



受賞記念講演：第49回技術進歩賞（2024年度）

高信頼性材料の実現を目指した焼結組織の放射光 X 線 CT マルチスケール解析

大熊 学*

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，〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.

Multiscale Synchrotron X-ray CT Analysis of Sintering Defects for Highly Reliable Materials

Gaku OKUMA*

Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan.

Received March 31, 2025; Revised April 17, 2025; Accepted April 19, 2025; J-STAGE Advance Published date: May 1, 2025

ABSTRACT

Synchrotron X-ray multiscale tomography is a 3D imaging technique that integrates microtomography and nanotomography, enabling high spatial resolution analysis across a broad field of view. This approach allows for tracking 3D microstructural changes at multiple length scales in processes such as powder compaction, sintering, and ceramic microfracture. The heterogeneity, complexity, diversity, and hierarchical nature of powder compacts give rise to various defect types that influence product quality, reliability, and lifespan. In spark plasma sintering, defect formation and elimination are influenced by applied external stress, while internal stresses generated during differential and constrained sintering also play a critical role. Furthermore, the intricate subsurface crack networks formed by Vickers indentation highlight how heterogeneous microstructures contribute to toughening mechanisms.

KEY WORDS

X-ray computed tomography, sintering, heterogeneity, microstructure

1 緒 言

材料科学では、プロセス・微細構造・特性の関係を理解することが重要な課題である。特に、3次元の構造評価は、プロセスと材料特性の関係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適切に組み合わせることで、機械、電気、光学、生物学、環境、エネルギー用途向けの複雑な形状を持つセラミック部材やデバイスを高い自由度で製造することが可能となる¹⁾。焼結された材料は、マクロスケールでは均質に見えるが、原子レベルから粒子、ミクロ、メソといった多様なスケールにおいて、微小な欠陥や不均質な領域が存在する。これらの欠陥や不均質性は、材料の特性、信頼性、さらには寿命に影響を与える。これらの要素は粉体プロセスに起因し、焼結中に完全に除去することは難しい²⁾。一方で、高い性能を発現させるためには、微細構造の不均質性を制御し、マルチスケールの階層構造を設計することが求められる。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で形成される³⁾。同様に、ろ過膜や固体酸化物燃料電池 (SOFC) の電極層の製造にも共焼結プロセスが重要な役割を果たす。セラミック複合材料の靱性向上には、不連続⁴⁾または連続強化材^{5,6)}の導入が効果的である。焼結中の微細構造の進展は、収縮速度の差による内部応力 (速度差焼結) や、基板や強化材の拘束による影響 (拘束焼結) を受ける。そのため、成形体内部に存在する微小な欠陥や気孔を常圧焼結によって完全に除去することは困難である。粉体プロセスの発展により、乾式プロセスや湿式プロセスを用いた不均質性や欠陥の制御が進んできた⁵⁻¹⁰⁾。また、積層造形や3Dプリンティング技術の発展により、素材を積み重ねることで複雑形状の部材を作製することも可能となっている。さらに、外場制御焼結、フラッシュ焼結、超高速昇温焼結、コールド焼結といった新しい技術により、焼結中の微細構造の進展を高度に制御できるようになった。材料の信頼性を保証するためには、微視的な不均質性や微細構造の均質性を詳細に評価することが不可欠である。

X線CT^{11,12)}は、粒子スケールにおける3次元微細構造の進展を非破壊で評価できる強力な手法である。この技術を活用

* Corresponding author, E-mail: OKUMA.Gaku@nims.go.jp

本論文はCC BY-NC-NDライセンスによって許諾されています。
ライセンスの内容を知りたい方は、
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja> でご確認ください。

することで、焼結中の粒子形態の詳細な変化を観察でき、ネック半径、配位数、粒子の運動・回転、異方性の解析が可能となる。また、粒子スケールでの観察により、気孔形状の変化を記述する新たな概念が提唱され¹³⁾、トポロジー変化やオイラー標数、曲率マップを用いた解析が進んでいる。中期焼結では、不規則かつ不均質な気孔チャンネルが粒子間の隙間に形成され、Coble¹⁴⁾が提唱した三重線に沿った円柱状の周期的ネットワークとは異なる複雑な構造を持つことが明らかになっている。気孔チャンネルの断面形状は、チャンネルを取り囲む粒子の数に対応する多角形として表現される。初期焼結における粒子間の接触数が増加するにつれて、様々な形状と寸法の気孔チャンネルが形成される。気孔ネットワークの形状は、中間焼結では気孔チャンネルの連続的な断裂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¹³⁾。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⁾。

多孔質材料の微細構造は粒子スケールでは不均質であるが、マクロスケールでは連続体として扱われる¹⁶⁾。この連続体理論における基本概念のひとつが代表体積要素 (RVE) である。RVEは、ミクロスケールの情報を十分に含みつつ、マクロスケールの物体に比べて十分に小さい不均質材料の体積として定義される¹⁷⁾。RVEの概念に基づき、粒子スケールの不均質性を相対密度、平均粒径、収縮率、内部応力といった巨視的なパラメータと関連付けることが可能となる。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、対象の特徴量に関連付けられ、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⁾。

セラミックスの破壊には、平均粒径よりもはるかに大きな欠陥や粗大気孔が関与するため、機械的強度や信頼性を保証

するには、粉体プロセスや焼結中の欠陥形成メカニズムを理解することが不可欠である。例えば、乾式プレス成形は一般的な成形プロセスであるが、粉末成形体は微細原料粉末の凝集体によって不均質になる^{20,21)}。そのため、噴霧乾燥を用いて流動性を向上させるための顆粒が作製され、これらが成形体の階層構造を形成する。焼結後の材料には、大きな欠陥や気孔が残存し、機械的信頼性の低下につながる。X線CT技術は、セラミック焼結体内部のメソスケール構造の可視化に活用されており、顆粒圧縮中の形態変化²²⁾、粗大気孔^{23,24)}、凝集体構造²⁵⁾、亀裂状欠陥²⁶⁾の観察に利用される。また、金属・セラミックスの積層造形により生じる典型的な欠陥の検出や、共焼結によるMLCC²⁷⁾およびSOFC²⁸⁾の微細構造評価にも用いられる。近年、放射光施設SPRING-8では、広視野・低解像度のマイクロCTと狭視野・高解像度の位相差ナノCTを組み合わせたマルチスケールX線CTシステムが開発された²⁹⁾(Fig. 1)。このシステムを利用することで、亀裂開口変位 (COD) が極めて小さい欠陥の観察が可能となり、マクロからナノスケールまでの欠陥分布を精密に評価できるようになった。本記事では、セラミックスの不均質な微細構造や欠陥、微小破壊の視覚化事例について紹介する。

2 常圧焼結における不均質な気孔分布と欠陥構造

2.1 微細原料粉末中の凝集体²⁵⁾

サブミクロンやナノスケールの原料粉末を用いた焼結技術は、小型電子デバイスの開発や光学・機械部品の高信頼性化・長寿命化を目的として注目されている。これらの超微細粉末は、常圧焼結や二段階焼結を利用することで、微細な結晶粒径を維持した高密度な材料を作製することが可能である。一方で、完全に緻密化された透光性セラミックスの製造には、熱間等方圧加圧 (HIP)、ホットプレス (HP)、放電プラズマ焼結 (SPS) といった加圧焼結法が主に用いられ

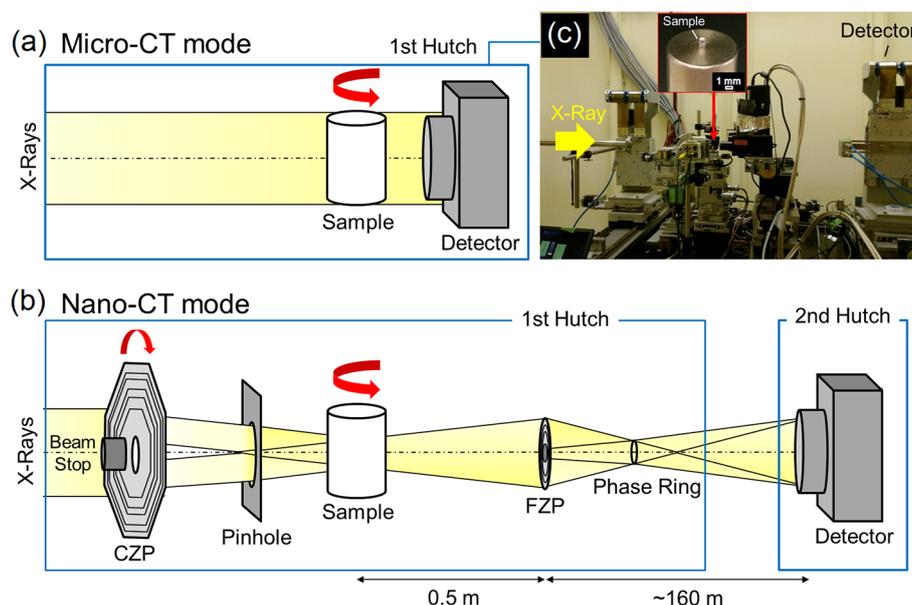


Fig. 1 Schematic image of multi-scale X-ray CT at SPRING-8 (BL20XU).²⁶⁾

る。しかしながら、サブミクロンやナノサイズの粉末は、Van der Waals力や静電相互作用の影響で凝集体 (Aggregates, Agglomerates) を形成しやすいという課題がある。これらの凝集体は焼結時の緻密化挙動や粒成長に影響を与え、粉体成形時の不均質性が局所的な内部応力を生じさせることにより、微視的な欠陥の発生につながる。特に、凝集体の緻密化速度が周囲のマトリックスと異なる場合、境界部分に欠陥が形成される可能性が高い。欠陥寸法の分布は二峰性を示し、小さな粒子間に存在する微小な気孔と、より大きな凝集体内部の欠陥が共存する。小さな気孔は数多く存在するのに対し、大きな欠陥の頻度は低い。常圧焼結では、大きな欠陥の除去が難しいことが知られている。これは、熱力学的な駆動力の影響で大きな欠陥が収縮しにくいこと、加えて緻密化速度の違いによる内部応力の発生が要因となる。そのため、成形体内の粒子充填の均質性を評価・制御することが、所望の微細構造を得る上で重要となる。放射光X線CTを活用すれば、粉体成形時から焼結中にかけての不均質な気孔分布の変化を詳細に調査できる。本研究では、サブミクロンサイズのアルミナ粉末 (大明化学 TM-DAR) を常圧焼結し、その後の内部構造を放射光X線CTで観察した。Fig. 2に、1300°C

で2時間保持した焼結体 (相対密度98.1%) の内部構造を示す。2D断面像 (Fig. 2 (a)) では、X線吸収係数の違いを利用して試料内部の密度差を明確に可視化している。特に、大きなドメインの周囲には、暗い領域に囲まれた多数の小さなドメインが分布しており (図中に破線で例示)、構造の不均質性が示唆される。CT像におけるグレースケール値は、X線の局所的な減衰量を反映しており、これは主に材料の密度に依存する。したがって、グレースケール値が低い領域は密度が低く、気孔の数密度が高いことを示している。グレースケール値が低い領域は、密度が低く、気孔の数密度が高いことを示している。Fig. 2 (b)では、3Dでの気孔分布 (奥行き5 μm) を示し、大きなドメイン内部の気孔率は約0.1%と極めて低く、小さな気孔がわずかに存在する。一方で、この大きなドメインの外側には微細な欠陥が多数分布している。このように、マイクロCTはSEMでは検出が難しい広範囲における欠陥の不均質分布を可視化するのに有効な手法である。

Fig. 3に、気孔および欠陥の寸法分布を示す。本研究では、「気孔」を粒界や粒内に存在する孤立した微小な空隙と定義する。一方で「欠陥」は、気孔を含むもののそれに限らず、凝集体境界や結晶粒の集積によって生じた連結した空隙や亀裂のような構造など、焼結体の連続性や均質性を損なう構造上の不連続部分を指す。SEM観察 (Fig. 3 (a)) では、気孔のサイズ分布は逆冪乗則に従う (赤色点線)。ナノCT観察 (Fig. 3 (b)) では、SEMの結果と0.4~0.9 μm の範囲で一致するが、1 μm を超える欠陥数はSEMより多く見積もられた。これは、ナノCTの分解能がSEMより低いためである。マイクロCT (Fig. 3 (c)) では、欠陥寸法分布が逆冪乗則 (赤色破線) および指数関数 (青色鎖線) で近似可能である。最大欠陥寸法は15 μm と、最大気孔寸法 (1.5 μm) の10倍である。これは、マイクロCTで検出された欠陥の多くが、実際には微細な気孔の集合体であることを示唆している。

Fig. 4に、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境界に沿った亀裂状の欠陥が確認される。実際には、亀裂とは異なる可能性もあるが、微細な気孔の集積が破壊を誘発する要因となり得る。こうした欠陥は、凝集体とその周囲の密度差に起因する速度差焼結によって形成される。TM-DAR粉末には、厚さ約10 μm の板状凝集体が含まれるが、これは、製造過程において粉末が容器壁や機器表面に付着した状態で形成されたものが混入したものであると考えられる。

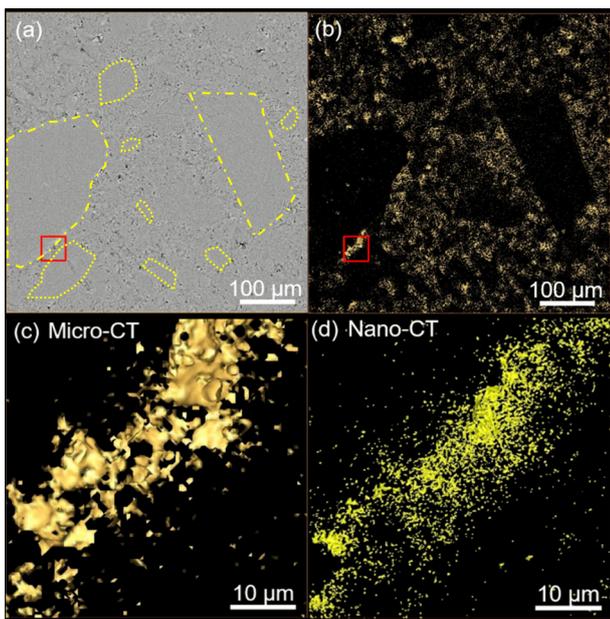


Fig. 2 X-ray CT images of alumina in the final stage of sintering. (a) 2D cross-sectional image, (b) 3D pore distribution (depth: 5 μm), (c) magnified view of the red-framed region in (b), (d) nano-CT image of (c).²⁵⁾

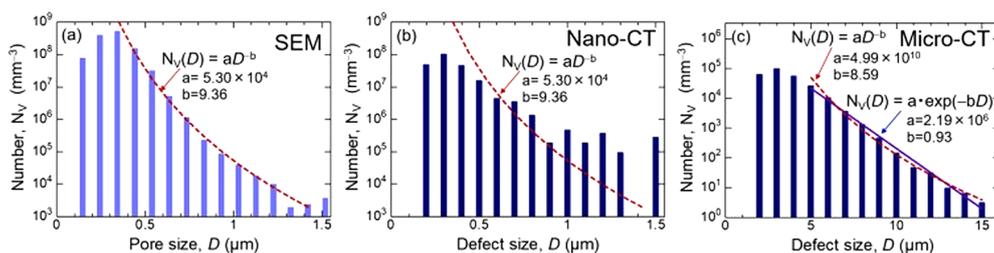


Fig. 3 Size distribution of pores and defects. (a) pore size observed by SEM, (b) defect size observed by nano-CT, (c) defect size observed by micro-CT.²⁵⁾

2.2 顆粒由来の欠陥構造²⁶⁾

Fig. 5 には、アルミナ顆粒（大明化学 DS31）を常圧焼結した試料（相対密度 98%）内部に観察された欠陥構造を示す。図は、SEM 像（Fig. 5 (a)–(e)）³⁰⁾、放射光 X 線マイクロ CT による 3D 像（Fig. 5 (f)）²⁶⁾、および各欠陥タイプや気孔の起源を概念的に示した模式図（Fig. 5 (g)）³⁰⁾ から構成される。Fig. 5 (a)–(c) には、異なるタイプの亀裂状欠陥が示されており、Type I（球状欠陥）は不規則に分布する一方、Type II（分岐亀裂状欠陥）および Type III（半円形亀裂状欠陥）は、それぞれ顆粒間の境界および顆粒内の中空構造に起因する。Type II および Type III は破壊強度に大きく影響し、亀裂開口変位は $0.6 \mu\text{m}$ 以下である。これに対し、Type I は小さいため、強度への影響は限定的である。Fig. 5 (d), (e) には、小規模な多孔領域や複雑な形状の気孔が観察されており、これらは原料粉末に含まれる凝集体や顆粒の充填状態に起因する可能性がある。マイクロ CT では、これらの構造を球状欠陥として一括して検出する傾向があるが、SEM 観察の結果から、実際にはそれほど多く存在しないことが示唆される。

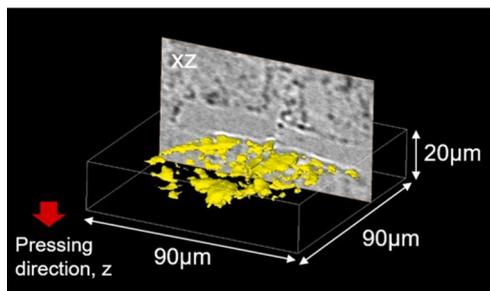


Fig. 4 Crack-like defect along the boundary of a plate-shaped agglomerate observed by micro-CT. The plate-shaped agglomerate is a long rectangular one in the cross-section.²⁵⁾

3 加圧焼結中の欠陥構造の消失過程の観察³⁰⁾

理論的には、小さな気孔や欠陥は収縮するものの、成形時に発生した大きな欠陥を常圧焼結で除去するのは困難である。一方、ホットプレス（HP）や放電プラズマ焼結（SPS）などの加圧焼結を用いると、比較的低温で緻密な微細組織を持つ高強度・高信頼性のセラミック部材を製造できるだけでなく、大きな気孔を含む内部欠陥を効果的に除去することにより、透明セラミックスの作製も可能となる。ただし、加圧焼結では高い圧力が求められるため、大型部材の製造には制約があり、単純な形状の小型部材しか作製できないという課題がある。そのため、より低い圧力で欠陥を除去できる手法を確立するために、加圧焼結における欠陥消失のメカニズムを3次元マルチスケールで解明することが重要となる。

本研究では、2.2 節で用いたアルミナ顆粒（大明化学 DS31）を試料とし、通電加圧焼結（SPS）中における気孔や欠陥の形態変化および消失過程を観察した。まず、常圧焼結前の顆粒充填時には、冷間等方圧加圧（CIP）を約 200 MPa 加えることで、顆粒が完全に圧縮され変形する（Fig. 5 (g)）。一方、SPS 前にはカーボン型に粉末を充填し、低荷重の一軸加圧を行うため、顆粒充填構造は模式図 Fig. 6 (a) のようになり、三重線に沿った三角形の隙間が残存する。SPS 30 MPa を適用した後、常圧焼結後に観察された亀裂状欠陥（Type II, Type III）は完全に消失したが、放射光 CT によってロッド状の欠陥が確認された（Fig. 6 (b)）。このロッド状欠陥の SEM 断面観察では、円形ではなく三角形を呈していた。さらに、SPS 50 MPa ではロッド状欠陥が破断し、消滅することが確認された。

しかし、SPS 50 MPa においても、マイクロ CT では球状欠陥や楕円体の多孔領域が検出された。これらの詳細な 3 次元構造はナノ CT を用いることで明らかにすることができた（Fig. 6 (c), (d)）。一部の楕円体多孔領域は、周囲との間に明確な隙間が存在していた（Fig. 6 (d)）。Fig. 7 には、SPS

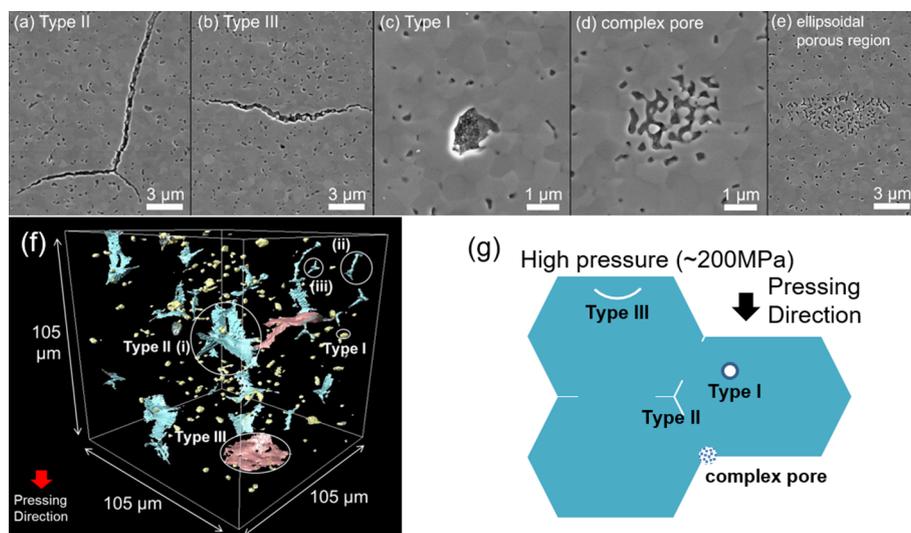


Fig. 5 Defect structure of alumina granules after CIP processing followed by pressureless sintering. (a)–(e) SEM images³⁰⁾, (f) Synchrotron X-ray Micro-CT image²⁶⁾, (g) Schematic diagram³⁰⁾.

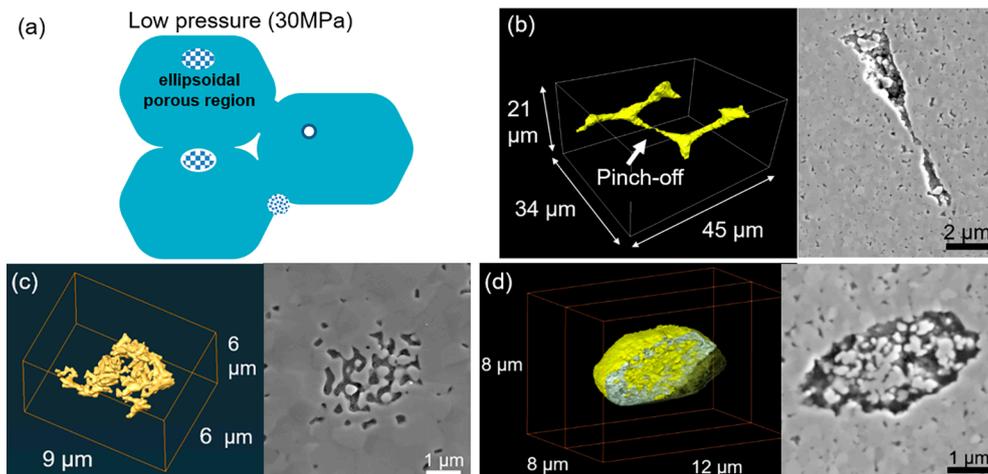


Fig. 6 (a) Schematic diagram of the granule packing structure after low-pressure loading at 30 MPa. (b) Micro-CT and SEM images of rod-shaped defects after SPS at 30 MPa. (c) Nano-CT and SEM images of complex pores after SPS at 50 MPa. (d) Nano-CT and SEM images of elliptical porous regions after SPS at 50 MPa³⁰⁾.

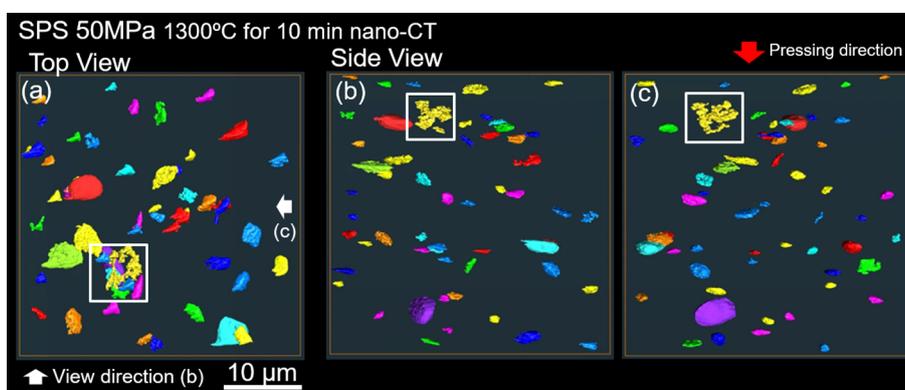


Fig. 7 Nano-CT image of small defects in SPS50MPa. (a) Top view. (b)(c) Side view from the view direction of white arrows in (a). The pressing direction is indicated by red arrows³⁰⁾.

50 MPa 後の欠陥の空間分布を示すナノ CT 像を示す。これらの楕円体多孔領域は、加圧方向に対して垂直な面内に形成されており、圧縮された顆粒の凹み部分に由来すると考えられる (Fig. 6 (a))。また、これらの多孔領域は顆粒に含まれる凝集体が起源である可能性もある。SPS 中の緻密化過程では、これらの多孔領域は異方的に変形することが確認される。さらに、Fig. 7 中の白枠内に示すように、複雑に連結した気孔構造も観察された。

SPS 50 MPa 後もこれらの複雑な気孔や楕円体多孔領域は一部残存したが、その寸法は極めて小さいため、破壊の主要な要因にはなりにくいと考えられる。破壊強度を評価するためには、試料の全体積内で最大の欠陥を特定することが重要であり、その点でマイクロ CT は有力な手法となる。SPS 50 MPa 後の試料では、100 μm を超える極めて大きな欠陥が確認された (Fig. 8)。この粗大欠陥の単層断面図では、50 MPa の加圧後も、顆粒間の連結した隙間が一部残存している様子が観察された。このような欠陥は極めて稀であり、SPS 30 MPa 後の試料では検出されなかった。これらの欠陥は、低圧での SPS において、初期の緩い充填によって形成されたと考えられる。

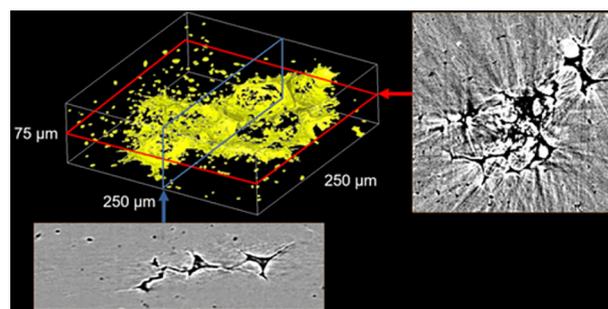


Fig. 8 Largest defect larger than 100 μm found in a cylindrical sample after SPS at 50 MPa. This defect was enclosed by some granules in the cross section. The pressing direction is vertical³⁰⁾.

Cottrino ら²²⁾の研究では、緩い充填状態では顆粒サイズの数倍に及ぶ大きな隙間が発生することが報告されている。SPS の中圧領域では、初期の大きな隙間が圧縮されて扁平化するが、それでもなお粗大な欠陥として残存する可能性があると考えられる。実際、SPS においてこのような大きな欠陥を完全に除去するためには、100 MPa 以上の一軸加圧が必要であるとされている。

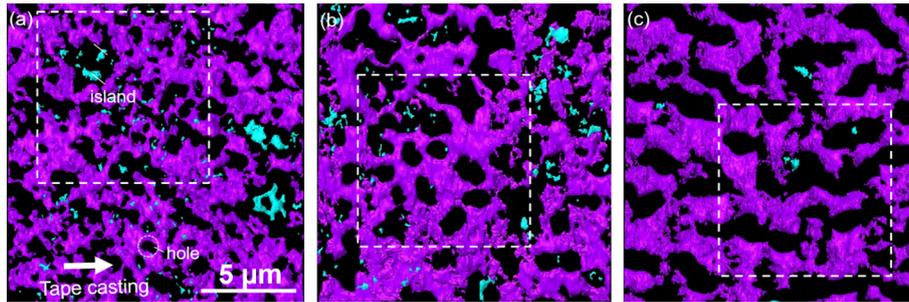


Fig. 9 Distribution of Ni metal in an electrode layer. Sintering temperatures; (a) 1000°C, (b) 1150°C, (c) 1250°C. The continuous electrode region is shown in magenta, while isolated regions (islands) are shown in cyan. The discontinuities are seen as black background²⁷⁾.

4 実用的な材料への放射光 X 線 CT の適用事例

4.1 積層セラミックコンデンサの電極形成プロセス観察²⁷⁾

積層セラミックコンデンサ (MLCC) は、電極層 (Ni) と誘電体 (BaTiO_3) が交互に積層された構造を有する。Fig. 9 には、ナノ CT で観察した Ni 電極上面の多孔構造を示す。Ni 電極は、細い連結部からなるネットワーク構造 (紫色) と、それとは分離した孤立した島状領域 (水色) から構成される。背景の黒色部分は、電極の不連続部に対応する。

X 線 CT で求めた不連続部面積の総面積に対する比率 (100%-被覆率) は、MLCC の積層方向に垂直な断面 SEM 像から得られた不連続性の値とよく一致した。不連続部に加え、孤立した島状領域の存在も、有効な交差電極面積の減少を引き起こし、理想的な平行電極板と比べて静電容量の低下をもたらす。Fig. 9 からは、焼結温度の上昇に伴い電極構造が粗大化する様子が確認される。電極構造の不均質性を定量化するため、以下の 3 種類の特性長さを定義した。(1) SEM 像から得られる不連続部の平均長さ、(2) 平均切片長さ、(3) 比表面積 (S_v) の逆数 $1/S_v$ である。焼結温度の上昇とともに、(1) および (2) の特性長さは増加し、不連続部の成長が構造の粗大化と関連していることが明らかになった。

電極の形状変化は、表面拡散や電極/誘電体界面に沿った拡散によって進行し、表面および界面の面積を減少させる方向に進む³¹⁾。この変化の駆動力は表面張力と曲率勾配である。細い棒状の連結部は、表面拡散によるレイリー不安定性の結果として分断される。一方で、内部応力や外力は積層構造の形状安定性に影響を与える。具体的には、内部応力により高ひずみエネルギーを有する構造が選択的に成長・収縮し、構造の再配列を引き起こすことで、弾性ひずみエネルギーの低減に寄与すると考えられる³²⁾。

MLCC の共焼結過程では電極層と誘電体層の収縮速度の違いにより内部応力が発生し、この応力勾配に沿って電極の薄い部分から厚い部分へと表面拡散が進行する。この現象は、表面粗さや不連続部の増加を引き起こす要因となる。ナノポーラス金属では、表面拡散に起因する粗大化によって比表面積が減少し、比表面積の逆数 $1/S_v$ は増加する³³⁾。しかし、MLCC 電極では、 $1/S_v$ の顕著な増加は観察されず、粗大化によって比表面積のみならず内部応力の寄与が大きいことが示唆された。電極層の厚みがマイクロメートルレベルからサブ

ミクロンスケールに縮小すると、不連続部の形成が顕著となる。これは、電極層中の Ni 粒子の初期充填構造の不均質性が存在し、層厚さ/粒子径比の低下とともに増大するためと考えられる。粒子スケールでの不均質構造を均質な連続体として取り扱うためには、対象とする領域のスケールが代表体積要素 (RVE) の大きさより十分に大きい必要がある。X 線 CT を用いた球粒子の充填構造解析では、RVE の大きさは粒子径の 11~17 倍程度¹⁹⁾ とされる。層厚みが RVE の大きさを下回ると、バラつきは著しく増加する。このバラつきこそが、不連続部形成の主要因であると考えられる。

4.2 ビッカースインデンテーション誘起のガラスセラミック表面下亀裂形態の観察³⁴⁾

X 線 CT を用いて、不均質な微細構造を持つガラスセラミックである結晶化ガラスのビッカースインデンテーションによる表面下の亀裂形態を詳細に調査した。結晶化ガラスは、ガラス中に結晶を析出させることで形成される複合材料であり、析出する結晶の種類やその形成される組織によって特性が決まる。その結果、通常のガラスでは得られない優れた性質を付与することが可能であり、特に耐熱性や機械的強度の向上が期待される。

Fig. 10 には、9.8 N の荷重による圧痕直下で観察された結晶化ガラス内部の亀裂構造を示す。マイクロ CT による観察 (Fig. 10 (a), (b)) では、複雑に分岐する亀裂系全体の構造が明らかになった。上面図 (a) では、圧子の押し込み面に平行な横方向のラテラルクラック (SL, IL, IL1, IL2) と、圧痕の対角線方向に沿った直線的なラジアルクラック (SR) が確認できる。また、(a) の矢印 b の方向から観察した側面図 (b) では、傾斜したラテラルクラック (IL1) が初めて確認された。さらに、表面付近の中央部には、マイクロクラック領域が存在することがわかった。Fig. 10 (c), (d) は、(a) の赤枠内の領域を、それぞれ矢印 (c), (d) の方向からナノ CT により観察したものである。結晶化ガラスのハウスカード構造³⁵⁾に由来する粗い表面が確認され、ラジアルクラックの湾曲した形状や、ラテラルクラックが亀裂偏向を伴いながらガラス母相および結晶相を貫通している様子が鮮明に捉えられた。表面直下に発生するメジアンクラック (M1~M5) は扁平な形状をしていた。このような亀裂の偏向は、亀裂の種類や破壊モード、局所的な応力場の影響を受けると考えられる。

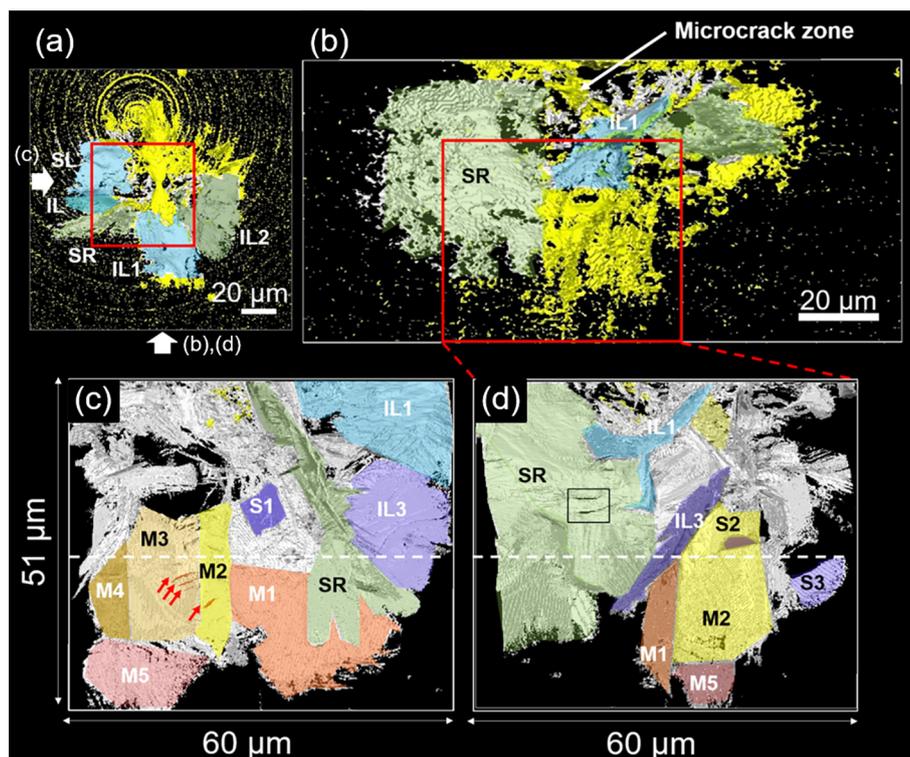


Fig. 10 Micro-CT and nano-CT observation of Vickers indentation cracks at 9.8 N load. (a) Top view and (b) side view of micro-CT image. (c) and (d) side view of a region-of-interest observed by nano-CT³⁴⁾.

Fig. 10 (c)では、リボン状の欠陥が並列する様子（赤矢印）が確認され、これもハウスカード構造によるものである。また、(c)、(d)に見られる長方形の亀裂（S1, S2, S3）は、板状晶とガラス母相の界面で発生した亀裂である。(d)の黒枠内では、ラジアルクラック内に平行に並ぶ細長い黒い窓が二つ確認され、これは亀裂表面に平行な板状晶が亀裂架橋により材料の靱性向上に寄与していることを示している。FuとEvans³⁶⁾は、不均質なガラスセラミックスの靱性向上の要因としてマイクロクラックの形成が提唱されている。しかし、ナノCTの観察では、メジアンクラック周辺に顕著なマイクロクラックは確認されなかった。したがって、結晶化ガラスの高い靱性は、マイクロクラック強化ではなく、亀裂の偏向や横曲がりによる影響で説明できると考えられる。

5 まとめ

放射光X線CTを活用し、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おける残留気孔の不均質な分布が、粉末成形体の初期構造からどのように変化するかを調べた。サブミクロン粉末成形体は、さまざまなタイプの凝集体（ドメイン）で構成され、それらの境界には低密度の領域が存在していた。初期の充填構造では、均質に充填されたバルク粉末の塊が容易に破壊され、小さな不規則な形状の凝集体が形成された。焼結後、残留気孔の分布は不均質であり、大きな凝集体はほぼ完全に緻密化していたが、凝集体の境界部分には微細な気孔を含む多孔質領域が残った。気孔寸法分布は、最大直径2 μmの範囲で逆べき乗則に従っていた。微

細原料粉末成形体の凝集体間における密度差による焼結が進んでも、微細な気孔は消失せず、残留した。マイクロCTで観察された最大の欠陥は、板状の凝集体の界面に沿って形成された亀裂状の欠陥であった。顆粒を用いた場合でも、顆粒間の隙間や内部の窪みが原因となる大きな亀裂状の欠陥が、常圧焼結後も残存した。常圧焼結では、成形段階で形成された粗大欠陥を取り除くことが難しいため、加圧焼結の一種である放電プラズマ焼結（SPS）中に、気孔や欠陥の形状がどのように変化するかをさらに調査した。SPS 30 MPa後、常圧焼結後に見られた亀裂状の欠陥は完全に消失したが、その代わりに放射光CTではロッド状の欠陥が観察された。これらのロッド状欠陥は、SPS 50 MPaで裂断し、消失したが、SPS 50 MPa後にも複雑な欠陥や楕円形の多孔質領域は残存していた。ただし、これらは非常に小さいため、破壊に寄与することはない。さらに、まれに100 μmを超える超粗大欠陥が検出され、これらは初期の顆粒充填時に形成された大きな隙間が原因であり、完全に除去するためには100 MPa以上の一軸加圧が必要であることが示唆された。

最後に、放射光X線マルチスケールCTの適用事例として、積層セラミックコンデンサー（MLCC）の電極構造解析、ならびに結晶化ガラスのピッカーズインデンテーションによる表面下亀裂の観察を紹介した。MLCCは、多層構造を持つ複合材料の一種であり、内部には応力が蓄積しやすい特徴がある。また、表面下の亀裂形態は通常の表面観察では把握できないため、放射光マルチスケールCTを活用した観察技術は、ガラスセラミックスやセラミックス、金属、複合材料な

ど、不均質な構造を有する強靱化材料の亀裂形態を体系的に分析する手段として有用である。今後は、本論文で示した手法をさらに発展させ、複合材料の信頼性解析へと応用し、超高信頼性セラミックスの創成に向けたプロセス・組織・特性予測システムの構築を目指す。

謝 辞

本研究は、JASRI 大学院生提案型課題（課題番号 2018A1633, 2019A1306, 2020A0521, 2021B1243, 2022A1115）、JSPS 科研費（課題番号 19K15289, 22K14494）、ホソカワ粉体工学振興財団研究助成、東京工業大学フロンティア材料研究所共同利用研究、NEDO プロジェクト（JPNP22005）の支援を受けて行われた。研究実施に当たっては、上杉健太郎博士、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, E. A. Olevsky: *J. Am. Ceram. Soc.*, **100** (2017) 2314-2352.
- 2) A. G. Evans: *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (1982) 127-137.
- 3) H. Kishi, Y. Mizuno, H. Chazono: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 1-15.
- 4) P. F. Becher: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 255-269.
- 5) D. B. Marshall, A. G. Evans: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1985) 225-231.
- 6) A. G. Evans: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 187-206.
- 7) D. J. Green, O. Guillon, J. Rödel: *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28** (2008) 1451-1466.
- 8) F. F. Lange: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 3-15.
- 9) W. M. Sigmund, N. S. Bell, L. Bergström: *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000) 1557-1574.
- 10) A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hotzler, M. Nebelung: *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** (2003) 546-553.
- 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, S. R. Stock: *Nature Reviews Methods Primers*, 1-18 (2021).
- 13) G. Okuma, D. Kadowaki, T. Hondo, S. Tanaka, F. Wakai: *Sci. Rep.*, **7** (2017) 11106.
- 14) R. L. Coble: *J. Appl. Phys.*, **32** (1961) 787-792.
- 15) J. Kanters, U. Eisele, J. Rödel: *Acta Mater.*, **48** (2000) 1239-1246.
- 16) R. K. Bordia, G. W. Scherer G. W.: *Acta Metall. Mater.*, **36** (1988) 2393-2397.
- 17) S. Bargmann, B. Klusemann, J. Markmann, J. E. Schnabel, K. Schneider, C. Soyarslan, J. Wilmers: *Prog. Mater. Sci.*, **96** (2018) 322-384.
- 18) Z. Hashin: *J. Appl. Mech.*, **50** (1983) 481-505.
- 19) G. Okuma, D. Kadowaki, Y. Shinoda, T. Akatsu, O. Guillon, F. Wakai: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124** (2016) 421-425.
- 20) W. H. Rhodes: *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (1981) 19-22.
- 21) M. Kitayama, J. A. Pask: *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996) 2003-2011.
- 22) S. Cottrino, Y. Jorand, E. Maire, J. Adrien: *Mater. Char.*, **81** (2013) 111-123.
- 23) T. Hondo, Z. Kato, K. Yasuda, F. Wakai, S. Tanaka: *Adv. Powder Technol.*, **27** (2016) 1006-1012.
- 24) S. Ozaki, K. Yamagata, C. Ito, T. Kohata, T. Osada: *J. Am. Ceram. Soc.*, **105** (2022) 2182-2195.
- 25) G. Okuma, T. Osada, H. Minagawa, Y. Arai, R. Inoue, H. Kakisawa, K. Shimoda, A. Takeuchi, M. Uesugi, S. Tanaka, F. Wakai: *J. Euro. Ceram. Soc.*, **43** (2023) 486-492.
- 26) G. Okuma, S. Watanabe, K. Shinobe, N. Nishiyama, A. Takeuchi, K. Uesugi, S. Tanaka, F. Wakai: *Sci. Rep.*, **9** (2019) 11595.
- 27) G. Okuma, N. Saito, K. Mizuno, Y. Iwazaki, H. Kishi, A. Takeuchi, M. Uesugi, K. Uesugi, F. Wakai: *Acta Mater.*, **206** (2021) 116605.
- 28) M. Kodama, A. Ohashi, H. Adachi, T. Miyuki, A. Takeuchi, M. Yasutake, K. Uesugi, T. Kaburagi, S. Hirai: *J. Power Sources Advances*, **8** (2021) 100048.
- 29) A. Takeuchi, K. Uesugi, M. Uesugi, F. Yoshinaka, T. Nakamura: *Microsc. Microanal.*, **24** (2018) 106-107.
- 30) G. Okuma, M. Endo, H. Minagawa, R. Inoue, H. Kakisawa, T. Kohata, T. Osada, T. Yamamoto, M. Azuma, A. Takeuchi, M. Uesugi, O. Guillon, F. Wakai: *Adv. Eng. Mater.*, **25** (2023) 2201534.
- 31) N. Sridhar, J. M. Rickman, D. J. Srolovitz: *Acta Mater.*, **45** (1997) 2715-2733.
- 32) A. V. Polotai, G.-Y. Yang, E. C. Dickey, C. A. Randall: *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** (2007) 3811-3817.
- 33) Y. K. Chen-Wiegart, S. Wang, Y. S. Chu, W. Liu, I. McNulty, P. W. Voorhees, D. C. Dunand: *Acta Mater.*, **60** (2012) 4972-4981.
- 34) G. Okuma, K. Maeda, S. Yoshida, A. Takeuchi, F. Wakai: *Sci. Rep.*, **12** (2022) 6994.
- 35) K. Maeda, A. Yasumori: *Mater. Lett.*, **180** (2016) 231-234.
- 36) Y. Fu, A. G. Evans: *Acta Metall.*, **30** (1982) 1619-1625.