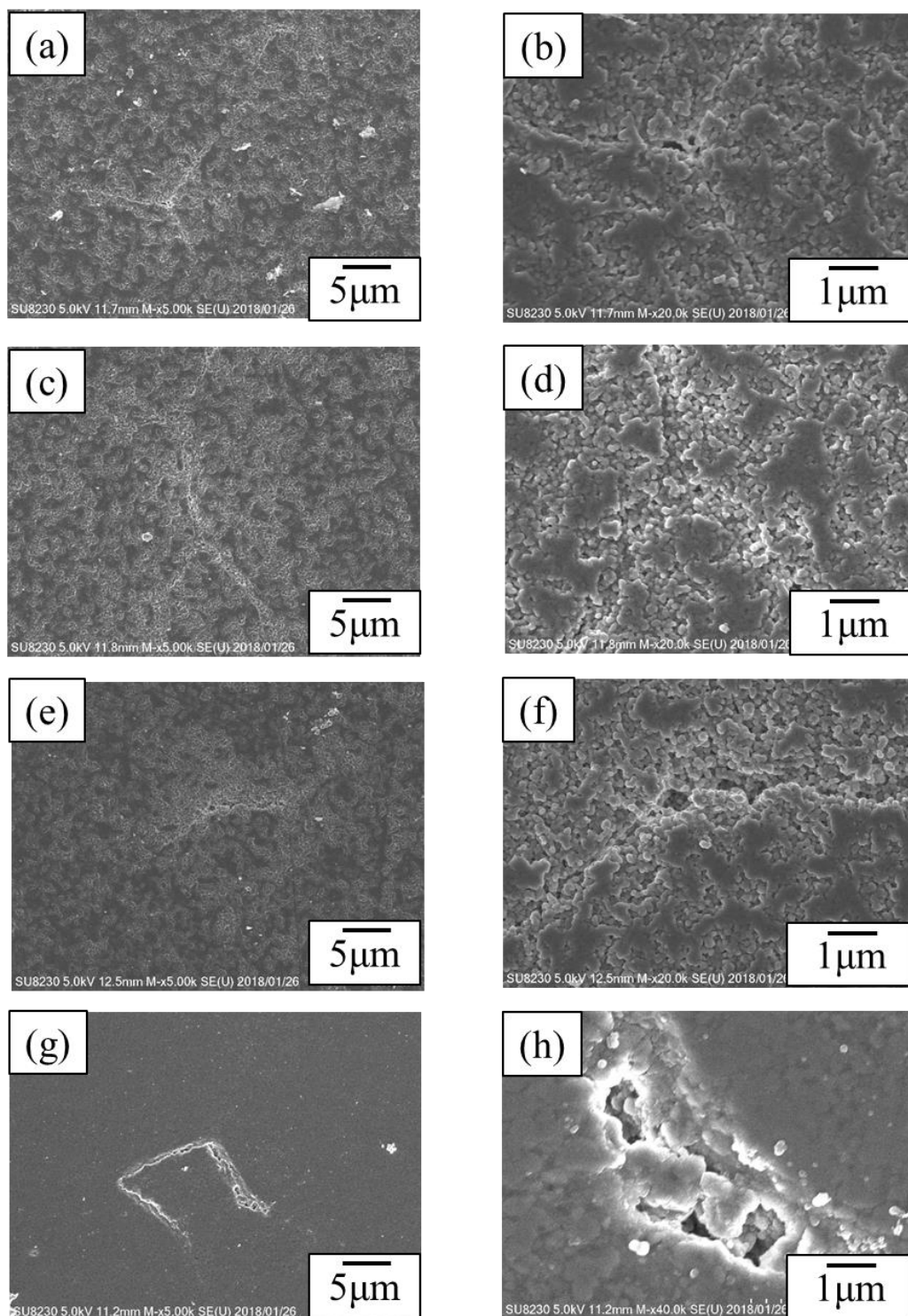


Figure 5-14 Sintered sample taken micro structure by FESEM. Sintering temperature 1250 °C. Retention times; (a, b) 0 min, (c, d) 15 min, (e, f) 30 min, (g, h) 60 min. Low magnification (a, c, e, g) , high magnification (b, d, f, h).



### 5.3.5 各焼結温度における粗大欠陥の発達機構の過程

各焼結温度で保持したときの保持時間と粗大欠陥の発達過程の関係を検討した。

Figure 5-15 に焼結温度 1200 °Cでの気孔成長の模式図を示す。焼結温度 1200 °Cではサンプルの相対密度は 62.1 %から 67.4 %へ増加する。このときの気孔は全て開気孔である。また、サンプルの焼結収縮量は焼結時間 0 min から 60 min で 5.4 %から 10.0 %まで増加した。この間、マイクロ X 線 CT 観察では焼結の進行に伴い粗大欠陥が成長し、特に大きくなる欠陥も観察された。Fig. 5-13 で示した FESEM による観察結果は粗大欠陥周辺では多数の気孔が存在した。これらの結果は、焼結初期では、接触する粒子間で焼結が開始されることで収縮が始まるが、その代わりに粒子間の接触がない少し大きめの欠陥はその隙間が広がることを示している。すなわち、焼結初期の粒子間焼結による粒子の再配列が欠陥成長の起点である。多孔質なセラミックスでは、隣接する微粒子間の焼結とともに多数の粒子で囲まれる気孔は成長することが知られている。緻密質の成形体では特に顆粒間隙のような多数の粒子で囲まれる一つの空隙は、焼結初期から成長が始まると考えられる。

次に焼結温度 1250 °Cにおける粗大欠陥の発達機構の模式図を Fig. 5-16 に示す。相対密度は 73.0 %から 82.0 %に増加し、焼結収縮率は保持時間 0 min から 60 min の範囲で 9.4 %から 14.5 %まで増加した。焼結体全体で緻密化が進行し、特に緻密化が進む焼結体内部では粒成長も見られている。気孔は開気孔がまだ多いが一部では閉気孔も生成する。粗大気孔は Fig. 5-14 で示したように離散的に存在し、形状は塊状である。その成長は Fig. 5-4 のマイクロ X 線 CT 観察結果から焼結とともに緩やかに成長し丸みのある輪郭をもつ。これらのことから、1250°Cでの粗大欠陥の生成過程は次のように考えられる。まず粗大欠陥の元となる気



孔はすでに存在し、気孔の周囲では焼結も開始している．少しずつ緻密化が進むと同時に開気孔が閉気孔化する．気孔の多くはサンプルの外へと排出されるが、粒界に取り残される気孔の一部は粗大欠陥に合流する．従って、粗大欠陥の成長は周囲の閉気孔がイオンの粒界拡散等を介しながら粗大欠陥へ移動し合流することで進むと考えられる．

Figure 5-17に粗大欠陥のサイズを保持時間の  $1/3$  乗でプロットした結果を示す．この結果を見ると、粗大欠陥サイズの変化は保持時間  $t$  の  $1/3$  乗に対するプロットで比例の関係を示す粗大欠陥がいくつか存在した．この傾向は Coble[12]の焼結式で示された時間と粒径との関係と等しく、中期焼結における粗大欠陥の発達焼結による粒子間の焼結と同様に起こっていると考えられる．しかし、すべての粗大欠陥が  $1/3$  乗に対するプロットで比例の関係を示していないことから、粗大欠陥の周囲の環境は欠陥ごとに異なるため、粗大欠陥近傍の粒子の焼結に加えて他の因子についても検討する必要があると考えられる．

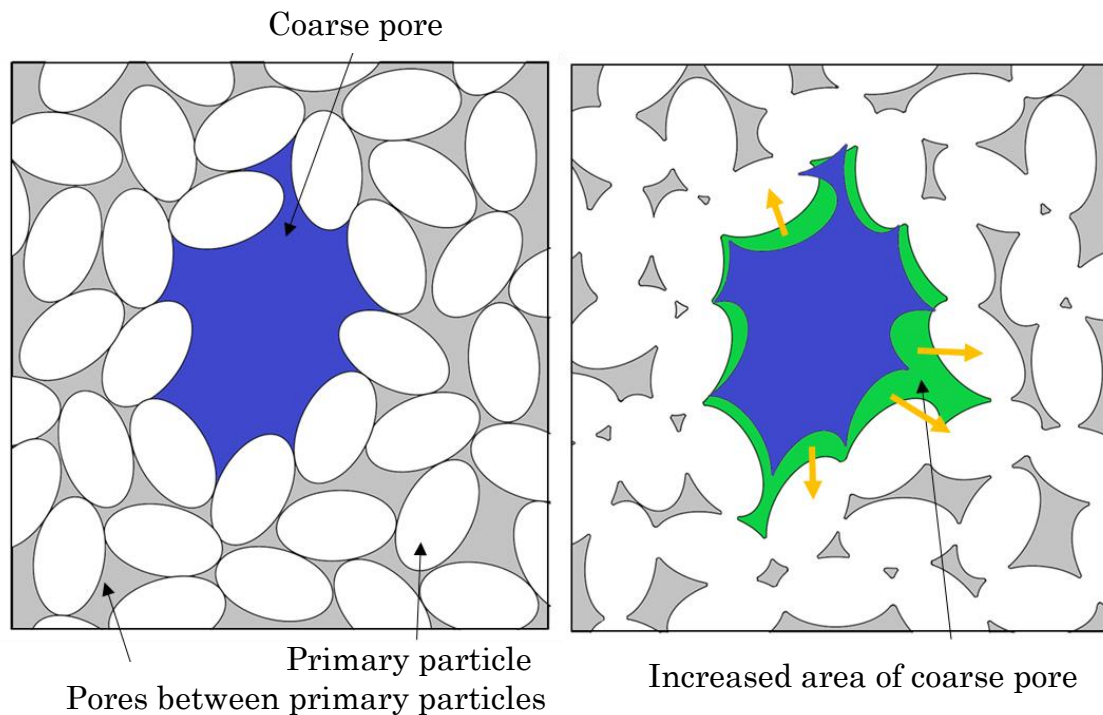


Figure 5-15 Growth model of coarse pore during initial stage sintering.

(a) Before sintering, (b) after sintering.

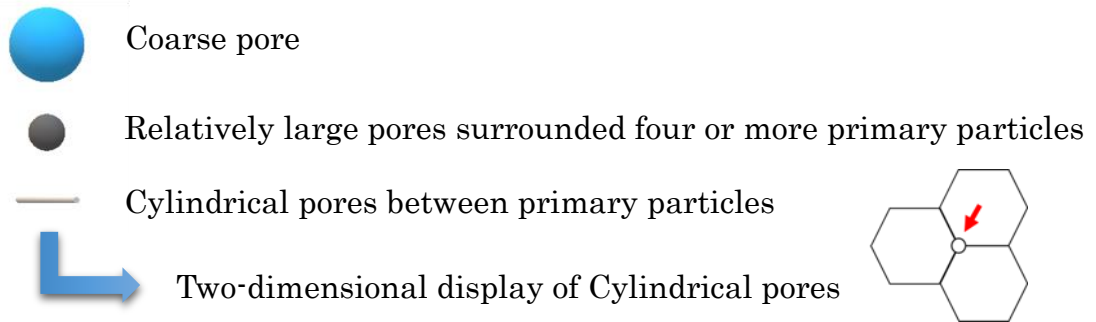
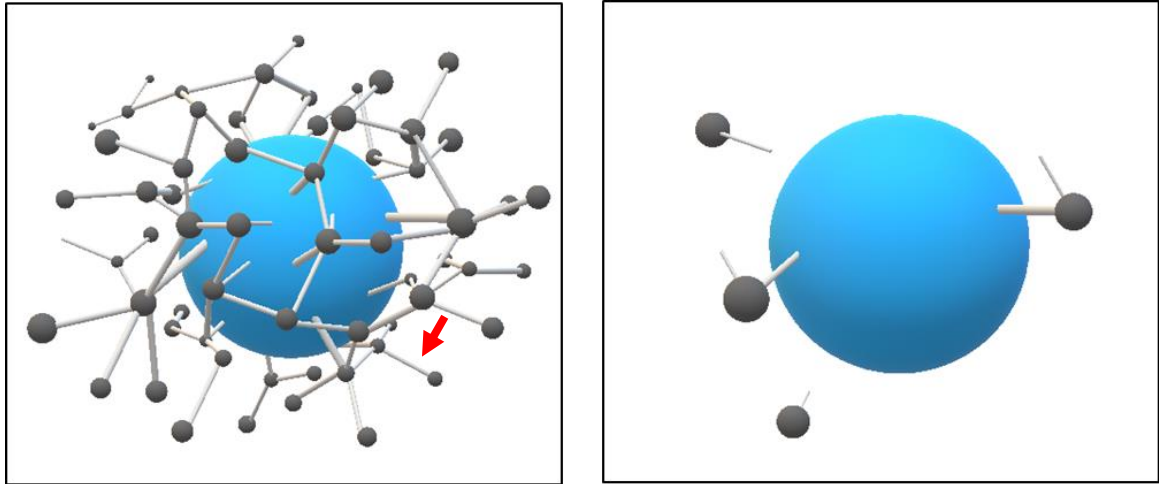


Figure 5-16 General growth model of coarse pores. (a) Before sintering, (b) after sintering.

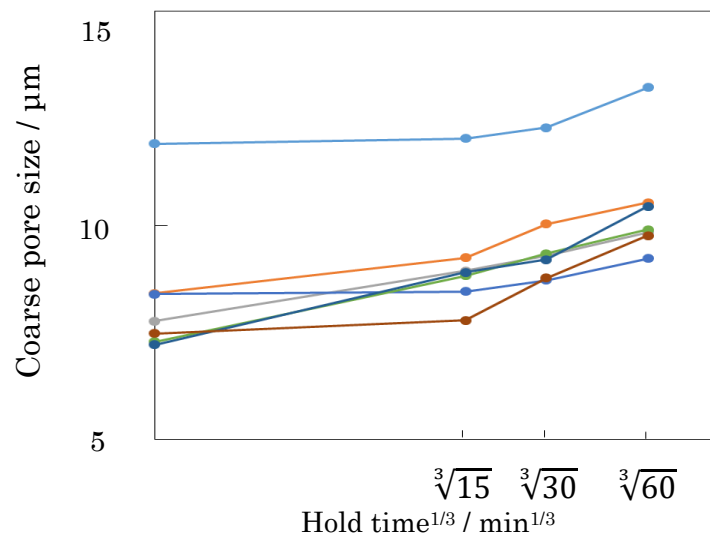


Figure 5-17 A plot of  $1/3$  powder of the holding time for growth rate of coarse pores at 1250 °C.

## 5.4 結言

本章では、マイクロ X 線 CT と光学顕微鏡、FESEM を使用して一定温度の焼結による内部構造変化を追跡し、初期から中期焼結に起こる粗大欠陥の発達機構の解明を検討した。

初期焼結では、保持時間の増加に伴って一次粒子間でネックの形成と成長が開始されており、それと同時に粗大欠陥サイズの増加が観察できた。この結果から粒子の再配列が起こっていることが示唆され、初期焼結では多孔質セラミックスの焼結と同様に起こっていると推測された。

中期焼結では、保持時間の増加に伴って粗大欠陥は周囲の粒子の緻密化と粒成長とともに発達しているが、その形状は線状から断続的に並ぶ欠陥に変化していた。この結果から、焼結による緻密化とともに粒子界面の気孔や複数の粒子に囲まれた比較的大きな気孔は粒界を通過して系外へ排出されるときに、近くに存在する粗大欠陥に吸収されていると考えられる。粗大欠陥は周囲の粒子の焼結と同様に大きく発達する傾向にあるが、それに加えてほかの因子について更なる検討を行う必要がある。

焼結工程中の粗大欠陥の発生と発達を抑制するためには、粒子同士の焼結を均一に進める必要がある。そのために成形体の粒子充填構造を一次粒子レベルで均一にすることが重要である。

## 第5章 参考文献

- [1] S. Nakamura, S. Tanaka, Z. Kato, and K. Uematsu, Strength-Processing Defects Relationship Based on Micrographic Analysis and Fracture Mechanics in Alumina Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 3, 688-693 (2009).
  
- [2] K. Sato, S. Tanaka, N. Uchida, K. Uematsu, Morphological change of large pores in alumina ceramics in the final stage of densification, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 111, 525–527, (2003).
  
- [3] W. D. Kingery and B. Francois, Sintered and Related Phenomena, Gordon and Beach Science, New York, pp.471-496 (1976).
  
- [4] B. J. Kellet and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 5, 725-734 (1989).
  
- [5] C. W. Nies and G. L. Messing, Effect of glass-transition temperature of polyethylene glycol-plasticized polyvinyl alcohol on granule compaction, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 301–304 (1984).
  
- [6] H. Tanaka, A. Sakamoto, Y. Nagao, S. Fukai, N. Uchida and K. Uematsu, Effect of moisture on the structure and fracture strength of ceramics green body. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 3077–3080 (1994).
  
- [7] H. Tanaka, A. Sakamoto, Y. Nagao, S. Fukai, Y. Zhang, N. Uchida, et al., Effect of moisture content of granules on the properties of green and sintered bodies of

- alumina ceramics. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 102, 397–400 (1994).
- [8] Y. Zhang and K. Uematsu, Binder segregation in the processing of ceramics, mass and charge transport in ceramics. *Ceramics Transactions* 71, 357–373 (1996).
- [9] Y. Zhang, T. Suga, M. Kawasaki, X.-X. Tang, N. Uchida and K. Uematsu, Effect of poly (vinyl alcohol) adsorption on binder segregation during drying. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 435–440 (1996).
- [10] T. Hondo , Z. Kato , K. Yasuda , F. Wakai , S. Tanaka, Coarse pore evolution in dry-pressed alumina ceramics during sintering, *Advanced Powder Technology*, 27, 1006–1012 (2016).
- [11] T. Hondo, K. Yasuda, F. Wakai, S. Tanaka, Influence of binder layer of spray-dried granules on occurrence and evolution of coarse defects in alumina ceramics during sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 1846-1852 (2018).
- [12] R . L. Coble, Initial Sintering of Alumina and Hematite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, 55 (1958).
- [13] R. J. Brook, *J. AM. Ceram. Soc.*, 52, 56-57 (1969).

## 第 6 章 鋳込み成形体中の異方性焼結の評価

### 6.1 緒言

セラミックス製造方法の一つである湿式成形法は、第 3 章、第 4 章、第 5 章で述べてきた乾式成形法と異なり、顆粒を使用せず原料粉を溶媒に分散させて型に流し込み成形する手法である。そのため、顆粒を用いることで生まれる粗大欠陥の因子は取り除かれ、比較的均質な構造を得ることが可能である。しかしながら、湿式成形法における不均一構造はスラリー中の粒度分布や粗大粒子、凝集体などによって発生し、これは焼結工程における異方性焼結の原因になり、これまで数多くの研究がなされている[1-5]。この異方性焼結は成形体中の粒子配向についても調査は行われている[6, 7]。しかし、未だその一因と成りえると考えられるが、理解されていないことが多い。

本章では、石膏型を用いたスリップキャスト法で成形した成形体中に発生する意図しない粒子配向構造に注目した。偏光顕微鏡を用いたスリップキャスト成形体の内部構造観察では、成形体内には周囲と異なる配向を示す領域が存在することが明らかになっており[6, 7]、その構造は焼結体の微細構造にまで影響することが明らかになっている[6]。この異なる粒子配向を示す領域では焼結に伴って収縮挙動が異なり、異なる粒子配向間の境界ではき裂状の欠陥や粗大欠陥が発生する可能性があると考えられる。本研究では、石膏型を用いたスリップキャスト法によって作製した成形体の内部構造を焼結体に至るまで連続的に観察して粒子配向に由来する異方性収縮と粗大欠陥形成との関連性を明らかにすることを目的とした。

## 6.2 実験操作

### 6.2.1 スラリーの調製と評価

市販の高純度  $\alpha$ -アルミナ粒子を使用して、固体含有量 40 vol% のアルミナスラリーを調製した。原料粉末として使用した市販の高純度アルミナ粉末 (TM-DAR, 大明化学工業 (株) 製) の性状を Table 6-1 に示す。分散媒となる蒸留水においてカルボン酸アンモニウム (セルナ D-305, 中京油脂) を原料粉末に対して 1.2 wt% 加えて十分に攪拌した。その後、アルミナ粉末を加えて 250 ml のポリスチレンポットで 24 h ボールミル混合を行った。解砕メディアには直径 2 mm のジルコニアボールを用いた。ボールミル混合後のスラリーを目開き 10  $\mu\text{m}$  のナイロンメッシュを通過させて、解砕メディアや凝集体および不純物から分離させた。

得られたスラリーの粘度測定をレオメーター (Anton Paar 製, Physica MCR301) を使用して測定した。スラリー中のアルミナ粒子の分散性を粘度曲線より判断した。

### 6.2.2 成形体の作製と評価

得られたスラリーを石膏型 ( $60 \times 60 \times 7 \text{ mm}^3$ ) に鋳込んで成形を行った。鋳込んだ後、スラリー中のアルミナ粒子が鋳型に着肉したのを確認してから成形体を石膏型から取り出して大気中でおおよそ 1 週間乾燥させた。成形体中の分散剤を取り除くため、そして取り扱い易くするために焼結を行った。熱処理条件は最高温度 800  $^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、保持時間 1 h で行った。成形体の内部構造観察には、浸液透光法を用いた偏光顕微鏡 (NICON Opt pol) および電界放射型走査電子顕微鏡を用いた。偏光顕微鏡で使用したサンプルの薄片化は第 4 章 4.2.2 節で記した方法と同様の手順で作製した。

Table 5-1 characteristics of alumina particles.

Crystal system	$\alpha$
Purity / %	$\geq 99.99$
Specific surface area / $\text{m}^2/\text{g}$	14.5
Primary particle size / $\mu\text{m}$	0.1
Bulk density / $\text{g}/\text{cm}^3$	0.9
Tap density / $\text{g}/\text{cm}^3$	1.0
Green density / $\text{g}/\text{cm}^3$	2.3
Sintered density / $\text{g}/\text{cm}^3$	3.96

### 6.2.3 焼結と焼結に伴う内部構造変化の評価

前節で作製した脱脂体の焼結を行った。焼結は最高温度 1350 °Cまで 3 °C/min で昇温した。焼結したサンプルの密度をアルキメデス法によって測定した。焼結に伴う収縮率の測定には、熱機械分析装置 (TMA : DIL 402 Expedit, NETZSCH) を使用した。

焼結途中の内部構造評価には、マイクロ X 線 CT, FESEM 及び TMA を用いて各焼結温度での内部構造観察を行った。サンプルの観察は焼結温度 1350 °C及び 1350 °C保持時間 4 h である。マイクロ X 線 CT による観察は同一サンプルを用いて、同一箇所を観察した。FESEM によるサンプル内部の高倍率観察では、偏光顕微鏡によって明らかになった粒子配向が異なる領域の境界を観察した。TMA によるサンプル内の線収縮率測定では、上記にも記した粒子配向の異なる各領域を切り出し、各領域の焼結に伴う収縮率測定を行った。その際、サンプルが薄いものは、Figure 6-1 に示すように平面出しを行った焼結体に挟み込み熱収縮率測定を行った。その後、式(6-1)によって収縮量を算出した後、式(6-2)によってサンプルの収縮率を算出した。

$$(dL/L_0) \times D_{total} = \text{収縮量 } [\mu\text{m}] \cdots (6-1)$$



$$\frac{\text{収縮量}}{D_{\text{thin sample}}} \times 100 = \text{サンプルの収縮率 [\%]} \cdots (6-2)$$

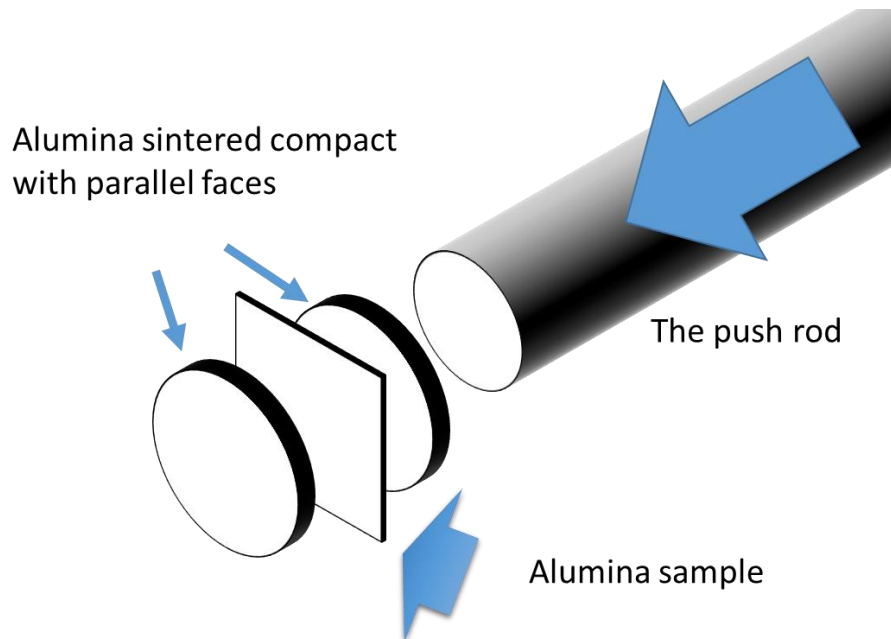


Figure 6-1 TMA measuring method for thin samples.

### 6.3 実験結果と考察

#### 6.3.1 成形体の内部構造観察

Figure 6-2 に作製した成形体の内部構造の浸液透光法を用いた偏光顕微鏡観察結果を示す．観察写真は，複数枚の写真をつなぎ合わせたものを示す．観察箇所は，底部より約 15 mm 上部で観察方向を矢印で表す．成形体の内部では，鋳型壁面近傍と成形体の中央部に周囲と異なる偏光を示す構造が帯状に存在している様子が観察できた．この結果は，先行研究と一致しており[6, 7]，鋳型近傍

の配向構造は、スラリー中の溶媒が鋳型へ吸水されて着肉する際、粒子の長軸が鋳型に対して平行に配向したことが原因であると考えられている。また、この結果より、本章で作製したセラミックスも一般的な構造であることが確認できた。

Figure 6-3 に FESEM を用いて Fig. 6-2 で観察できた偏光像を示す各構造の微構造観察結果を示す。粗大な凝集体は確認できず、均質な構造であることが明らかになった。Figure 6-4 に粒子形状より形状異方性による粒子配向の検出を行った結果を示す。原料アルミナ粒子のアスペクト比は 1.57 であり、短軸方向の配向率の角度依存性を示す。その結果、鋳型壁面近傍では短軸が壁面に垂直方向に向く傾向にあることがわかるが、磁場配向体などと比較しても曖昧な結果となった。この原因として、原料粉末のアスペクト比が低かったためだと考えられる。しかしながら、偏光顕微鏡観察による観察では、偏光を示す構造の確かな境界面が観察できており、粒子配向の傾向としては異なっていることを示している。

### 6.3.2 焼結に伴う収縮挙動の評価

Figure 6-5 に成形体内の異なる粒子配向を示す領域の線収縮率を示す。鋳型壁面近傍の領域は、壁面と中央部の間の領域に比べて収縮速度が遅く、最終的な収缩量も約半分になっている。

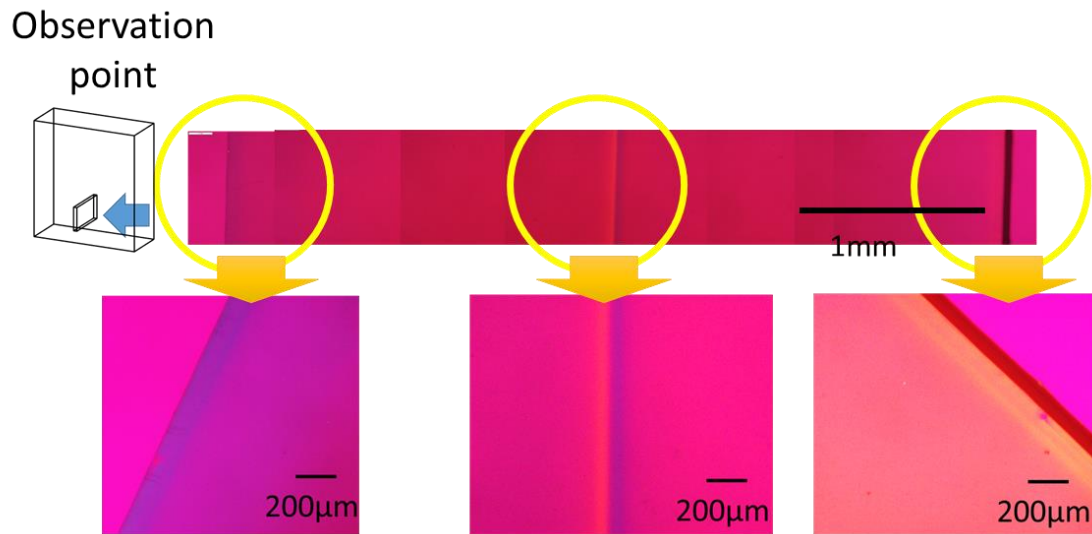


Figure 6-2 Internal structure observation of powder compact by polarization microscope.

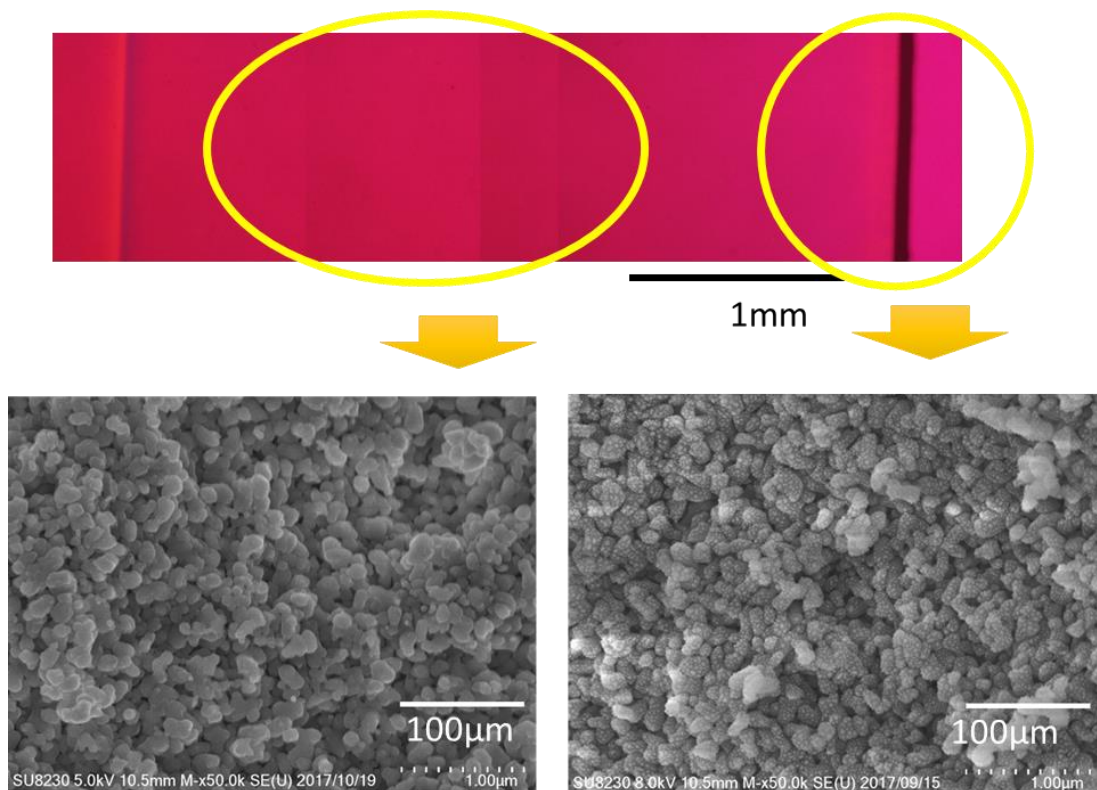


Figure 6-3 Microstructure observation of structural structure showing each polarization observed in Fig. 6-2.

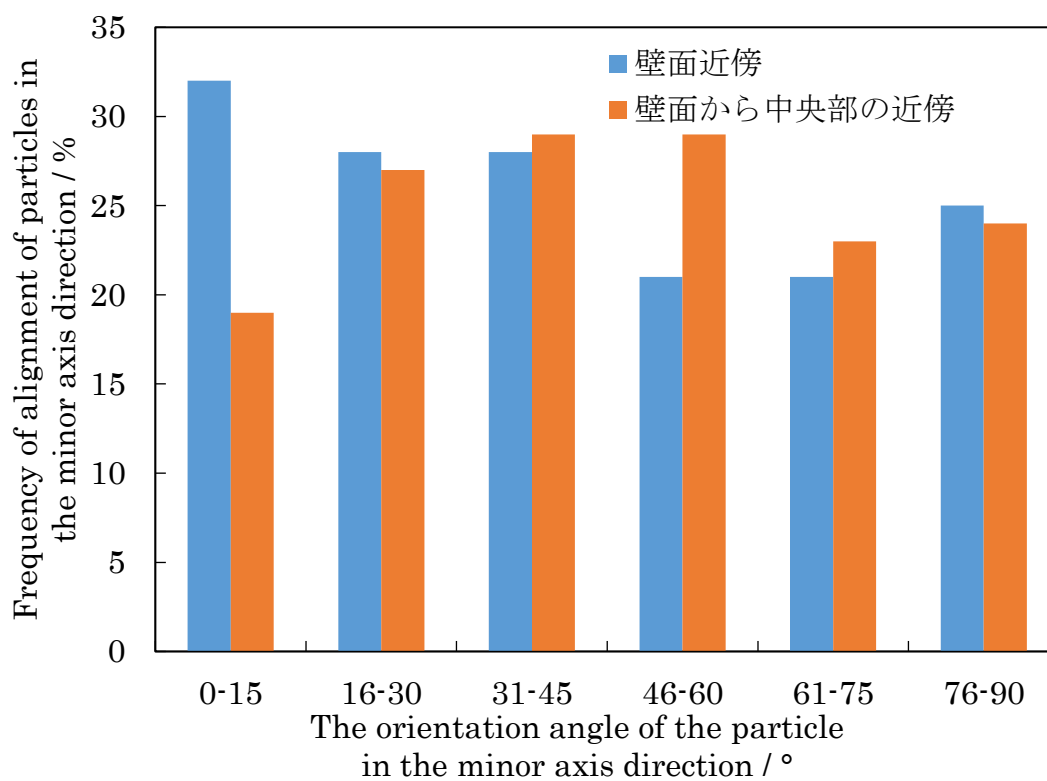


Figure 6-4 Frequency distribution of orientation derived from particle shape anisotropy.

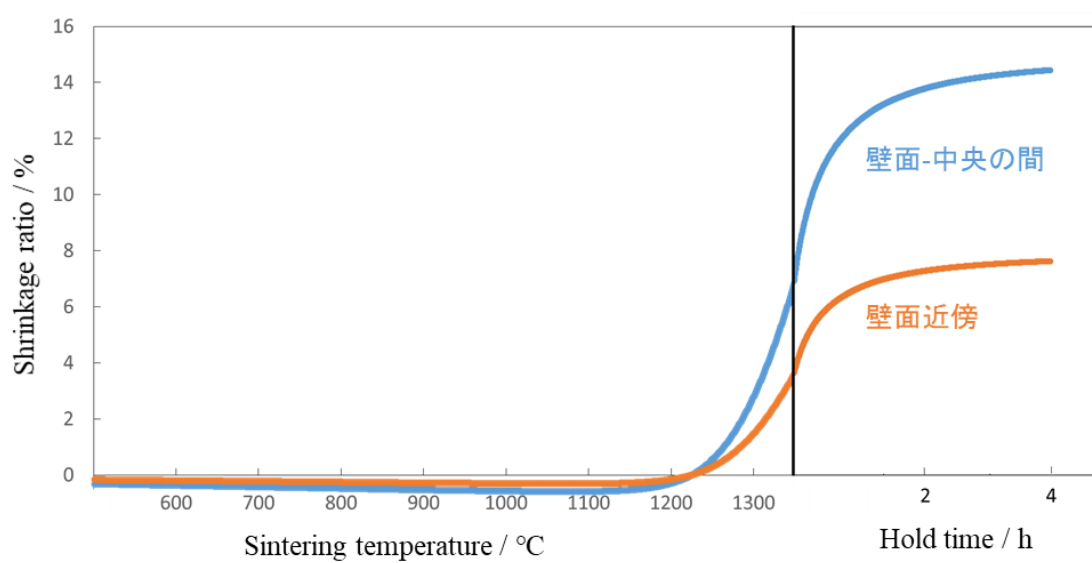


Figure 6-5 A sintering contraction curve of the structure showing each polarized light.

### 6.3.3 FESEM を用いた焼結に伴う内部構造変化の評価

Figure 6-6, 6-7, 6-8 に各焼結温度で熱処理した焼結体内部の研磨面の高倍率観察を行った。観察に用いたサンプルは、Fig. 6-5 で示した収縮曲線より、収縮が開始し始めた 1300 °C (Fig. 6-6)、焼結収縮が顕著に起こる 1350 °C(Fig. 6-7)、そして最終焼結体の 1350 °C, 4 時間保持(Fig. 6-8)で熱処理した 3 種類を用いた。Fig. 6-6 では、鋳型壁面付近と比べて内部の構造がより焼結が進行している様子が観察できた。Fig. 6-7 では、鋳型壁面近傍に疎な構造が帯状に存在している様子が確認でき、緻密化している内部との境界線が観察できた。Fig. 6-8 でも、Fig. 6-7 と同様に鋳型壁面近傍はサンプル内部の構造より疎な構造であることが観察でき、顆粒壁面に平行方向に進展したき裂状の粗大欠陥が存在している。各焼結温度の鋳型壁面近傍とサンプル内部の構造の違いと Fig. 6-5 で示す焼結収縮曲線の結果からわかるように、鋳型壁面の構造と内部の構造との間には緻密化速度に差があることがわかる。サンプルの内部が先行して収縮することで、2 つの領域の境界面に断層のような欠陥が発生したことが考えられる。

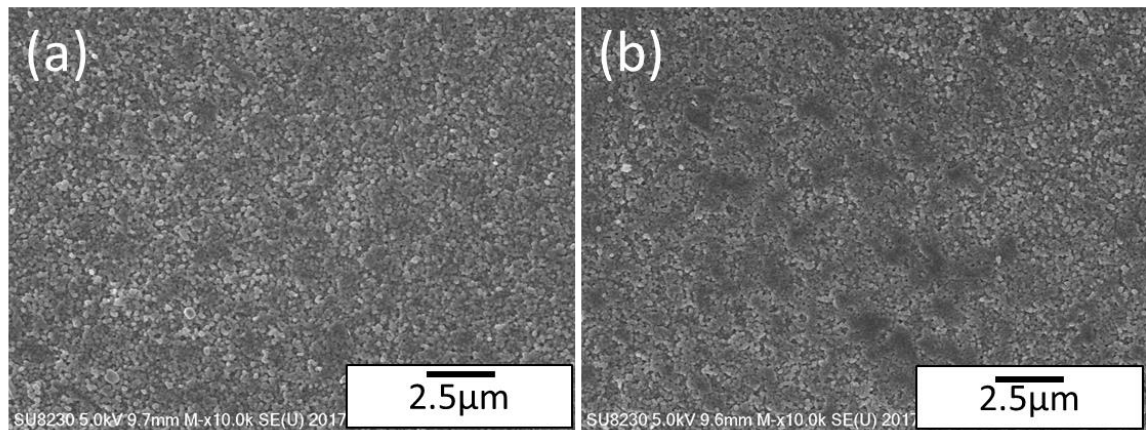


Figure 6-6 Internal structure observation of samples heat treated at 1300 °C using sintering temperature using FESEM. (a) Outside and (b) inside of sample.

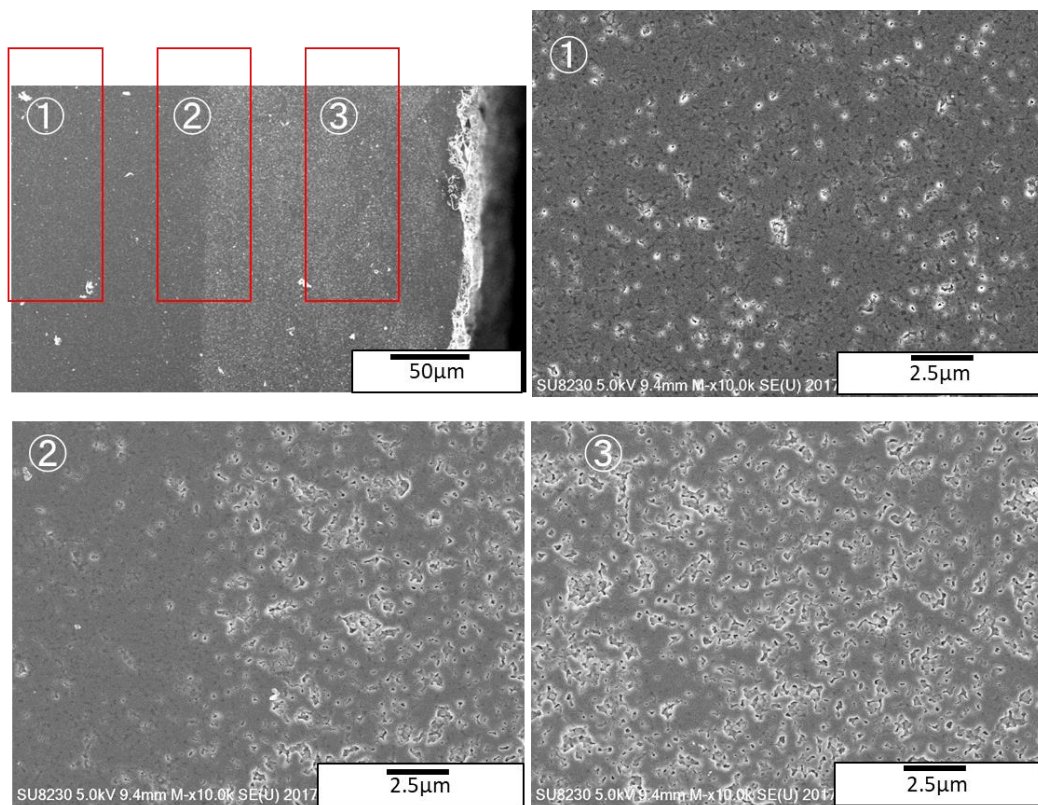


Figure 6-7 Internal structure observation of samples heat treated at 1350 °C using sintering temperature using FESEM.



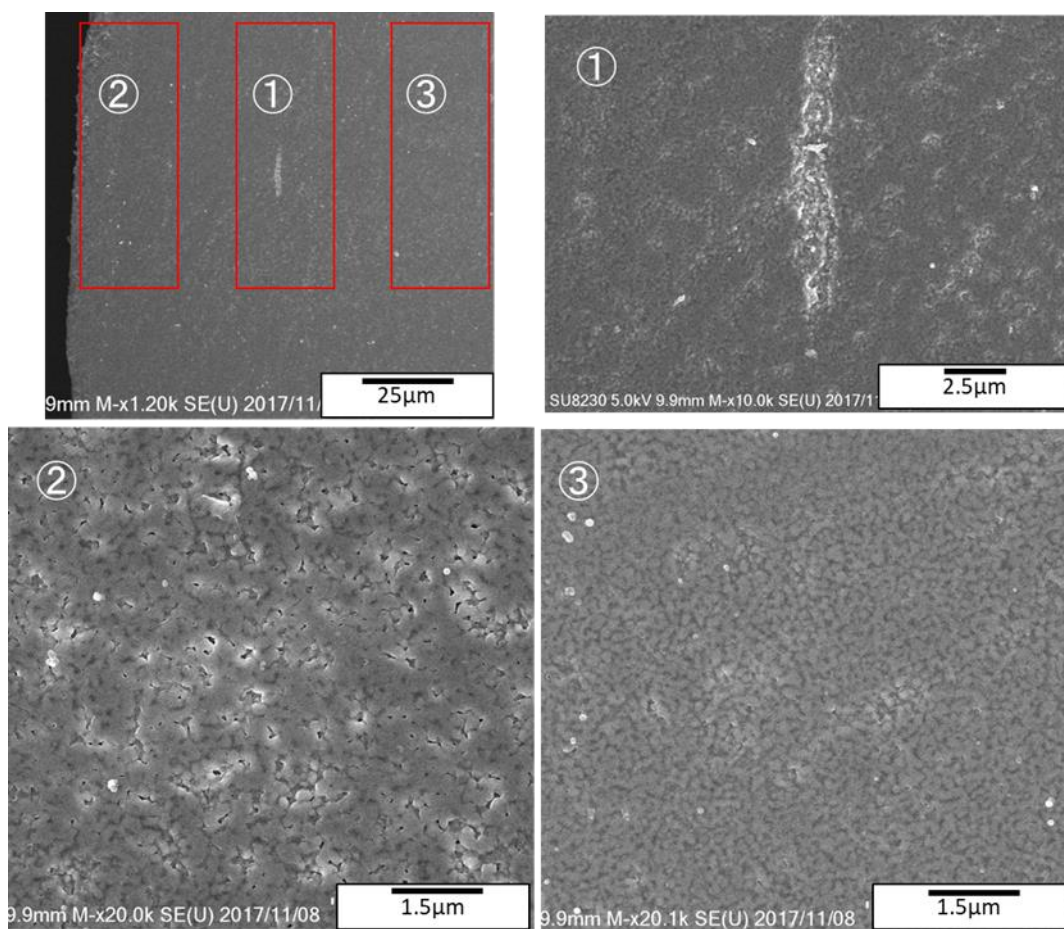


Figure 6-8 Internal structure observation of samples heat treated at 1350 °C for 4 h using sintering temperature using FESEM.

#### 6.4 結言

本章では、スリップキャスト法で作製されたセラミックスに存在する粗大欠陥の原因として、検討が少ない粒子配向の観点から粗大欠陥の発生メカニズムについて検討した。そのために、先行研究で観察されている鋳型壁面の偏光を示す構造を成形体から焼結体まで観察し、その構造変化を明らかにした。

成形体中の微細構造では、鋳型壁面近傍の粒子配向については形状異方性より算出した結果、粒子短軸は鋳型壁面に垂直方向に配向する傾向を読み取ることができたが、その傾向は非常に弱い。しかしながら、偏光顕微鏡観察では偏

光を示す構造にはっきりとした境界面が観察され、粒子配向の傾向が変化する場所があることが明らかとなった。

成形体の偏光顕微鏡で明らかとなった鋳型壁面近傍に存在する異なる粒子配向を示す帯状の領域を FESEM によって観察した。その結果、壁面近傍は内部に比べて疎な構造を示し、緻密化が異なる境界を観察することができた。この境界面は偏光顕微鏡で見られた境界面の場所とほぼ一致しており、その面を境に焼結による焼結速度に差が生じていることがわかる。また、TMA を使用して壁面近傍と内部の各領域の焼結収縮曲線の結果、壁面近傍は内部に比べて収縮量が少ないことが明らかとなった。この結果は、FESEM による微細構造観察との結果とも一致しており、壁面近傍と内部の構造の境界で観察でき、き裂上の欠陥は、それぞれの収縮率の違いによって発生したことが考えられる。

これまで問題としてきた鋳型壁面近傍に存在する領域は、鋳込み時に素早く着肉した領域と考えられ、鋳込んだスラリー中の溶媒が徐々に鋳型へ吸収されるとき溶媒の移動経路を提供している領域であると考えられる。そのため、成形体の内部構造では、鋳型壁面近傍の密度は内部に比べて局所的に低下しており、そのため焼結性が著しく低下したと考えられる。

先行研究では、鋳型の吸水速度の上昇に伴い粒子配向度が増加することが明らかになっている[7]。そこで、この問題を解決するためには、この問題を解決するためには、石膏鋳型の吸水速度を低下させ成形体内の密度分布を抑える方法が提案される。



## 第 6 章 参考文献

- [1] W. H. Rhodes, *ibid.*, 64, 1, 19-22 (1981).
  
- [2] F. W. Dynys and J. W. Halloran, *ibid.*, 67, 9, 596-601 (1983).
  
- [3] F. F. Lange and M. Metcalf, *ibid.*, 66, 6, 398-406 (1983).
  
- [4] T. Ueyama, H. Wada, and N. Keneko, *ibid.*, 71, 2, C-74-C-77 (1988).
  
- [5] R. T. Tremper and R. S. Gordon, Ceramic Processing Before Firing, Wiley, New York, 153-176 (1979).
  
- [6] S. Tanaka, A. Makiya, S. Watanabe, Z. Kato, N. Uchida and K. Uematsu, *Journal of the Ceramics Society of Japan*, 112, 5, 276-279 (2004).
  
- [7] S. Tanaka, S. Watanabe, Z. Kato, K. Yokota, Y. Kondo and K. Uematsu, *Journal of the Ceramics Society of Japan*, 112, 12, 641-645 (2004).

## 第7章 結論

セラミックスの特性は、物質固有の特性だけでなく焼結体の微構造に大きく影響される。高性能で高信頼性のセラミックス製品を製造するためには、性能と信頼性を低下させる原因となる粗大欠陥の発生と発達機構を理解し抑制する必要がある。本論文では、この粗大欠陥の発生と発達を解明するために、セラミックスの成形体から焼結体までの内部構造をマイクロ X 線 CT を用いて 3 次元的に追跡観察した。

まず、成形体と多孔質アルミナセラミックスの観察を行った。マイクロ X 線 CT による観察では、成形体のアルミナ粒子は分解能以下のため観察はできないが、粗密は判定することができた。また、多孔質セラミックスでは造孔材由来の十  $\mu\text{m}$  以上の大きさの球状気孔を 3 次元的に観察することができた。また、分解能よりも数倍大きな気孔は観察することが可能であった。コントラストの弱い成形体では、新たに X 線吸収率の高い造影剤としてヨウ化カリウム水溶液を含浸させることで疎な領域を可視化することに成功した。これより、マイクロ X 線 CT はセラミックスの内部構造を 3 次元的に観察することが可能で、非破壊であることから熱処理前後の構造を比較することのできる強力なツールであることがわかった。

次に、アルミナ顆粒を用いて作製した成形体の初期から中期段階の焼結にもなう粗大欠陥の形成過程をマイクロ X 線 CT で同一箇所を追跡観察した。相対密度が 60 % から 90 % まででも欠陥は成長することが明らかとなった。焼結が進み緻密化が進むとともに、5  $\mu\text{m}$  以上の粗大欠陥の数が多くなり、そのサイズも増加した。ここで、すべての粗大欠陥が発達していないこともわかった。SEM による微構造の追跡観察の結果、焼結体内では均一な収縮が起きておらず、緻密化の進み方にばらつきがみられた。顆粒充填構造とその焼結の不均一な焼結

収縮に由来すると考えられる。

成形体および焼結体では原料顆粒の性質に由来して顆粒界面に粗大欠陥がみられる。例えば、表面に偏析した結合剤の熱分解に由来する疎な構造が 3 次元的に広がる構造がみられる。変形した顆粒間の隙間は焼結の進行とともに顆粒界面に沿った形状へ発達すると考えられている。そこで、結合剤を含む顆粒とそうでない顆粒を用いて成形体を作製し、焼結にともなう粗大欠陥評価をマイクロ X 線 CT を用いて行った。偏析層が熱分解と焼結により粗大欠陥化する様子が初めて明らかになり、この結果は強度の結果とも一致した。偏析層を持たない顆粒では、十数  $\mu\text{m}$  の粗大欠陥は一様に分布するが、極端に成長することはみられなかった。これは均一な成形体構造が粗大欠陥形成を抑止し、焼結体の機械的強度を向上させることを示している。

初期焼結と中期焼結における粗大欠陥の発達を解析するために、一定の温度での焼結実験を行い、焼結に伴う粗大欠陥の変化をマイクロ X 線 CT で追跡観察した。初期焼結では、一次粒子間の距離がわずかに収縮すると同時に、成形時からある少し大きめの欠陥が成長を始めていた。大きな気孔が近くに存在するときは、これらが合体して一つの気孔になる様子も観察された。焼結は粒子が接触している箇所から開始し、粒子間の距離は収縮する。比較的大きな気孔の周辺の粒子は、粒子間の収縮により接触している粒子の方向に移動する。その結果、粒子の充填性の高いところは密度が上がり、変わりに大きな気孔はより大きく成長する。中期焼結では、焼結時間が長くなると粗大欠陥は周囲の緻密化と粒成長と同時に発達し、長さだけでなく幅も広がることが観察された。線状の気孔は断続的に並ぶ気孔へ変化していた。緻密化とともに粒界や三重点にある気孔は粒界を通して系外に排出されるが、それらの一部は近くに存在する比較的大きな気孔へ吸収されると考えられる。

この他、鋳込み成形体における粗大欠陥の発生について検討を行った。鋳込み成形では、成形体の多孔質型に近い箇所の焼結密度が小さくなることが観察された。これは成形時の急速な着肉層の形成が、成形体の密度を下げ、焼結の遅滞を生じさせたためだと考えられる。成形体の粗密な分布が焼結の進行の不均質を生じさせ、その界面でまれに粗大傷が発生することを示した。粗密差に由来する粗大欠陥が確認できた。

以上のように、セラミックス焼結時の同じ箇所の追跡観察は、従来の研究ではわからなかった粗大欠陥形成の履歴を明らかにできる。焼結体中の粗大欠陥は、成形体の一次粒子レベルでの充填密度のばらつき、および、顆粒レベルでの充填のばらつきに依存して焼結の不均質な進行が引き起こす結果である。課題としては、一次粒子までの分解能が十分でないため、実際の機構解明に想像が入ることである。分解能の向上は喫緊の課題である。将来分解能が改善されれば、ミクロからマクロまでの観察を一つの顕微鏡で行うことができ、実際のセラミックスの焼結をより明快に示すことができると考えられる。

## 発表論文

Tsuyoshi HONDO, Zenji KATO and Satoshi TANAKA, “Enhancing the contrast of low-density packing regions in images of ceramic powder compacts using a contrast agent for micro-X-ray computed tomography”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 122 [7] 574-576 (2014) . . . 第2章

Tsuyoshi Hondo , Zenji Kato , Kouichi Yasuda , Fumihiro Wakai , Satoshi Tanaka, “Coarse pore evolution in dry-pressed alumina ceramics during sintering”, *Advanced Powder Technology*, 27, 1006–1012 (2016). . . . 第3章

Tsuyoshi Hondo, Kouichi Yasuda, Fumihiro Wakai, Satoshi Tanaka, ” Influence of binder layer of spray-dried granules on occurrence and evolution of coarse defects in alumina ceramics during sintering”, *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 1846-1852 (2018). . . . 第4章

## 国際会議発表一覧

**Tsuyoshi Hondo**, Zenji Kato, Takuma Takahashi, Junichi Tatami, Satoshi Tanaka, “Evaluation of internal structure of SI<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder compact by micro-focus X-ray computed tomography”, The 3<sup>rd</sup> International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN2014), Nagaoka, (2014)

**Tsuyoshi Hondo**, Zenji Kato, Satoshi Tanaka,” Continuous observation of large pores of alumina at middle stage of sintering by micro-focus X-ray computed tomography”, 39<sup>th</sup> International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, Florida (2015)

**Tsuyoshi Hondo**, Zenji Kato, Satoshi Tanaka, “Observation of pore-coarsening by sintering in alumina ceramics prepared from granules with or without binder”, The 4<sup>th</sup> International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN2014), Nagaoka, (2015)

**Tsuyoshi Hondo**, Zenji Kato, Satoshi Tanaka, “Effect of Granule Packing Structure on Pore Growth during Sintering”, Materials Science & Technology, Columbus, (2015)

**Tsuyoshi Hondo**, Zenji Kato, Satoshi Tanaka, Fumihiro Wakai, Koichi Yasuda,” Pores formation in alumina ceramics prepared by dry-pressing method”, International Symposium on the Science of Engineering Ceramics (EnCera2016), Niigata (2016)

**Tsuyoshi Hondo**, Koichi Yasuda, Fumihiro Wakai, Satoshi Tanaka,” Influence of

granules characteristics on structural change during sintering”, The 18<sup>th</sup> International Symposium on Eco-materials Processing and Design (ISED2017), Okinawa (2017)

#### 国内学会発表一覧

本堂剛, 加藤善二, 田中諭,”マイクロ X 線 CT によるセラミックス中の粗大欠陥形成の解明”セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 (2013)

本堂剛, 加藤善二, 田中諭,”マイクロ X 線 CT によるセラミックス成形体の気孔形成過程の観察”, セラミックス基礎討論会 (2014)

本堂剛, 加藤善二, 田中諭, 安田公一” マイクロX線CTを使用したアルミナの焼結に伴う粗大気孔の成長過程の観察” , 日本セラミックス協会年会 (2014)

本堂剛, 加藤善二, 田中諭,X 線 CT を使用した焼結の進行に伴う構造変化の観察”, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2014)

本堂剛, 加藤善二, 田中諭, “X 線 CT を使用したアルミナの焼結に伴う気孔発達過程の観察 “, 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 (2014)

本堂剛, 加藤善二, 田中諭,”三次元観察に基づくバインダを含む顆粒から作製したセラミックス中の粗大欠陥生成過程の評価”, 日本セラミックス協会年会 (2015)

本堂剛，加藤善二，田中諭，”X 線 CT を用いたアルミナ顆粒からなる脱脂体内に存在する欠陥の発達メカニズムの解明”，日本セラミックス協会年会 (2015)

本堂剛，加藤善二，田中諭，” 欠陥の発生・発達過程に及ぼす顆粒充填構造の影響” ，日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2015)

本堂剛，加藤善二，若井史博，安田公一，田中諭，”顆粒プレス成形体の不均質な焼結進行と粗大欠陥の発生”，日本セラミックス協会年会 (2016)

本堂剛，加藤善二，安田公一，若井史博，田中諭，” 焼結時の粗大欠陥発達に及ぼす顆粒の性質の影響” ，日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2016)

本堂剛，加藤善二，若井史博，安田公一，田中諭，” アルミナ焼結時の顆粒性状に由来する粗大欠陥発達と強度への影響”，日本セラミックス協会年会 (2017)

本堂剛，安田公一，若井史博，田中諭，”成形方法に由来する不均一構造が緻密化挙動に与える影響”，日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2017)



## 謝辞

本研究は、長岡技術科学大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 セラミックス構造設計研究室にて行われたものである。研究を遂行するにあたって終始懇切な御指導，御鞭撻を贈りました長岡技術科学大学 物質材料工学専攻 田中諭准教授に謹んで御礼申し上げます。

本論文審査にあたって，適切なる御助言を贈りました長岡技術科学大学 原子力システム安全工学専攻 末松久幸教授，同大学 技術科学イノベーション専攻 中山忠親教授，同大学 機械創造工学専攻 南口誠教授，同大学 電気電子情報工学専攻 岡本智一郎准教授，東京工業大学 科学技術創成研究院 若井史博教授には，心から感謝申し上げます。

本研究に有益な御意見を贈りました東京工業大学 物質理工学院 安田公一准教授には，心から御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，長岡技術科学大学分析計測センターの装置使用の御指導，御鞭撻を贈りました長岡技術科学大学 物質材料工学専攻 斉藤信雄准教授に心から御礼申し上げます。

本研究室の元技術職員である加藤善二氏には，適切な御助言，御指導をいただき心から感謝申し上げます。

私の 5 年間の研究室生活の中で公私共に大変お世話になりました本研究室の皆様には心から感謝申し上げます。

最後に，大学生活において終始激励して支えていただいた両親に深く感謝致します。

平成 30 年 3 月

**本堂 剛**