

高信頼性材料実現を目指す粉体成形・焼結中の不均質構造の放射光X線トモグラフィー解析

Synchrotron X-ray Tomography Analysis of Heterogeneous Structures during Powder Compaction and Sintering for Highly Reliable Materials Design

Key-words : Sintering, Heterogeneity, Microstructure, Defect, 3D tomography

大熊 学

Gaku OKUMA^{*1,*2}

(*¹National Institute for Materials Science, *²Tokyo Institute of Technology)

1. はじめに

材料科学は、プロセス-微細構造-特性の結びつきを理解することに主眼が置かれている。3次元構造の特性評価はプロセスと特性間の紐づけを明らかにする上で重要な役割を果たす。粉体プロセスと焼結を結びつけることで、機械、電気、光学、生物学、環境、およびエネルギー用の複雑で正味に近い形状のセラミック部材およびデバイスを柔軟に製造できる¹⁾。焼結した材料はマクロスケールでは一見均一で均質に見えるが、原子～粒子～マイクロ～メソのマルチスケールではすべての材料・部材に小さな欠陥と不均質な領域が不均一に分布している。部材の特性、信頼性、および寿命は、欠陥や不均質性の影響を受ける。それらの欠陥・不均質性は粉体プロセスによって生じ、焼結中に完全に除去することはできない²⁾。一方、優れた性能を達成するために、微構造の不均一性を調整することによって、マルチスケールの階層構造は設計・製造される。例えば、積層セラミックコンデンサ (MLCC) は、積層された誘電体層と極薄電極層を同時焼成することによって作られる³⁾。共焼結プロセスは、ろ過/分離用の膜、および固体酸化燃料電池 (SOFC) の電極層の製造においても重要な役割を果たす。不連続⁴⁾または連続強化材^{5),6)}のような不均一性のマトリックスへの組み込みによって、セラミック複合材料の靱性強化が得られる。焼結中の微構造の進展は、不均一な領域における収縮速度の違いから生じる内部応力 (速度差

焼結)、または基板と強化材からの拘束 (拘束焼結)⁷⁾の影響を受ける。このような内部応力が存在するため、不均質で凝集体構造をもつ成形体内部の微視的な欠陥や気孔を常圧焼結で完全に除去することは難しい。

粉体プロセスの開発は、乾式プロセスと湿式プロセスによる不均一性と欠陥の制御に焦点が当てられてきた^{8)~10)}。積層造形や3D印刷も重要で、それらは素材を積み重ねて複雑形状の部材を製造するプロセスである。また、外場制御焼結、フラッシュ焼結、超高速高温焼結やコールド焼結等の最新の技術では焼結中の微構造の進展を制御することができるようになった。製品の信頼性を保証するためには、微視的な不均一性と微構造の均一性を調べる必要がある。

X線CT^{11),12)}は粒子スケールにおける3次元的な微構造の進展を非破壊評価するのに強力な手法である。X線CTを用いることで、焼結中の粒子の詳細な形態、例えば、ネック半径、配意数、粒子の運動・回転や異方性を明らかにできる。また粒子スケールでの観察では、例えばトポロジー変化、オイラー標数や曲率マップといった気孔形状の進展を記述するための新しい概念が提唱された。中期焼結において観察される気孔形状は不規則で不均質な気孔チャネルのネットワークが粒子間の隙間に繋がった構造として表される。現実の気孔構造はCoble¹³⁾が提唱した三重線に沿った円柱状の周期的なネットワークとはかなり異なり非常に複雑である。気孔チャネルの断面は、チャネルを囲む粒子の数に等しい辺の数を持つ多角形を表している。初期焼結における粒子間の接触数が増加するにつれて、さまざまな形状と寸法の気孔チャネルが形成される。気孔ネットワークの形状は、中間焼結では気孔チャネルの連続的な裂断によって描写できる。多孔質構造の形態変化は、閉気孔数から気孔ネットワークの穴の数を差し引いたオイラー標数を用いて特徴づけることができる¹⁴⁾。閉気孔が終期焼結で消失すると、粒成長によって平均粒径は初期粒子径の数倍になる¹⁵⁾。

多孔質材料の微構造は粒子スケールでは不均一であるが、マクロスケールでの焼結の連続体理論では均一であると見なされる¹⁶⁾。代表体積要素 (RVE) は、連続体理論の基本的な概念である。RVEは、マイクロスケールで十分な情報を含むほど大きく微構造を代表するが、巨視的な物体よりはるかに小さい不均質材料の体積である¹⁷⁾。RVEの概念では、粒子スケールでの不均一性を、相対密度、平均粒径、収縮率、内部応力といった巨視的な量と関連付けられる。このスケールの分離は、マイクロメソ-マクロ原理¹⁸⁾として知られている。RVE寸法は、対象の特微量に関連付けられ、例えば、X線CTによって粒子スケールで観測

される局所的な相対密度のゆらぎから推定できる¹⁹⁾。

平均粒径よりもはるかに大きな欠陥や粗大気孔はセラミックスの破壊に寄与する。そこで機械的強度や製品の信頼性を保証するために、粉体プロセスや焼結中にこれらの欠陥がどのように変化するかを理解する必要がある。例えば、乾式プレスは成形体を得る一般的なプロセスである。粉末成形体は、微細原料粉末中の凝集体により不均一である²⁰⁾。金型充填時の流動性を良くするために、噴霧乾燥により細かい粒子から大きな顆粒が作られる。顆粒から形成された成形体は、顆粒のスケールで階層構造を持つ。顆粒と型壁の間の摩擦相互作用によって、成形体中に圧力勾配が生じる。焼結された材料には、機械的信頼性を低下させる大きな欠陥や気孔が含まれている。X線CTは、セラミックス焼結体内部の顆粒圧縮中の形態変化²¹⁾、大きな気孔²²⁾、凝集体構造²³⁾、亀裂状欠陥²⁴⁾といったメソスケールで不均一な3次元微構造を視覚化する際に有用である。例えば、金属とセラミックスの積層造形によって製造される典型的な欠陥を検出するために用いられてきた。また、共焼結から作られるMLCCとSOFCの品質を保証するためのプロセス中の不均一な微構造の不安定性を理解するためにも使用されてきた。

最近、広視野で低解像度のマイクロCTと、狭視野で高解像度である位相差高エネルギーX線ナノCTからなるマルチスケールX線CTが大型放射光施設SPring-8の竹内ら²⁵⁾によって開発された。このマルチスケールCTシステムは、亀裂開口変位(COD)が非常に小さい亀裂状欠陥の観察に適している。試料全体の欠陥分布をマイクロCTで調べることにより、内部欠陥の位置を知る。ナノCTによる非破壊観察では特定の欠陥の形状を観察できる。

本解説記事の目的は、セラミックスの不均一な微細構造、欠陥、および微小破壊を視覚化するための事例を紹介する。

2. 常圧焼結における不均質な気孔分布

2.1 微細原料粉末中の凝集体²³⁾

サブミクロンやナノ原料粉末の焼結は、小型化電子デバイスの開発や光学・機械的部品の高信頼性化・高寿命化のために関心が高まっている。超微細原料粉末は常圧焼結や二段階焼結によって微細結晶粒径の緻密な材料を作製するために用いられている。完全に緻密化した透光性セラミックスは熱間等方圧加圧(HIP)、ホットプレス(HP)や放電プラズマ焼結(SPS)といった加圧焼結によって製造される。しかし、サブミクロンやナノ原料粉末を用いると、超微粒子間のVan der Waals力や静電相互作用によって、凝集体(Aggregates、

Agglomerates)が形成されやすいという問題がある。成形体内の凝集体は焼結中の緻密化や粒成長に影響を与える。粉体成形時の不均質性が不均一な焼結収縮や局所的な内部応力を発生させ、それゆえ微視的な欠陥が形成される可能性がある。凝集体の緻密化速度が周囲のマトリックスと異なる際に、欠陥は凝集体とマトリックスの境界に沿って形成される。気孔寸法分布は二峰性で、小さな粒子内の気孔と大きな凝集体内の気孔がある。小さな気孔は非常に多く、大きな気孔は少ない。常圧焼結による粗大気孔の除去は困難である。これは熱力学的駆動力により大きな気孔は収縮しにくいということ、また速度差焼結により内部応力が発生してしまうためである。したがって、成形体内の粒子充填の不均質性の特性評価と制御は焼結によって所望の微細構造を得るために重要である。放射光X線CTを用いれば、不均質な気孔分布が粉体成形時から焼結中にどのように進展していくかを調査することができる。本項ではアルミナサブミクロン粉末(大明化学TM-DAR)の常圧焼結後の内部構造の観察を行った。図1に終期焼結(常圧焼結1300℃2時間保持、相対密度98.9%)における不均質な気孔分布の放射光X線CT像を示す。2次元単層断面図(a)では、X線吸収係数の違いから試料内部の密度差を明瞭に表現できる。大きなドメインは暗い領域に囲まれたさまざまな寸法形状の多数の小さなドメインに囲まれている。CT像のグレースケールは気孔の数密度と相関がある。図(b)には3次元気孔分布を示す(奥行き5μm)。大きなドメイン内の気孔率は0.1%程度で、ごくわず

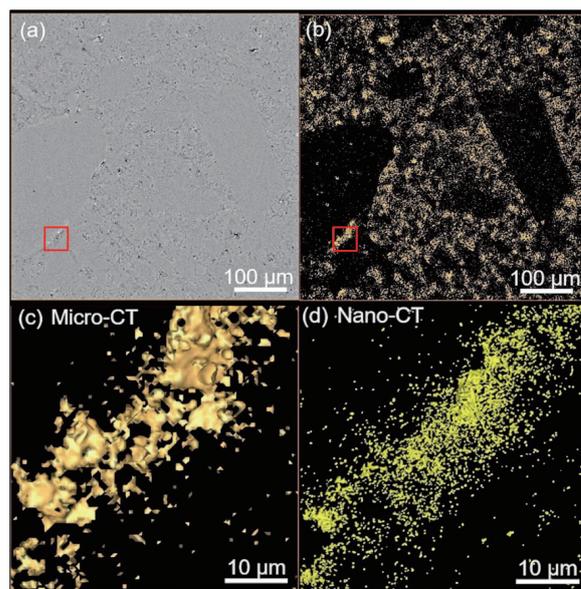


図1 終期焼結におけるアルミナのX-ray CT像。
(a)2次元単層断面図、(b)3次元気孔分布(奥行き5μm)、
(c)(b)内赤枠の拡大図、(d)(c)のナノCT像²³⁾

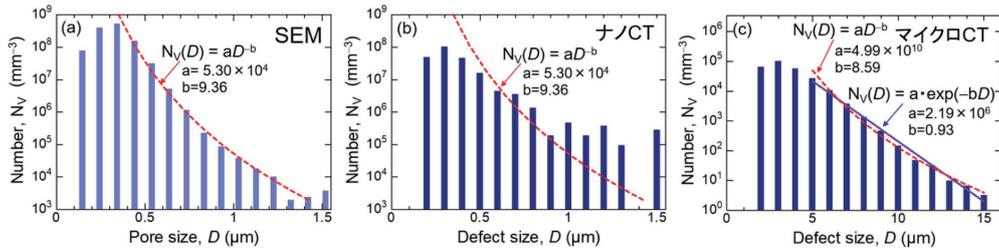


図2 気孔寸法分布. (a)SEM, (b)ナノCT, (c)マイクロCT²³⁾

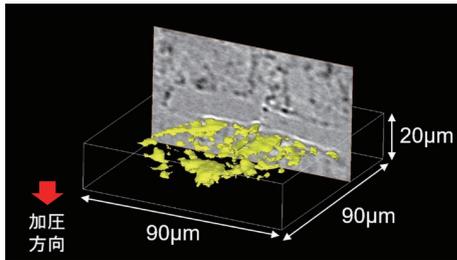


図3 マイクロCTで観察された最大欠陥²³⁾

かに小さな気孔が見られる。一方、ドメインの外側では小さな欠陥が多数分布している。このように、マイクロCTはSEM像では識別できない気孔の不均一な分布を広い領域で検知するのに強力な手法である。図(c)、(d)に図(b)の赤枠部分の拡大図のマイクロCT、ナノCT像をそれぞれ示す。図(c)と(d)を比較すると、マイクロCTで観察される欠陥は誇張されており、マイクロCTは個々の気孔の正確な形状を表すものではないことがわかる。それでも常圧焼結によって大きな凝集体の内部には、ほぼ完全に緻密化した無欠陥の構造を得ることができた。

図2に気孔および欠陥寸法分布を示す。SEM(図(a))から計測した気孔数と気孔径の関係は、赤色の点線で示すように逆冪乗則で近似ができた。ナノCT(図(b))でも、0.4~0.9 μmの範囲で、SEMから観察された気孔寸法分布の逆冪乗則の結果とよく一致した。ただし、1 μmを超える欠陥数は、SEMで観察される気孔数よりも多く見積もられた。これはナノCTの分解能がSEMよりは低いためである。図(c)にマイクロCTから観察される欠陥寸法分布の結果を示す。欠陥寸法分布は逆冪乗則(赤線)と指数(青線)で近似できた。マイクロCTで検出される最大欠陥寸法は15 μmであり、最大気孔寸法(1.5 μm)の10倍であった。これは、マイクロCTで観察される欠陥が実際には欠陥ではなく、微細な気孔の集合体のためである。このように、SEMと放射光X線CTを組み合わせることにより、気孔の空間分布・寸法分布を得ることができた。

図3には、マイクロCTで観察された最大欠陥を示す。細長い長方形の凝集体の境界に沿った亀裂状の欠

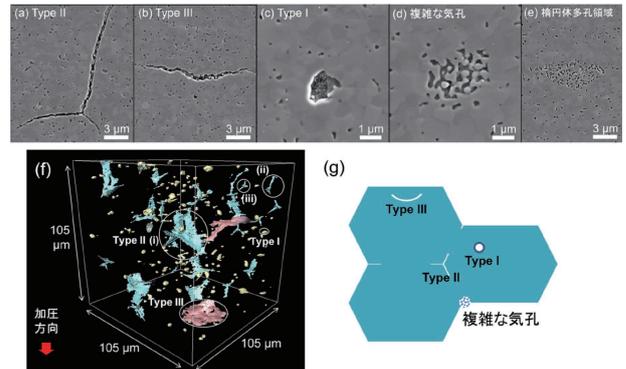


図4 アルミナ顆粒の常圧焼結後の欠陥構造。(a)-(e)SEM像, (f)3次元像, (g)模式図^{24),26)}

陥に見える。実際には、亀裂状欠陥ではないかもしれないが、微細な気孔の亀裂のような分布が、破壊を引き起こす可能性がある。こうした欠陥は、凝集体とその周囲の密度差由来の速度差焼結によって形成される。TM-DAR粉末に含まれる厚さ約10 μmほどの板状の凝集体は、容器の壁や機器の表面に微粉末が付着した板状の凝集体と考えられる。

2.2 顆粒由来の欠陥構造²⁴⁾

図4にマイクロCTで観察したアルミナ顆粒(大明化学DS31)焼結体(相対密度98%)内部の欠陥構造のSEM像(a)-(e)、3次元像(f)と模式図(g)を示す。図4(a)-(c)は、それぞれ、分岐亀裂状欠陥(Type II)、半円形亀裂状欠陥(Type III)、球状欠陥(Type I)である。これらの欠陥はマイクロCT像(f)でも見られる。球状欠陥(Type I)は不規則に分布している。分岐亀裂状欠陥(Type II)と半円形亀裂状欠陥(Type III)は、それぞれ顆粒間の境界と顆粒内の中空構造から形成された。これらのうち、Type IIとType IIIは破壊強度を支配する欠陥であり、亀裂開口変位は0.6 μm以下である。一方、SEM像(c)で観られる球状欠陥はとても小さいので破壊強度に影響を与えない。加えて、小さな局所的な多孔領域:複雑な気孔(d)と楕円体気孔領域(e)が観られた。これらの多孔領域は相互に繋がった気孔構造または小さな気孔の凝集体である。複雑な気孔(d)は原料粉末に含まれる凝集体また

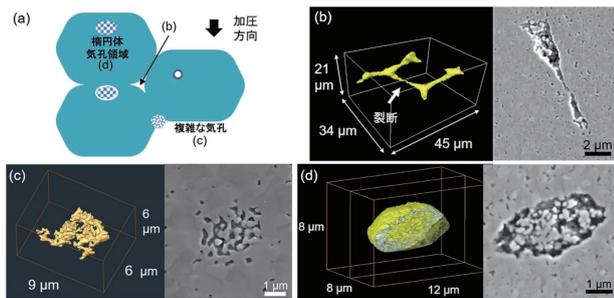


図5 (a)低加圧 30 MPa 負荷後の顆粒の充填構造の模式図、SPS30 MPa 後の(b)ロッド状欠陥のマイクロCTとSEM像、SPS50 MPa 後の(c)複雑な気孔と(d)楕円体多孔領域のナノCTとSEM像²⁶⁾。

は顆粒の4重点の多孔領域から生成したものであると考えられる。楕円体の多孔領域(e)は楕円体形状の大きく複雑な気孔である。マイクロCTは分解能が高くないので、これらの複雑な気孔や多孔領域はすべて球状欠陥として検出されるが、実際にType Iのような欠陥はそれほど多くない。これらType I-III欠陥および複雑な気孔の起源は模式図(g)にまとめた。

3. 加圧焼結中の欠陥構造の消失過程の観察²⁶⁾

理論的にも、小さな空隙や欠陥は収縮するが、成形段階で形成された粗大欠陥を常圧焼結で除去することは困難である。一方、ホットプレス(HP)や放電プラズマ焼結(SPS)等の加圧焼結では、比較的低温で緻密な微細組織を有する高強度・高信頼性セラミック部材が製造でき、また、内部欠陥の除去により透明セラミックスの製造も可能となる。ただし、加圧焼結では高圧力が必要で、比較的小型の単純形状部材しか製造できないという問題がある。そこで、加圧焼結では大型部材製造のために、より低い圧力でも欠陥除去ができるような3次元マルチスケールでの欠陥消失過程の解明が求められる。本項では2.2で使用したアルミナ顆粒(大明化学DS31)を用いて、通電加圧焼結(SPS)中にどのように気孔と欠陥の形状が変化・消失していくかを観察する。常圧焼結前の顆粒充填の際に冷間等方圧加圧(CIP)を~200 MPa行うことにより、顆粒は完全に潰れて変形する(図4(g))のに対し、SPS前はカーボン型に粉末を充填し低荷重で一軸加圧をするため、顆粒充填構造は模式図5(a)のようになる。顆粒の三重線に沿った三角形状の隙間が残る。SPS30 MPa後、常圧焼結後に見られたような亀裂状欠陥(Type II, Type III)は完全に消失したが、代わりに放射光CTではロッド状の欠陥が観られた(図5(b))。なお、SEMで観察したロッド状欠陥の断面像は円形ではなく三角形状である。これらのロッド状欠陥はSPS50 MPaでは裂断し、消滅した。ただし、SPS50 MPaに

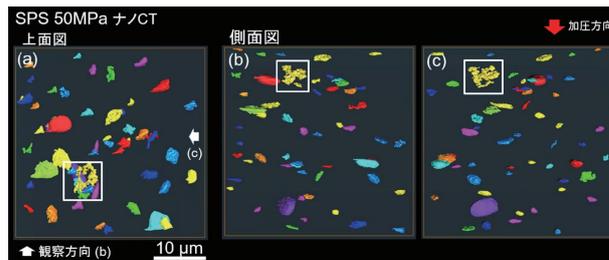


図6 SPS50 MPa 後の欠陥のナノCT像。(a)上面図、(b)、(c)側面図((a)中の矢印は観察方向)²⁶⁾

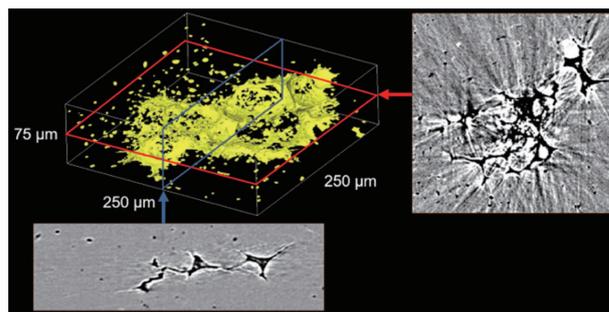


図7 SPS50 MPa 後に見られた超粗大欠陥²⁶⁾

においてもマイクロCTでは球状欠陥として検出される複雑な欠陥や楕円体の多孔領域は残留した。これらの形状はナノCTで、詳細な3次元構造を観察することができた(図5(c), (d))。一部の楕円体の多孔領域は周囲との隙間によって囲まれていた(図5(d))。図6にSPS50 MPa後の欠陥の空間分布のナノCT像を示す。楕円状の多孔領域は加圧方向に対して垂直な面内にある。楕円体多孔領域は圧縮された顆粒の窪みから形成される(図5(a))。他に、それらは原料粉末中に含まれる凝集体から形成された可能性もある。そのような多孔領域はSPS中の緻密化の間、異方的に変形する。複雑な気孔の繋がった気孔構造は図6中の白い四角内でも見られる。複雑な気孔や楕円多孔領域はSPS50 MPa後も残留してしまっていたが、それらはとても小さいので破壊に寄与する欠陥になるとは考えにくい。

破壊強度を予測するには、試料の全体積中の最大欠陥を検出する必要があり、マイクロCTは強力な手法となる。SPS50 MPa後において100 μmを超える超粗大欠陥が見つかった(図7)。粗大欠陥の単層断面図では、50 MPa負荷加圧後でも形が残る顆粒間の相互に繋がった隙間が観察された。このような欠陥は極めて希少で、SPS30 MPa後の試料内では見つからなかった。こうした欠陥は負荷加圧の小さい場合における、初期の緩い充填において形成されることが考えられる。Cottrinoら²¹⁾はこうした緩い充填構造においては、顆粒寸法の数倍以上の大きな隙間が形成されることを

報告している。したがって、中圧力におけるSPSの際には、初期に見られる大きな隙間は潰れて平たくなるが、大きな欠陥として残ってしまうと考えられる。実際、このような大きな欠陥をSPSにおいて完全に除去するには100 MPa以上の一軸加圧が必要であるとされている。

4. おわりに

放射光X線CTを用いることで、アルミナサブミクロン粉末(TM-DAR)および顆粒の常圧焼結中に、残留気孔の不均一な分布が粉末成形体の初期構造からどのように変化するかを調査した。サブミクロン粉末成形体は、さまざまなタイプのドメイン(凝集体)で構成され、それらの間の境界には低密度領域が存在した。初期の充填構造では、均一なバルク粉末の塊が容易に壊れて、小さな不規則な形状の凝集体が形成された。焼結後の残留気孔の分布は不均一であった。大きな凝集体はほぼ完全に緻密化していたが、凝集体の境界に沿って微細な気孔を含む多孔領域が形成された。気孔寸法分布は、最大直径2 μm の逆冪乗則で表すことができた。

微細原料粉末成形体中の凝集体の密度差焼結によって微細な気孔は消失せず残留した。マイクロCTで観察された最大欠陥は、板状の凝集体の界面に沿って形成された亀裂のような欠陥であった。顆粒を用いた場合も顆粒の隙間や内部の窪みを起源とする大きな亀裂状の欠陥が、常圧焼結後も消えずに残留した。常圧焼結では、成形段階で形成された粗大欠陥を除去することが困難であるため、加圧焼結の一種である放電プラズマ焼結(SPS)中に、気孔と欠陥の形状がどのように変化していくかを調査した。SPS30 MPa後、常圧焼結後に見られたような亀裂状欠陥は完全に消失したが、代わりに放射光CTではロッド状の欠陥が観られた。これらのロッド状欠陥はSPS50 MPaでは裂断し、消滅した。

SPS50 MPa後も複雑な欠陥や楕円体の多孔領域は残留した。ただし、これらはとても小さいので破壊に寄与する欠陥ではない。一方で、非常に稀に、100 μm を超える超粗大欠陥が検出された。これらは、初期の顆粒の充填時の大きな隙間から形成されたものであり、完全にSPSでこれらの欠陥を除去するためには、100 MPa以上の一軸加圧が必要とされている。

謝辞 本研究は、JASRI一般課題(課題番号2019A1306, 2020A0521, 2021B1243)および、JSPS科研費(課題番号19K15289, 22K14494)の支援を受けて行われた。研究実施に当たっては、東工大若井史博名誉教授(現NIMS特別研究員)、NIMS長田俊郎博士、長岡技科大田中諭教授、SPRING-8竹内晃久博士、その他関係各位からご協力をいただいた。

文献

- 1) R. K. Bordia, S.-J. L. Kang and E. A. Olevsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **100**, 2314-2352 (2017).
- 2) A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 127-137 (1982).
- 3) H. Kishi, Y. Mizuno and H. Chazono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 1-15 (2003).
- 4) P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 255-269 (1991).
- 5) D. B. Marshall and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 225-231 (1985).
- 6) A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 187-206 (1990).
- 7) D. J. Green, O. Guillon and J. Rödel, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28**, 1451-1466 (2008).
- 8) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 3-15 (1989).
- 9) W. M. Sigmund, N. S. Bell and L. Bergström, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1557-1574 (2000).
- 10) A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hotzler and M. Nebelung, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 546-553 (2003).
- 11) H. Toda, X-ray CT -Hardware and Software Techniques, Springer (2021).
- 12) P. J. Withers, C. Bouman, S. Carmignato, V. Cnudde, D. Grimaldi, C. K. Hagen, E. Maire, M. Manley, A. du Plessis and S. R. Stock, *Nature Reviews Methods Primers*, 1-18 (2021).
- 13) R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **32**, 787-792 (1961).
- 14) G. Okuma, D. Kadowaki, T. Hondo, S. Tanaka and F. Wakai, *Sci. Rep.*, **7**, 11106 (2017).
- 15) J. Kanters, U. Eisele and J. Rödel, *Acta Mater.*, **48**, 1239-1246 (2000).
- 16) R. K. Bordia and G. W. Scherer, *Acta Metall. Mater.*, **36**, 2393-2397 (1988).
- 17) S. Bargmann, B. Klusemann, J. Markmann, J. E. Schnabel, K. Schneider, C. Soyarslan and J. Wilmers, *Prog. Mater. Sci.*, **96**, 322-384 (2018).
- 18) Z. Hashin, *J. Appl. Mech.*, **50**, 481-505 (1983).
- 19) G. Okuma, D. Kadowaki, Y. Shinoda, T. Akatsu, O. Guillon and F. Wakai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 421-425 (2016).
- 20) W. H. Rhodes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 19-22 (1981).
- 21) S. Cottrino, Y. Jorand, E. Maire and J. Adrien, *Mater. Char.*, **81**, 111-123 (2013).
- 22) T. Hondo, Z. Kato, K. Yasuda, F. Wakai and S. Tanaka, *Adv. Powder Technol.*, **27**, 1006-1012 (2016).
- 23) G. Okuma, T. Osada, H. Minagawa, Y. Arai, R. Inoue, H. Kakisawa, K. Shimoda, A. Takeuchi, M. Uesugi, S. Tanaka and F. Wakai, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **43**, 486-492 (2023).
- 24) G. Okuma, S. Watanabe, K. Shinobe, N. Nishiyama, A. Takeuchi, K. Uesugi, S. Tanaka and F. Wakai, *Sci. Rep.*, **9**, 11595 (2019).
- 25) A. Takeuchi, K. Uesugi, M. Uesugi, F. Yoshinaka and T. Nakamura, *Microsc. Microanal.*, **24**, 106-107 (2018).
- 26) G. Okuma, M. Endo, H. Minagawa, R. Inoue, H. Kakisawa, T. Kohata, T. Osada, T. Yamamoto, M. Azuma, A. Takeuchi, M. Uesugi, O. Guillon and F. Wakai, *Adv. Eng. Mater.*, **25**, 2201534 (2023).

筆者紹介



大熊 学 (おおくま かく)

2018年9月東京工業大学物質理工学院材料系材料コース早期修了。博士(工学)。東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所特任助教を経て、物質・材料研究機構、構造材料研究センター、セラミックス基複合材料グループ、主任研究員。

[連絡先] 〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1 国立研究開発法人物質・材料研究機構
E-mail: OKUMA.Gaku@nims.go.jp
URL: <https://www.nims.go.jp/research/group/ceramic-matrix-composites/>