

HPTF21105

加圧焼結による欠陥収縮過程の放射光 X 線 CT 観察

Synchrotron X-ray CT Observation of Morphological Evolution of Defects by Pressure-Assisted Sintering



研究代表者 Research leader: 大熊 学 Gaku OKUMA

国立研究開発法人物質・材料研究機構 構造材料研究センター 主任研究員

Research Center for Structural Materials, NIMS, Senior Researcher

E-mail: okuma.gaku@nims.go.jp

抄 録

常圧焼結では大きな亀裂状欠陥は収縮せず、むしろ、わずかに成長する。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。このため、複雑形状大型部材の製造に適した常圧焼結では粉体成形プロセス中に形成される欠陥寸法を抑制し焼結中に除去することが、また、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に、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。本研究では 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。

ABSTRACT

The mechanical reliability of products must be assured for scaling up and production of complex-shaped components by spark plasma sintering (SPS) of spray-dried granules. The evolution of morphologies of pores and defects, which control the mechanical strength, is investigated by using synchrotron X-ray multiscale tomography during SPS of alumina granules at 1300°C. While large defects arising from the hierarchical granule packing structure cannot be removed by pressureless sintering, crack-like defects and branched rodlike defects are almost eliminated by SPS at stresses higher than 30 and 50 MPa, respectively. But, small ellipsoidal porous regions, which may arise from aggregates or dimples of granules, cannot be removed even at a pressure of 50 MPa. A very large defect is also found by using micro-CT. It is supposed that this defect is formed from a large void in loosely packed granules. The shrinkage of large voids and the elimination of crack-like defects are explained by the theoretical prediction based on the continuum theory of sintering.

研究背景と目的

焼結は成形した粉体を加熱して複雑形状部品を製造する技術である。しかし、粉体成形過程での粒子充填の不均質性により焼結中の収縮速度に違いが生じ、内部応力が発生して、空隙／気孔や亀裂が形成されることがある。セラミックスは脆性材料であるため、内部欠陥により強度が著しく低下する。また、不均一な収縮のため焼結体の寸法精度が低下する。すなわち、製品の強度信頼性を向上させ、製品寸法の高精度化を図るには、粒子充填構造をもとに、焼結中の微視的・巨視的な不均質性・欠陥の形成過程を理解し、予測、制御する理論、技術体系の確立が不可欠である。これまで、焼結における成形体の巨視的な収縮は、連続体力学にもとづくシミュレーションによって予測されてきた。焼結中の収縮挙動、巨視的寸法変化はひずみ速度によって与えられる。現実にはミクロスケールでは膨大な数の粒子の集合体の気孔構造が複雑な変化をする。しかし、ミクロスケールと巨視的（マクロ）スケールをつなぐ理論的、実験的知見がほとんど得られていない。そこで、焼結現象を巨視的に捉えるだけでなく、粒子スケール、ミクロスケールでの不均質構造を関連づける「代表体積要素 (RVE)」の概念を導入した (Okuma et al., 2016)。RVE は、ミクロ～メゾ～マクロのマルチスケール解析の基盤となる。

近年、X線トモグラフィ（CT）技術の進歩により、直径数十 μm のガラス粒子 (Bernard et al., 2005) や金属粒子 (Vagnon et al., 2008) を用いたモデル実験で、焼結中の複雑な3次元気孔構造変化を粒子スケールで直接観察可能となった。ただし、実際のセラミックス内部の亀裂状欠陥は、当時のCTでは分解能が不足し、3次元観察した報告例がなかった。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 の竹内らによって開発された (Takeuchi et al., 2018)。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、内部欠陥の位置を特定する。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。大熊ら (Okuma et al., 2019) は、この放射光X線CTを用い、サブミクロン粒径の1次粒子を造粒したアルミナ顆粒から製造した焼結体内部の亀裂状欠陥の3次元構造の高解像度観察に成功した (図 2(f))。

常圧焼結では大きな亀裂状欠陥 (II型, III型) は収縮せず、むしろ、わずかに成長することを見だし、その原因が成形体組織の不均一性に起因する焼結中の収縮速度差であることを示した (Okuma et al., 2019)。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・高信頼性の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。このため、複雑形状大型部材の製造に適した常圧焼結では粉体成形プロセス中に形成される欠陥寸法を抑制し焼結中に除去することが、また、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、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。そこで、本研究では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。

研究方法

本研究は SPring-8 のビームライン BL20XU の放射光X線マルチスケールCT (Takeuchi et al., 2018) を用いて実施した。放射光とは光速に近い速度の電子が磁場によって方向を変えら

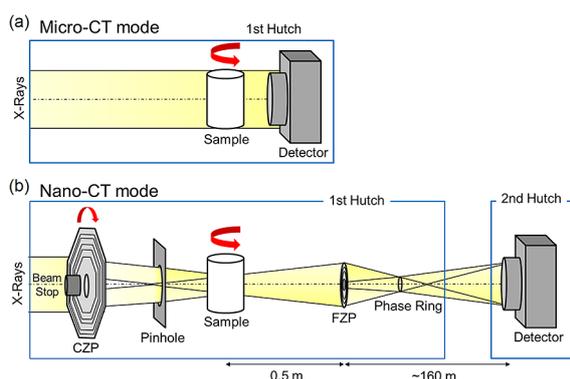


Fig. 1 Schematic image of synchrotron X-ray multiscale CT at SPring-8 (BL20XU). Adapted from Ref. (Okuma et al., 2019). Copyright: (2019) The Authors, published by Springer Nature.

れた際に発生する電磁波であり、X線から赤外線までの広い波長領域を含み、極めて明るく平行性が高いという特長がある。図1にビームラインの実験セットアップを示す。マイクロCTは第一実験ハッチ内の試料ステージとX線画像検出器で構成され、試料を透過したX線像を直接画像検出器で撮像する(図1(a))。ナノCTの光学系(図1(b))はX線結像顕微鏡をベースとしている。コンデンサー・ゾーン・プレート(CZP)でX線を試料上に一様に集光照明し、試料を透過したX線をフレネル・ゾーン・プレート(FZP)対物素子で拡大し、その拡大像を画像検出器で撮像して空間分解能を向上させる。CT計測では試料を 0.1° ごとに $0\sim 180^\circ$ まで回転させながら透過像を得る。いずれの測定モードも測定時間は8分程度である。透過像から三次元画像への再構成はRadon変換により行われ、8分程度で処理が可能である。マイクロCTの画素サイズは $0.5\ \mu\text{m}$ 、視野は約 $1\ \text{mm}$ 、ナノCTの画素サイズは $60\ \text{nm}$ 、視野は約 $60\ \mu\text{m}$ である。使用したX線のエネルギー $20\ \text{keV}$ である。

研究成果

1. 顆粒由来の欠陥構造

図2にマイクロCTで観察したアルミナ顆粒

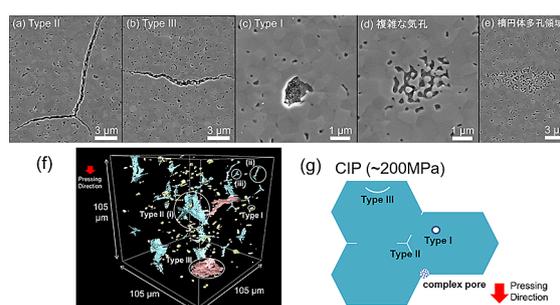


Fig. 2 Various types of defects in pressureless sintered alumina: (a)–(e) FE-SEM, (f) micro-CT. (g) Schematic image of granules packing by powder compaction at high pressure ($\approx 200\ \text{MPa}$). (a)–(e), and (g) are adapted from Ref. (Okuma et al., 2023). Copyright: (2023) The Authors, published by Wiley. (f) is adapted from Ref. (Okuma et al., 2019). Copyright: (2019) The Authors, published by Springer Nature.

(大明化学 DS31) 焼結体 (相対密度 98%) 内部の欠陥構造の FE-SEM 像 (a)–(e) (Okuma et al., 2023), 3次元像 (f) (Okuma et al., 2019) と模式図 (g) (Okuma et al., 2023) を示す。図2(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像図2(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 $0.6\ \mu\text{m}$ 以下である。一方、SEM像図2(c)で見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 (図2(d)) と楕円体気孔領域 (図2(e)) が見られた。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 (図2(d)) は原料粉末に含まれる凝集体または顆粒の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 (図2(e)) は楕円体形状の大きな複雑な気孔である。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 2(g) にまとめた。

2. 加圧焼結中の欠陥構造の消失過程の観察

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・高信頼性の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。本項では前節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した。常圧焼結前の顆粒充填の際に冷間等方圧加圧 (CIP) を ~200 MPa で行うことにより、顆粒は完全に潰れて変形する (図 2(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 3(a) のようになる (Okuma et al., 2023)。顆粒の三重線に沿った三角形状の隙間が残る。SPS 30 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見られた (図 3(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 SPS 50 MPa では裂断し、消滅した。ただし、SPS 50 MPa 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 3(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 3(d))。図 4 に SPS 50 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 3(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 4 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 SPS 50 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

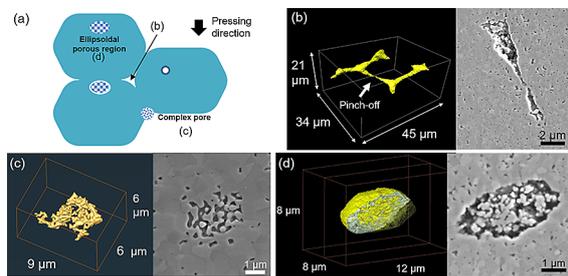


Fig. 3 (a) Schematic image of granules packing by powder compaction at low pressure (30 MPa), (b) branched rodlike defects (30 MPa), (c) complex pore (50 MPa), (d) cross section of ellipsoidal porous region with circumferential gap (50 MPa). Adapted from Ref. (Okuma et al., 2023). Copyright: (2023) The Authors, published by Wiley.

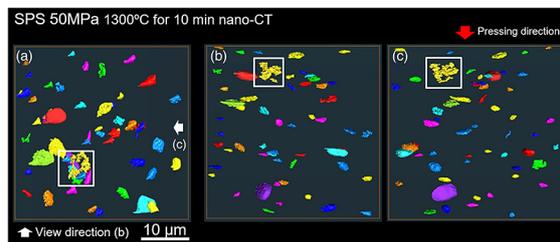


Fig. 4 Nano-CT image of small defects in SPS 50 MPa: (a) Top view; (b), (c) Side view from the view direction of white arrows in (a). The pressing direction is indicated by red arrows. Adapted from Ref. (Okuma et al., 2023). Copyright: (2023) The Authors, published by Wiley.

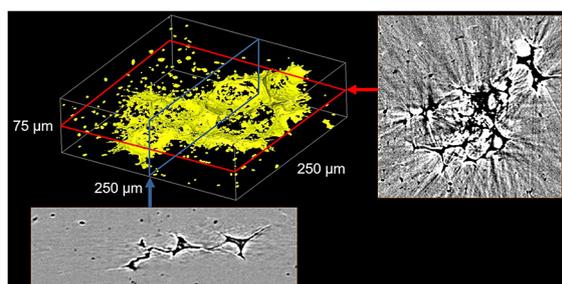


Fig. 5 Largest defect larger than 100 μm found in a cylindrical sample after SPS at 50 MPa. This defect was enclosed by some granules in the cross section. The pressing direction is vertical. Adapted from Ref. (Okuma et al., 2023). Copyright: (2023) The Authors, published by Wiley.

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。SPS 50 MPa 後において100 μm を超える超粗大欠陥が見つかった(図5)。粗大欠陥の単層断面図では、50 MPa 負荷加圧後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、SPS 30 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と考えられる。Cottrinoら(Cottrino et al., 2013)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。

参考文献

- Bernard D., Gendron D., Heintz J.-M., Bordère S., Etourneau J., First direct 3D visualisation of microstructural evolutions during sintering through X-ray computed microtomography, *Acta Materialia*, 53 (2005) 121–128.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.09.027>
- Cottrino S., Jorand Y., Maire E., Adrien J., Characterization by X-ray tomography of granulated alumina powder during in situ die compaction, *Materials Characterization*, 81 (2013) 111–123.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.04.004>
- Okuma G., Kadowaki D., Shinoda Y., Akatsu T., Guillon O., Wakai F., Determination of the size of representative volume element for viscous sintering, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124 (2016) 421–425.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.15275>
- Okuma G., Watanabe S., Shinobe K., Nishiyama N., Takeuchi A., Uesugi K., Tanaka S., Wakai F., 3D multiscale-imaging of processing-induced defects formed during sintering of hierarchical powder packings, *Scientific Reports*, 9 (2019) 11595.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-48127-y>
- Okuma G., Endo M., Minagawa H., Inoue R., Kakisawa H., Kohata T., Osada T., Yamamoto T., Azuma M., Takeuchi A., Uesugi M., Guillon O., Wakai F., 3D visualization of morphological evolution of large defects during spark plasma sintering of alumina granules, *Advanced Engineering Materials*, 25 (2023) 2201534.
<https://doi.org/10.1002/adem.202201534>
- Takeuchi A., Uesugi K., Uesugi M., Yoshinaka F., Takashi, Nakamura, Nondestructive multiscale X-Ray tomography by combining microtomography and high-energy phase-contrast nanotomography, *Microscopy and Microanalysis*, 24 (2018) 106–107.
<https://doi.org/10.1017/S1431927618012928>
- Vagnon A., Rivière J.P., Missiaen J.M., Bellet D., Di Michiel M., Josserond C., Bouvard D., 3D statistical analysis of a copper powder sintering observed in situ by synchrotron microtomography, *Acta Materialia*, 56 (2008) 1084–1093.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.008>

外部発表成果

<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.19366>

論文発表

1. Okuma G., Endo M., Minagawa H., Inoue R., Kakisawa H., Kohata T., Osada T., Yamamoto T., Azuma M., Takeuchi A., Uesugi M., Guillon O., Wakai F., 3D visualization of morphological evolution of large defects during spark plasma sintering of alumina granules, *Advanced Engineering Materials*, 25 (2023) 2201534.
<https://doi.org/10.1002/adem.202201534>
2. Okuma G., Wakai F., Synchrotron X-ray multi-scale tomography: visualization of heterogeneous microstructures and defects in ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 107 (2024) 1706-1724.

口頭・ポスター発表

1. 大熊 学, 皆川 開, 井上 遼, 垣澤 英樹, 長田 俊郎, 若井 史博, “通電加圧焼結中の欠陥形状変化の放射光 X 線 CT 観察”, 日本機械学会年次大会 2023 (Tokyo, Sept. 3-6, 2023) J042-07. <https://confit.atlas.jp/guide/event/jsme2023/subject/J042-07/detail>
2. 大熊 学, 皆川 開, 井上 遼, 垣澤 英樹, 長田 俊郎, 若井 史博, “放射光 X 線 CT を用いた通電加圧焼結中の欠陥形状変化の 3 次元観察”, 日本セラミックス協会 2024 年年会 (Kumamoto, March 14-16, 2024) 1M22. <https://nenkai2024.ceramic.or.jp/>