

研究成果展開事業
研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)
産業ニーズ対応タイプ

技術テーマ

「セラミックスの高機能化と製造プロセス革新」

完了報告書

研究課題名「セラミックスプロセスチェーン最適化を目指した
構造形成過程のリアルタイム3次元 OCT 観察法による理解と
その制御因子の科学的解明」

令和3年3月31日
プロジェクトリーダー
機関名： 横浜国立大学
氏 名： 多々見 純一

I. 研究計画の概要

1. 研究の目標

本技術テーマの設定趣旨にあるように、セラミックスは優れた特性を持ちながら突然の破壊や割れが発生することが最大の課題である。これは製品の内部構造の不均一性に起因しており、その制御が強く求められている。本研究開発では、①セラミックスの製造プロセス全体の中で形成されるスラリー、成形体、焼結体の構造をリアルタイムかつ3次元で観察する手法を確立し、これを利用して従来ブラックボックスとしてきた構造形成過程をリアルタイム3次元観察から理解すること、および、②勘と経験に頼りがちだった分散剤の種類や添加量、焼成プロファイルといった構造形成過程の制御因子を科学的に解明し、③これらに基づいて、あらゆる材料系で原料粉体から焼結プロセスまで一貫したプロセスの連関(セラミックスプロセスチェーン)を最適化することで、セラミックス製品の生産性の向上と機能向上を図ることを最終的な目標とする。(図 1)

◎設定趣旨との関連性

粉体から作製されるセラミックスは、スラリー、成形体、焼結体とマイクロ・マクロに構造を変化させて最終製品に至る(図 1)。また、最終製品の特性は、その構造に支配されることが知られている。従って、原料から最終製品までのセラミックスプロセスチェーンにおける構造の形成過程を的確に把握して制御できれば、優れた機能と高い信頼性を有するセラミックスの製造が実現可能になる。また、このような構造形成過程の観察法を活かして製造プロセス中に刻々と変化するスラリーや成形体、焼結体の構造をインラインでリアルタイムに評価することができれば、目視や職人芸に頼らずに、より上流の工程で不均一構造形成の要因を検知・除去することが可能となる。さらに、最終製品の内部構造の全数検査が高速・高分解能・広範囲で安価に行うことができれば、製品の信頼性の向上と検査コストの低減も図ることができる。このように、セラミックスの製造プロセスにおける構造形成過程を動的かつ3次的に観察して科学的に理解することは、技術テーマの設定趣旨にあるセラミックスの歩留まり向上や信頼性向上のために極めて重要である。

一方で、セラミックスのプロセスにおいては、各単位操作において数多くの制御因子が存在する。例えば、セラミックス微粒子の分散においては、分散剤の種類や量がこれにあたる。微粒子の液中への分散は分散剤の微粒子への吸着、分散媒の濡れなどが関与した複雑な現象であるため、スラリー調製の

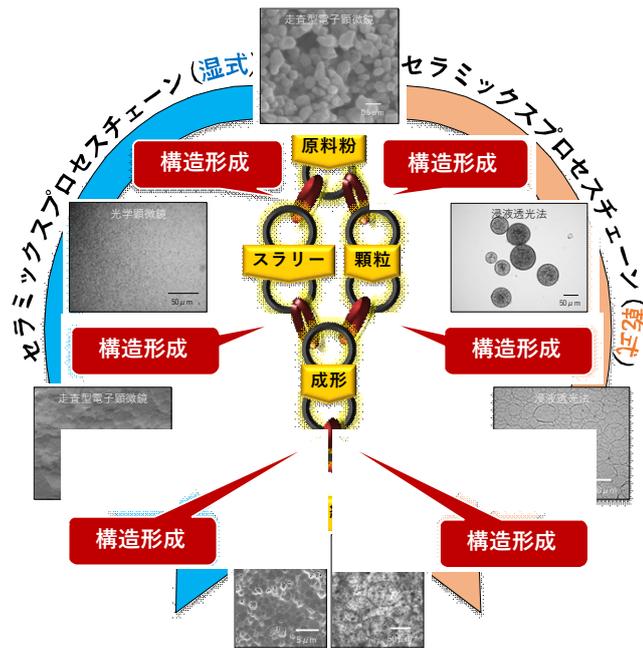


図 セラミックスのプロセスチェーンにおける構造の変化

ための制御因子に対して勘と経験による見かけの最適化しかなされていなかった。また、原料粉体毎に溶媒との親和性や分散剤の吸着挙動といった粒子と液相の界面に関わる現象は異なるはずであり、後段の成形プロセスから考えるとスラリーの粘度や固体含有量の調整、バインダーや滑剤、可塑剤といった有機物との共存も考慮して制御因子の最適化を図らなければならない。シート成形体を乾燥させる際には、微粒子が液中に分散していた構造から、固体同士が接触する凝集に類似した構造に動的に変化するはずである。もし、乾燥と同時に内部構造の変化を的確に把握し、構造形成の制御因子を科学的に解明できれば、割れや変形のない均質な成形体を得るための乾燥温度や時間、雰囲気をより解析的に決定することができると考えられる。さらに、高エネルギー消費な焼結プロセスにおいても、昇温プロファイルは職人芸的な設定によるところが大きい。もし、焼結プロセスにおける制御因子を科学的に解明して最適化を的確に実践できれば、無駄なエネルギー供給を省略することによりコストダウンも効果的に行うことができるはずである。

すなわち、セラミックス製造プロセスにおける構造形成過程の理解と、その制御因子の科学的解明を実現できれば、両者の知見からセラミックス製造プロセス技術の体系化を図ることが可能となり、セラミックスプロセスチェーン全体の最適化を通じてセラミックス普及のボトルネックとなっている多様な技術課題のブレークスルーを実現できることができる。その結果、歩留まり向上、低コスト化、高信頼性化などの点で我が国のセラミックス産業の競争力強化に大きく貢献できる。さらには、セラミックス製品の機能と信頼性の向上を通じて、新産業の創出や雇用拡大等日本経済を発展させ、社会・経済に大きなインパクトを与えることができる。

特に本提案は、技術テーマの設定趣旨において PO の方針にあげられている、以下のような基盤技術の構築に資する研究である。

- (1) 焼結前粉体プロセスの革新による高機能セラミックス、複合材料の作製
 - ②粉体混合、分散、③成形、④乾燥・脱脂、
- (2) 新規焼結理論、革新的焼結技術
 - ①焼結理論、シミュレーション、
- (4) 革新的検査、評価技術
 - ①均質性評価、②新規非破壊検査

2. 研究実施予定表 非公開

3. 研究費 非公開

Ⅱ. 研究成果の創出状況

4. マイルストーンの達成状況

- (1) OCTによる静的三次元構造を確認するために、成形体および焼結体に関してOCT観察した部位と同一視野でX線CT、赤外線顕微鏡観察、FIB-SEM観察を行い、OCT観察で得られる像の意味を確認する。特に、表面から深さ500 μm の位置にある50 μm 以下の球状欠陥を検出できることを確認する(当初計画から数値目標として新たに追加)。(平成29年度末)

○達成状況

スラリー、成形体、焼結体の内部構造をOCTを用いて観察し、3次元構造の観察を行った。X線CT等の他の手法での観察結果と比較することで、深さ約700 μm の位置にある約40 μm の球状欠陥を観察できることを明らかにした。また、適切な画像処理を行うことで不均質構造の明瞭化にも成功した。特に、機械学習を利用した画像処理ツリーの構築が有効であることを示した。さらに、OCTによる内部構造観察の有効性を確認するために非破壊検査に適用し、セラミックスの強度と破壊源を予測できることも明らかにした。これらの結果から、平成29年度のマイルストーンとして設定したOCTによるセラミックス内部構造の静的三次元構造観察法を確立できた。

- (2) MSCと成形体構造の相関を確認するために、ナノ複合粒子などを用いて構造制御した成形体の焼結収縮曲線からMSCを作製し、内部構造とMSCの相関を確認する。(平成30年度末)

○達成状況

これまでに、YSZとNiO-GDC多孔体をモデル系として、原料粉体調製方法および成形方法を変化させて成形体を作製した。得られた成形体の微構造評価を行ったところ、成形体の内部構造が原料粉体の性状と成形体の作製方法に依存することがわかった。このような成形体の焼結収縮曲線をディラトメーターにより測定してMSCを作製した。焼結収縮挙動の差異は微構造の差異で説明でき、当初の目論見通り、成形体内部構造とMSCの相関を確認することができた。

- (3) スラリーの構造形成過程のOCT観察が可能なことを確認するために、粘度粘弾性測定装置にOCTを設置し、制御されたせん断場でスラリーの構造が変化していく様子をリアルタイムに観察できることを確認する。(平成31年度末)

○達成状況

まず、せん断場を印加していない状態でのスラリーのOCT観察を行い、微粒子が凝集しながら沈降していく様子などを定量的に評価可能であることを示した。また、スラリーに制御されたせん断場を印加可能なコーンプレート型レオメーターを導入し、プレートをガラ

ス製とすることで、その直下から OCT 観察が可能となるように OCT カメラを設置した。これまでに、 Al_2O_3 スラリーの粒子集合構造を、レオメーターでせん断速度を変化させながらリアルタイム OCT 観察することに成功した。さらに、制御されたせん断場印加時のスラリーの構造形成過程の OCT 観察手法を確立するために、原料粉体、濃度、分散状態などを変化させたスラリーの OCT 観察を行うと共に、焼結体と同様に他の手法で得られる内部構造との比較を行った。

- (4) 成形プロセスの構造形成過程の OCT 観察が可能であることを確認するために、小型材料試験機に OCT を設置し、顆粒および成形体の変形、充填、圧密による構造形成過程をリアルタイムに観察できることを確認する。(平成 31 年度末)

○達成状況

いくつかのスラリーを用いて、スラリーの乾燥過程および鋳込成形過程を OCT で観察した。その結果、乾燥に起因したき裂の発生や着肉に伴う粒子の凝集の様子がリアルタイム OCT 観察で得られ、湿式成形プロセスの構造形成過程の OCT 観察が可能であることを確認した。また、透明成形型を用意し、乾式成形過程の OCT 観察を行った。加圧に伴って顆粒の移動が起こる様子を観察することに成功した。これらの動きは3次元的事から、さらに 3 次元に観察を拡張することで、顆粒の変形、充填、圧密による空隙消失など、より詳細な乾式成形過程のリアルタイム観察を実現した。

- (5) 焼成プロセスの構造形成過程の OCT 観察が可能であることを確認するために、小型電気炉に OCT を設置し、成形体の3次元的事な変形挙動、内部構造の3次元的事な形成過程をリアルタイムに観察できることを確認する。(平成 31 年度末)

○達成状況

1800℃まで昇温可能な赤外線集光加熱炉を導入し、その上部から成形体の焼結挙動を観察したところ、輻射の影響を受けずに成形体の内部構造を観察することに成功した。また、2次元的事な寸法変化から求めた高温での成形体の密度は、別途所定の温度で取り出したものの密度とよく一致することがわかった。これと同時に Al_2O_3 成形体の高温焼成に伴う内部構造の変化を観察することもできた。さらに、不均質を有する成形体のモデル系として一次粒子径の異なる顆粒を添加して作製した成形体の内部構造を OCT で観察した結果、成形体中に潜む不均質構造が焼結後に顕著に表れることも確認した。このように、現時点でリアルタイムとしては2次元的事であるが、成形体の変形挙動、内部構造形成過程を OCT で観察できることを確認できた。高温で成形体の内部構造の 3 次元的事観察が可能なることの検証も行き、成形体の3次元的事な変形挙動、内部構造の3次元的事な形成過程をリアルタイムに観察できた。

以上の結果から、前述の研究の目標で述べた(1)焼結前粉体プロセスの革新による高機能セラミ

ックス、複合材料の作製における、②粉体混合、分散、③成形、④乾燥・脱脂、(2)新規焼結理論、革新的焼結技術における、①焼結理論、シミュレーション、(4)革新的検査、評価技術における①均質性評価、②新規非破壊検査に大きく貢献する成果が得られており、産業力強化に資する基礎研究としての革新的な知見を創出することができる。

5. 研究計画全体の進捗状況

前述の通り本研究開発の目標は、

- ① セラミックスの製造プロセス全体の中で形成されるスラリー、成形体、焼結体の構造をリアルタイムかつ3次元で観察する手法を確立し、これを利用して従来ブラックボックスとしてきた構造形成過程をリアルタイム3次元観察から理解する。
- ② 勘と経験に頼りがちだった分散剤の種類や添加量、焼成プロファイルといった構造形成過程の制御因子を科学的に解明する。
- ③ ①、②に基づいて、あらゆる材料系で原料粉体から焼結プロセスまで一貫したプロセスの連鎖(セラミックスプロセスチェーン)を最適化することで、セラミックス製品の生産性の向上と機能向上を図る

ことである。これらの目標を達成するために研究を進め、現時点で以下のような成果を得ている。

5.1 OCTによるスラリー、成形体、焼結体の静的3次元構造観察法の確立

(1)OCTで観察したセラミックスの内部構造の他の手法との比較による確認

Al_2O_3 (住友化学(株)製、AKS-20)0.45gを一軸成形用金型($\phi 11$)に充填し、手で軽く押し固めた。次に、金型をマニピレーターの試料台に設置して、上側の押し棒を取り除き、造孔材として、真球状カーボン粉体(旭有機材(株)製、BEAPS-C50、180、それぞれ平均粒径 50、180 μm)を少量載せたスライドガラスを金型の上に設置した。球状欠陥、き裂状欠陥ともに1個ずつ導入するために、マニピレーターで上記造孔剤から粒子1個をサンプリングして、金型中の圧粉体の中心部に置いた。その後、金型をマニピレーターの試料台から降ろし、同様の Al_2O_3 粉体0.45gを追加して、50MPa、30sで一軸加圧成形を行った。さらに、200MPa、1min保持でCIP成形を行い、これを10回繰り返した。得られた成形体を1600°C2hの条件で大気中焼成し、焼結体を作製した。得られた焼結体の中心部から $\pm 500\mu\text{m}$ の範囲になるよう切断機で切り出し、観察用試料とした。また、き裂状欠陥として、ヌープ圧子を用い、20kNで圧痕を導入した。さらに、上記アルミナ顆粒に対して1vol%の真球状カーボン(C180)をシェーカーミキサーにて混合して成形し、同様に焼結体を作製した。表1-1に作製した Al_2O_3 成形体および焼結体の密

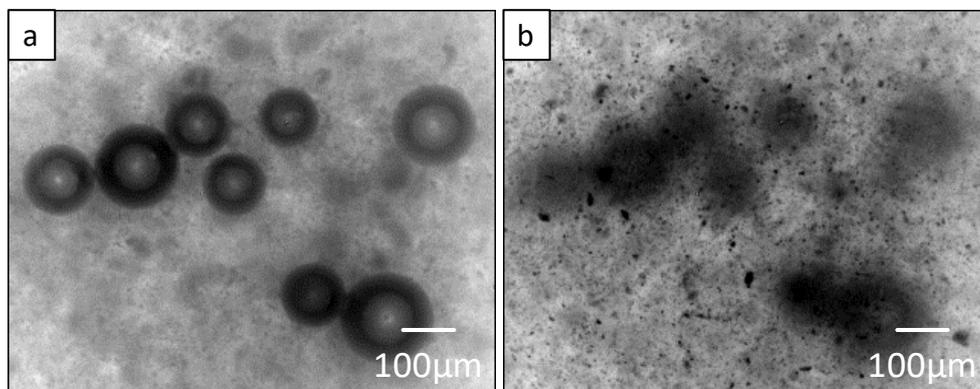


図 1-1 赤外線頭微鏡で観察された球状欠陥群(a) 欠陥焦点, (b) 表面焦点

度を示す。成形体および焼結体の相対密度は、造孔材によらずそれぞれ約 60%、および、98%であった。特に、焼結体は上記の条件で作製することにより、造孔材以外の部分は緻密な焼結体であることも確認された。また、1vol%の造孔材を添加して作製した Al₂O₃ 焼結体も同様に作製に成功した。

作製した球状欠陥導入 Al₂O₃ 焼結体(厚さ 1mm)の内部構造を、赤外線顕微鏡, 超音波顕微鏡, X 線 CT(斜めCT)を用いて観察した。観察像の理解のために、各種観察法の原理と観察像の見え方を以下に示す。

赤外線顕微鏡 入射した赤外線の散乱に起因した透過像となり、試料の深さ情報を含む断面像が得られる。したがって、入射光を散乱する気孔やき裂といった欠陥は、界面での散乱によって、黒点や線など周囲よりも暗く見える。

超音波顕微鏡 音響インピーダンス差に起因した超音波反射を検出する。したがって、試料内部で密度差のある界面が明るく見える。

X 線 CT X 線吸収係数に対する試料内の相対的な吸収率の差を可視化した断面像であるため、吸収する物質がない領域(例えば気孔)は暗く見える。

OCT 試料内部の屈折率差に起因した散乱光のうち、反射直進光の干渉のみを検出する。したがって、透過領域は暗く、散乱領域は明るく見える。

図 1-1 は、赤外線顕微鏡で観察された焼結体内の球状欠陥群である。まず、欠陥に焦点を合わせると、100-200 μ m の球状欠陥が明瞭に観察された。さらに、焦点位置を球状欠陥から試料表面へずらすと、球状欠陥の輪郭が不鮮明になることから、これらの欠陥が試料内部に存在するものであることがわかった。次に超音波顕微鏡を用いて、同様の球状欠陥群の観察を試みた(図 1-2)。超音波顕微鏡では、試料の厚さ方向に対して(a)表面、(b)中心、(c)底面の深さが異なる 3 焦点における断面観察を行った。その結果、試料中心の断面像において、赤外線顕微鏡と同様の球状欠陥群を観察できた(図 1-2(d))。図 1-3 は、X 線 CT を用いて観察された球状欠陥群である。図 1-3 に示すように、赤外線顕微鏡と超音波顕微鏡で観察された球状欠陥群と同じ欠陥群が観察された。図 1-4 に同じ試料の同じ領域を横浜国立大学にて OCT 観察した様子を示す。球状欠陥ではその表面で光が反射することから、球状欠陥では輪郭(特に上部と下部)でコントラストとなり、内部は暗いコントラストとなる。OCT 像では、他の手法で観察された位置に明るいコントラストが立体的に観察され、球状欠陥の観察に成功した。

以上から、赤外線顕微鏡, 超音波顕微鏡, X 線 CT を用いて観察される Al₂O₃ 焼結体中の深

表 1-1 作製したアルミナ成形体および焼結体の密度

造孔材	C50	C180
成形体密度	2.39 g/cm ³ (60.1%)	2.42 g/cm ³ (60.9%)
焼結体密度	3.91 g/cm ³ (98.2%)	3.92 g/cm ³ (98.5%)

(括弧内は相対密度)

さ約 $350\mu\text{m}$ に存在する $100\text{-}200\mu\text{m}$ の球状欠陥群を OCT において観察できることが明らかとなった。

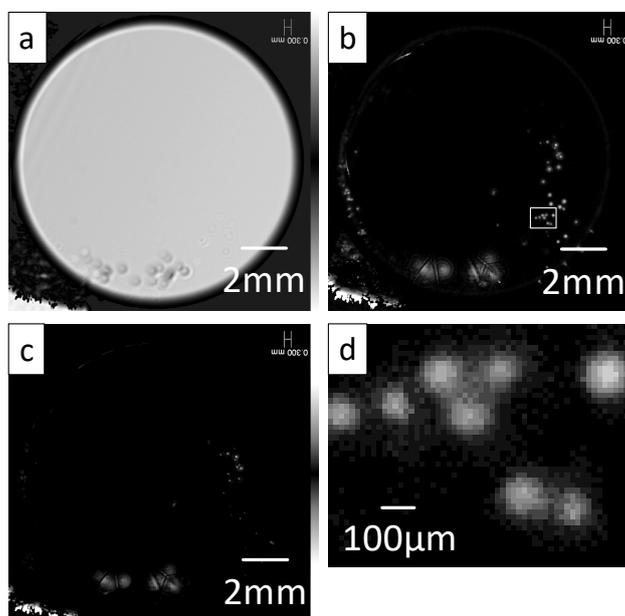


図 1-2 超音波顕微鏡で観察された球状欠陥群
(a) 試料表面焦点 (b) 試料中心部焦点
(c) 試料底面焦点 (d) b の「□」内の拡大図

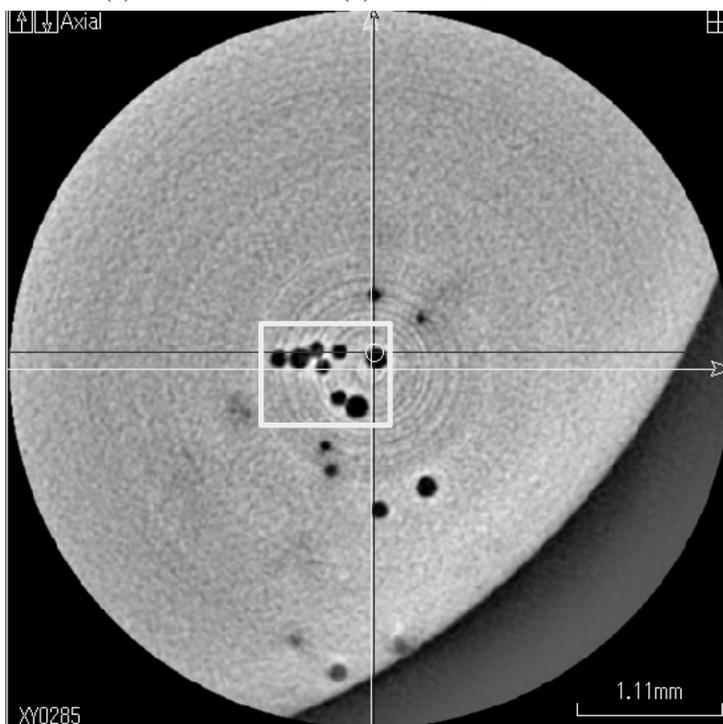


図 1-3 X 線 CT で観察された球状欠陥群

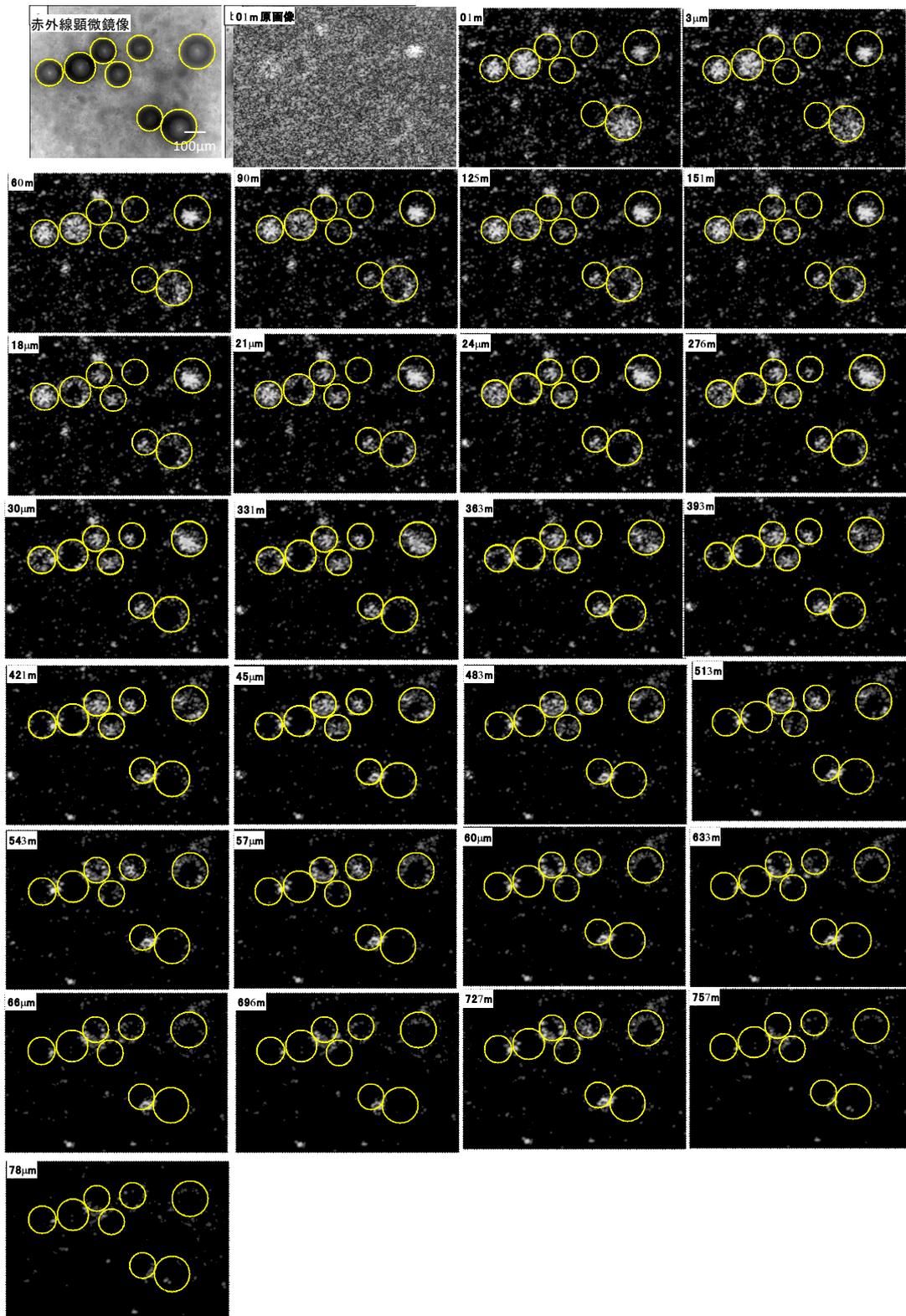


図1-4 OCTで観察された球状欠陥群(図中○は赤外線顕微鏡で観察された球状欠陥、原画像
 以外は画像処理済み)

さらに、より深部に存在するより微細な球状欠陥の観察を試みた。試料は、横浜国立大学で作製された $50\mu\text{m}$ 以下の球状欠陥を導入した Al_2O_3 焼結体(厚さ 1.5mm)とした。まず、内部構造を OCT で観察し、検出された欠陥の空間位置特定を行い、その後、特定箇所を X 線 CT(直交 CT)で観察した。

図 1-5 は、画像処理(Image Jを用いて、バックグラウンドコントラストの均質化→明るさとコントラストの調整)済みの OCT 像である。図中に示したように、引っ張り面を基準として、深さ約 $750\mu\text{m}$ の位置に欠陥寸法 $44\mu\text{m}$ (OCT 像は Al_2O_3 の屈折率(1.7)補正後の寸法であるが、欠陥内部は空気層なので、OCT 像のスケールに Al_2O_3 の屈折率を掛けて補正した値とした)の球状

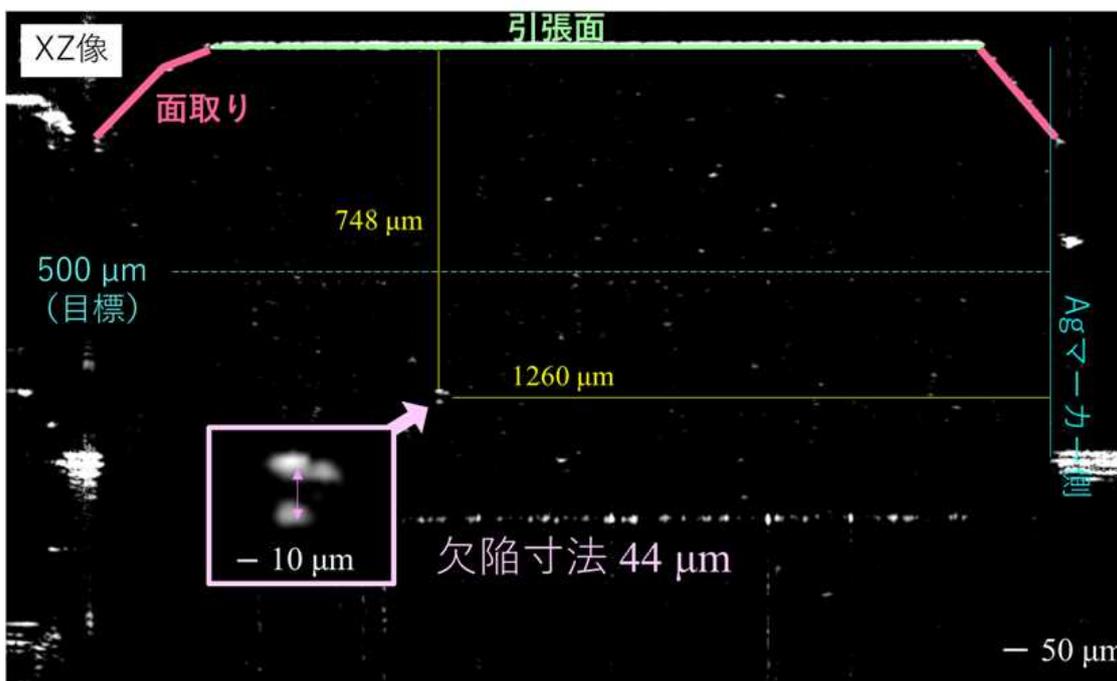


図 1-5 OCT 像を用いた欠陥の空間位置特定

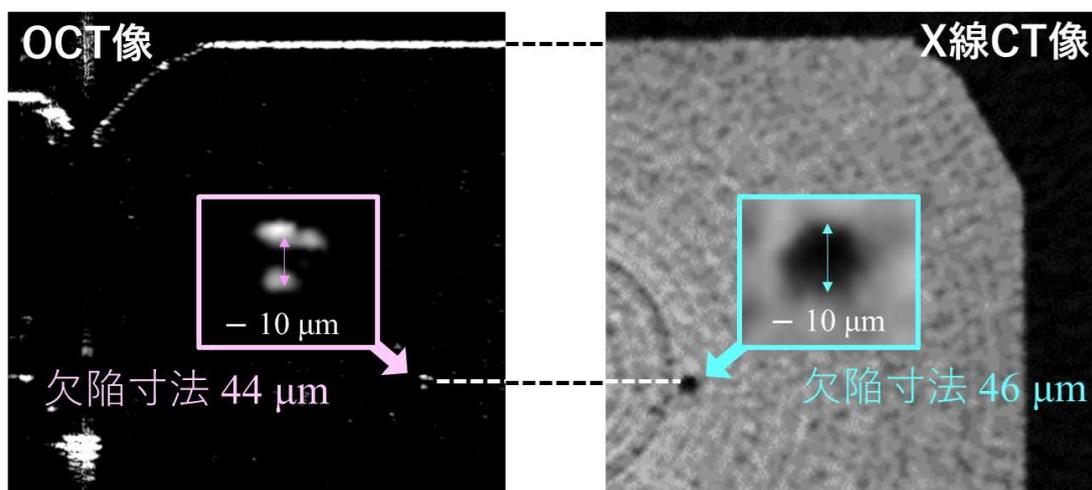


図 1-6 OCT 像と X 線 CT 像の比較による欠陥同定

欠陥が観察された。

図 1-6 は、図 1-5 と同一箇所を X 線 CT (直交 CT) で観察して得られた像である。比較として、図 1-5 に示した OCT 像の対象像も併せて示した。図 1-6 より、OCT 像で観察された位置と同一箇所に、欠陥寸法 $46\mu\text{m}$ の球状欠陥が X 線 CT 像で観察され、図 1-5 で観察された欠陥と良い一致を示した。以上から、 Al_2O_3 焼結体中の深さ約 $750\mu\text{m}$ に存在する $50\mu\text{m}$ 以下の微小な球状欠陥を OCT において観察できることが明らかとなった。

これを踏まえ、市販の 3 次元可視化ソフト (ExFact VR、日本ビジュアルサイエンス (株) 製) を用い、OCT で観察された不均質構造 (=輝度が高い領域) の 3 次元可視化を行った (図 1-7)。図 1-7 の 3 次元構造中の色別は、図中下部のカラーバーで示すように、同体積の球の直径に相当するとした場合の不均質構造の大きさに対応する。図 1-7 に示すように、3 次元可視化によって不均質構造の空間的な位置情報を容易に認識できる。視認が容易な球状欠陥由来の信号は破線の囲いで示した。OCT で Al_2O_3 焼結体のように散乱体中の球状欠陥を観察すると、上面と下面で大きさが異なることも特徴である。これは、下面で散乱された信号光が①空洞内部での透過と②上面での散乱による減衰を繰り返しながら、連続的な Al_2O_3 多結晶層を経てプローブに戻るためと考えられる。

さらに、球状欠陥と Al_2O_3 粒子の界面の反射と同等の信号強度を示す不均質構造も多数確認された。これらの不均質構造は点状、あるいは不定形の面状形態として単独で存在していることから、従来のセラミックス製造プロセスで導入されるような意図していない不均質構造と考えられる。以上のように、ベースとなる OCT 原画像に対して適切な

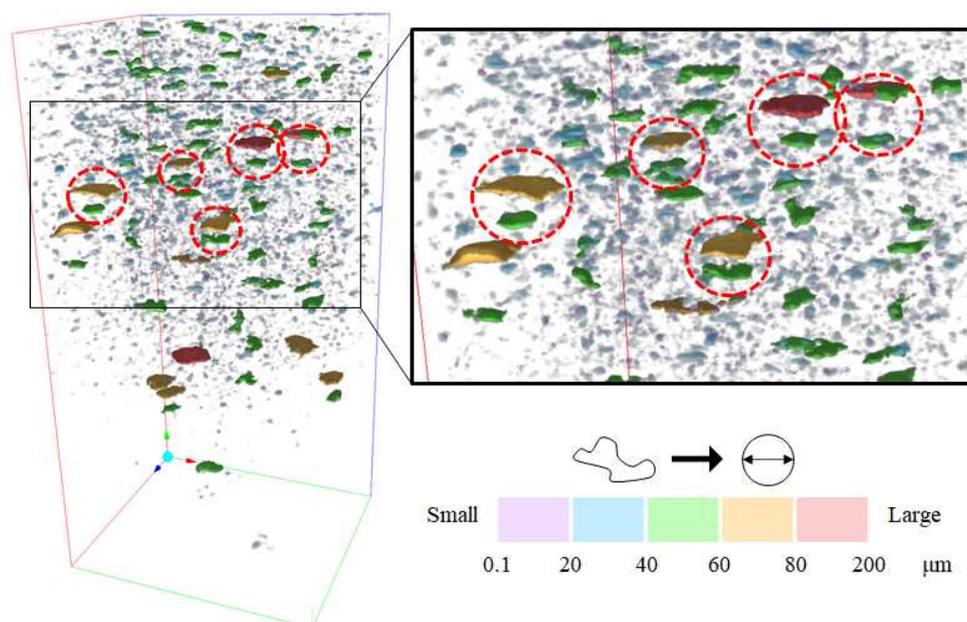


図 1-7 画像処理後の OCT 像をベースにして構築した Al_2O_3 焼結体中の不均質構造の 3 次元可視化像 (不均質構造の大きさは同体積球の相当径で色別)

画像処理を適用できれば、散乱体の多いセラミックスでも 3 次元的に可視化して所望の構造解析を行えることが明らかとなった。

OCT 観察と 3 次元可視化を組み合わせた構造解析システムを確立するためには、観察試料の内部構造が OCT 観察に及ぼす影響を体系的に明らかにする必要がある。そこで、粒子径が異なる Al_2O_3 原料粉体を用いて作製した成形体、焼結体を比較し、内部構造因子（粒子径、有機系添加物の有無）が OCT 観察に与える影響を検証した。図 1-8 に成形体の結果を示す。ここで、図中の色は信号強度を反映しており、赤に近いほど高強度である。図 1-8 より、脱脂の有無にかかわらず、粒子径がより小さい成形体のほうが内部散乱に起因する信号光の減衰が顕著であることがわかる。この結果は、粒子径が大きいほどより深い位置の観察が可能であることを示唆している。さらに脱脂前後で比較すると、その傾向は脱脂後により顕著になった。これは、深さ方向における単位長さあたりの粒子と空気の界面の数の差（すなわち、粒子径が小さいほど界面の数は多い）に起因すると考えられる。他方、同じ粒子径同士で比較すると、脱脂後のほうが表面付近の信号強度が高くなるものの、より深くまで信号が到達していることが定性的に理解できる。

ここで、単一散乱モデル（深さ方向に一樣な構造と屈折率をもつ対象において、表面で一度だけ散乱が起こった場合、信号強度は深さに対して線形に減衰する）を用いて、信号強度の減衰係数（Attenuation coefficients）を算出したところ、脱脂後のほうがいずれの場合も減衰係数は低下しており、深達度の向上が定量的にも示された。こうした脱脂後の減衰係数の低下は、バインダー等の有機系添加物による近赤外線の吸収の影響がな

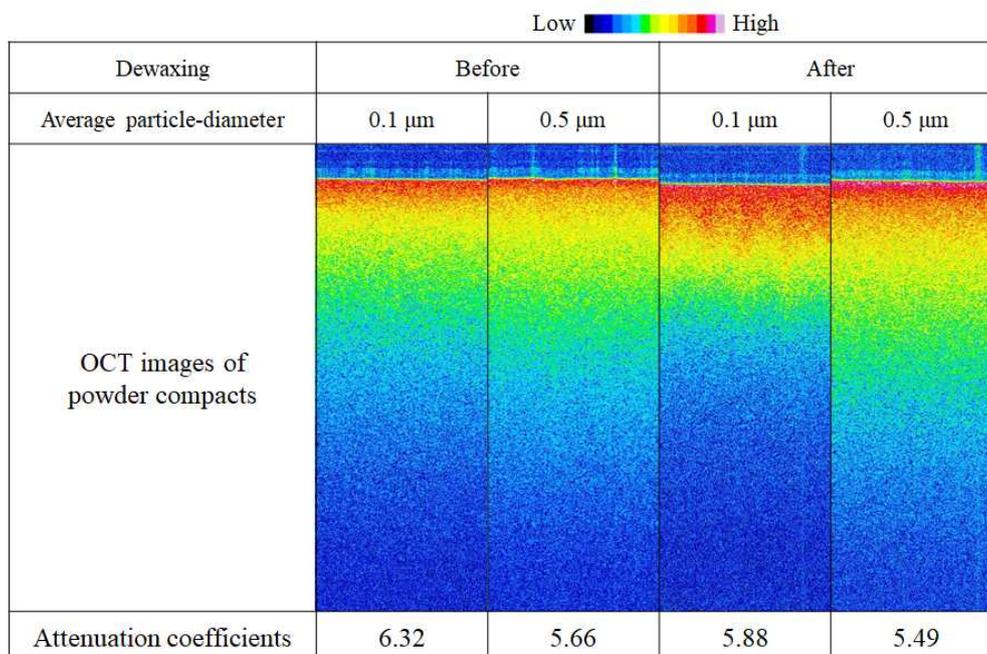


図 1-8 異なる粒子径の原料粉体で作製した Al_2O_3 成形体の脱脂前後の OCT 像と単一散乱モデルより算出した減衰係数（脱脂前寸法密度：66%）

くなったことに起因すると考えられる。図 1-9 は、上記同様に平均粒子径 $180\mu\text{m}$ の真球状カーボン粒子を添加し、脱脂過程で球状の欠陥を導入した脱脂体を焼成して作製した Al_2O_3 焼結体の OCT 原画像であるが、比較のために、原料粉体として異なる粒子径の Al_2O_3 粉体を用いた。また、焼結条件は同程度の相対密度 (98-99%) になるよう決定され、図 1-9 (a) は 1350°C 、(b) は 1600°C でそれぞれ焼成した。これまで報告したように、焼結体の OCT 観察は、焼結前と像の理解が異なる。すなわち、焼結前は粒子と空気の界面数が多い (=粒子充填率が高い) ほど、深達度は低下するが、焼結後は粒子数が多い (=高緻密化) ほど、透過性が向上し、深達度は向上する。ここで、光学的な異方性が大きい物質や、粒界に二次相を形成するような場合にはその影響も考慮する必要があるが、粒子と気孔の屈折率差に比べるといずれの場合も影響は小さいと考えられる。また、二次相が OCT 光源の波長の光を吸収するような物質の場合には、深達度は大きく低下する。他方、図 1-9 に示すように、粒子径の影響も顕著である。本研究で用いた中心波長 1300nm の SS-OCT では、これらの焼結体を構成しているサブ μm 以上の Al_2O_3 粒子はミー散乱の要因となる。ミー散乱では、入射波長が一定の場合は粒子径が大きくなるほど前方散乱が顕著になるため、より粒子径が大きい図 1-9 (b) では信号光の深達度が低下し、不鮮明となったと考えられる。

また、SS-OCT の中心波長が異なると材料に対する透過性が変わる。すなわち、長波長の SS-OCT ではより深部の情報の取得が期待できる。図 1-10 は、中心波長が異なる (A: 1300nm 、B: 1700nm) SS-OCT で、人工的に球状欠陥 ($50\mu\text{m}$ の造孔剤を成形体中に添加

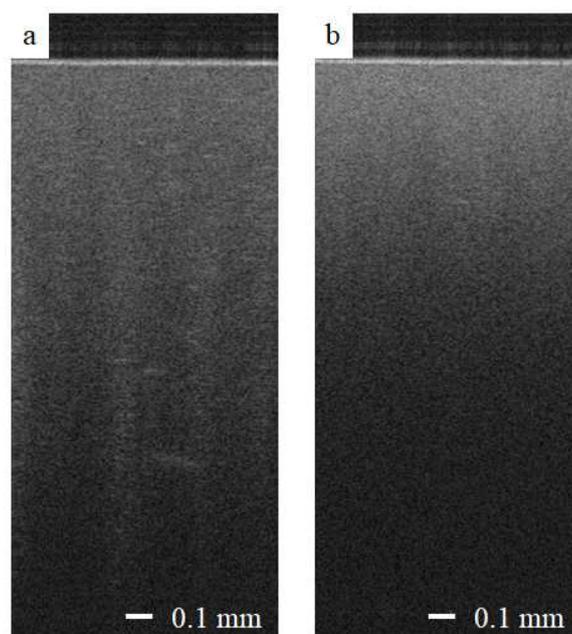


図 1-9 異なる粒子径 (a: $0.1\mu\text{m}$ 、b: $0.5\mu\text{m}$) の原料粉体を用いて作製した球状欠陥導入 Al_2O_3 焼結体の OCT 原画像 (相対密度は a: 99%、b: 98%)

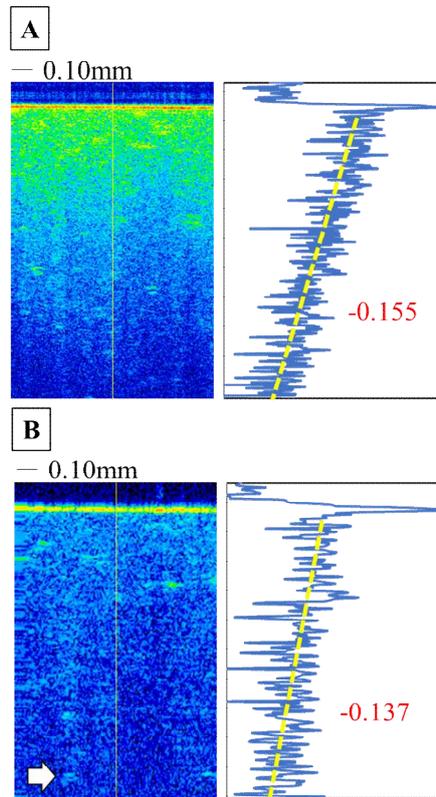


図 1-10 中心波長が異なる SS-OCT (A: 1300nm、B: 1700nm) で観察された同一の Al_2O_3 焼結体の OCT 像、ならびに OCT 像の中心のラインに沿った信号強度のプロファイル

後、脱脂プロセスで熱分解除去) を導入した同一の Al_2O_3 焼結体の内部構造を観察して得られた各 OCT 像と、OCT 像の中心のラインに沿った信号強度のプロファイルである。本結果より、中心波長が異なると OCT 像の形態が全く異なることがわかる。図 1-10 より、1700nm の SS-OCT を用いた方が、信号の減衰が少なく、深部まで観察できることがわかる。ただし、原理的な分解能は 1300nm の方がよいので、分解能と観察進度に合わせた中心は町の選定が必要であることも分かった。

(2) 非破壊検査による OCT で検出された欠陥の有効性の確認

OCT で観察される欠陥の有用性を確認するために、非破壊試験による強度予測を行った。まず、 SiO_2 および Al_2O_3 粉体に黒鉛あるいはグラファイトを添加して人工欠陥入り試験片を作製した。 SiO_2 焼結体に粒径 $180\mu\text{m}$ の球状黒鉛造孔材を $0.1\text{vol}\%$ 添加して球状欠陥を導入した試験片 (以下、試験片 A)、および、グラファイトを 0.1% 添加して板状欠陥を導入した試験片 (以下、試験片 B) は、フロックキャスト法で成形した。得られた成形体を、大気中、 1400°C 、30 分保持の条件で焼成した。試験片を矩形状に研削で加工し、引っ張り応力が作用する領域を OCT で観察した。その後、三点曲げ試験による強度測定と SEM による破面観察を行った。一方、市販の球状 Al_2O_3 顆粒 (一次粒子径 $0.47\mu\text{m}$) に球状欠陥を導入した Al_2O_3 焼結体の試験片 (以下、試験片 C) は、粒径 $180\mu\text{m}$ の球状黒鉛造孔材を $1\text{vol}\%$ 添加してシェーカーミキサーで原料粉体を混合した後、一軸成形および CIP 成形で成形し、 1600°C 、2 時間保持の条件で焼成した。研削で試験片を加工した後、OCT 観察、三点曲げ試験、破面観察を行った。また、市販の Al_2O_3 粉体 (一次粒子径 $0.10\mu\text{m}$) に粒径 $50\mu\text{m}$ の球状黒鉛造孔材を $1\text{vol}\%$ 添加して、一軸成形および CIP 成形で成形し、 1350°C 、0.5 時間保持の条件で焼成した試料 (以下、試験片 D) についても同様に評価した。

図 1-11 に試験片 A の OCT 観察で観察された欠陥の様子を示す。XZ 面の OCT 像では、上下に対象なコントラストの領域が観察された。同一箇所の YZ 面の OCT 像においても同様のコントラストが現れていた。球状の空孔はその上面および下面で入射光の強い反射が生じるため、OCT 像ではその上下面で高いコントラストが現れると考えられる。従って、図 1-11 に現れたコントラストは球状欠陥に由来すると判断される。また、図 1-12 に示すように、破面観察で得られた破壊源と OCT で観察された球状欠陥は、その場所および寸法がよく一致した。すなわち、

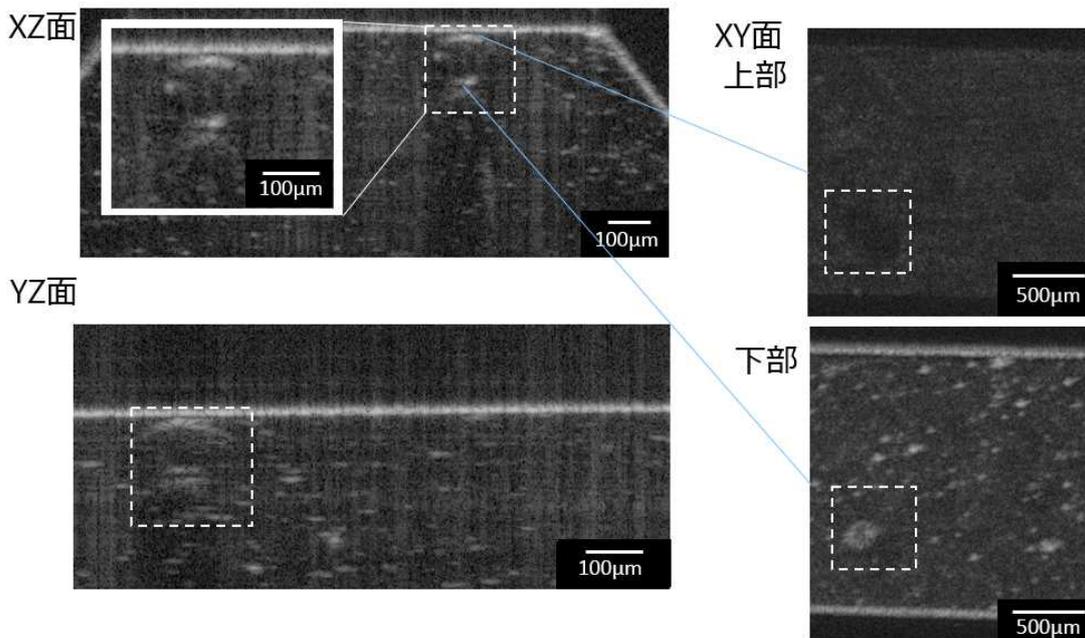


図 1-11 試験片 A の OCT 観察結果

本研究で作製した球状欠陥入り SiO₂ 試験片において、球状欠陥を適確に観察できることが明らかとなった。

図 1-13 に試験片 B での OCT 観察の結果を示す。2次元の XZ 面の OCT 像ではほぼ直線状の高いコントラストの領域が複数確認されたが、これらは3次的に連結しており、導入した板状欠陥の表面で反射したことに由来したコントラストであると考えられる。図 1-13 に示したのは、矩形試験片の引張り面で観察した全領域において寸法が大きい 6 つの欠陥の OCT 像である。約 30~120 μ m の寸法の板状欠陥が異なる位置に存在している様子が観察された。これら

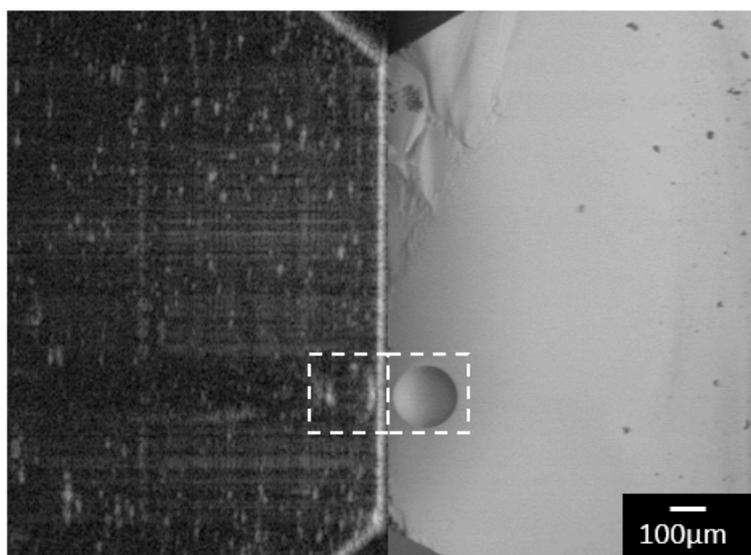


図 1-12 試験片 A における破面の OCT 像 (左) と SEM 像 (右)

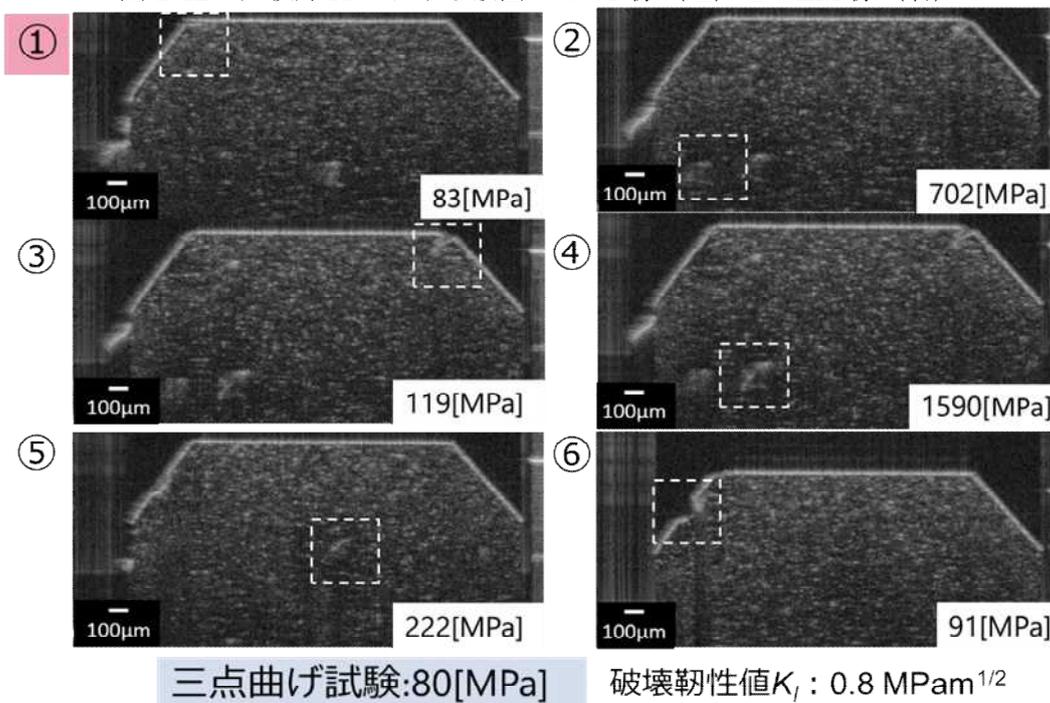


図 1-13 試験片 B の OCT 観察結果と観察された欠陥から算出した予測強度

の板状欠陥を円板状き裂と仮定して、破壊靱性および欠陥の寸法と位置から、破壊応力を予測した(図 1-13)。その結果、図中①における破壊応力が最も小さくなり、その値は 83MPa であった。この試験片を実際に破壊試験して求めた曲げ強度は 80MPa となり、OCT 観察から予測された強度とよく一致した。また、図 1-14 に示すように、破面観察で得られた破壊源の位置、形状、寸法は OCT での観察結果とよく一致し、板状欠陥においても OCT 観察によりその寸法と位置を正確に得られることが明らかとなった。

図 1-15 に試験片 C における OCT 観察の結果を示す。試験片 C においても試験片 A と同様に球状欠陥に由来するコントラストが明瞭に観察された。試験片 C での観察された欠陥のうち寸法が大きい 6 つの OCT 観察結果と予測強度と三点曲げ試験の結果も図 1-15 に併せて示す。この試験片でも球状欠陥に由来するコントラストが観察された。特に、深さ 250 μm に存在する直径約 100nm の球状欠陥もよく観察された(図中③)。また、OCT 観察で得られた欠陥から予測した強度と実際の強度、および、図 1-16 に示すように破面で観察された破壊源の位置と形状は OCT 像で観察された欠陥と一致した。すなわち OCT により破壊源の寸法と位置を定量的に把握することができ、その強度も的確に予測することができた。

図 1-17 に、試験片 D の内部構造の OCT 観察の結果を示す。原画像は(a)に示すとおり、スペckルノイズのある画像であったが、画像処理により導入した球状欠陥が明確に観察されることが明らかとなった(図 1-17(b))。3次元観察したところ多数の欠陥が確認されたが、表面から約 700 μm 下方に存在する欠陥も OCT で検出することができた。この試験片を試験片 A~C と同様に非破壊試験による破壊源の予測と、破壊試験で実際に破壊源となった欠陥の SEM 観察を行った。その結果、両者で検出された破壊源は一致した(図 1-18)。その寸法は約 30 μm であり、実際のセラミックスの強度を支配する欠陥と同程度であることから、現実のセラミックスの非破壊検査でも OCT 観察は有用であることが示唆された。ただし、導入した球状欠陥表面にき裂が存在していなかったことに起因して、破壊源は同じであるが予測した強度よりも高い強度で破壊した。この点は、さらに破壊力学的解析

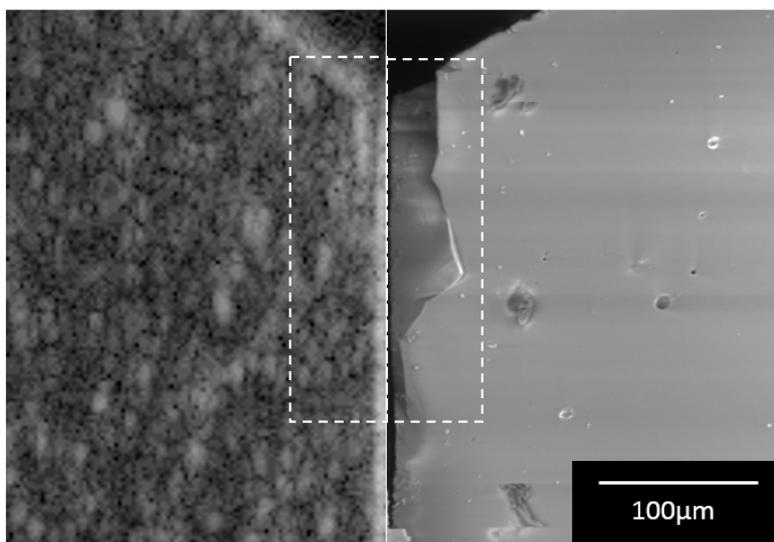


図 1-14 試験片 B における破面のOCT 像(左)とSEM 像(右)

を進めることで改善できると考えている。

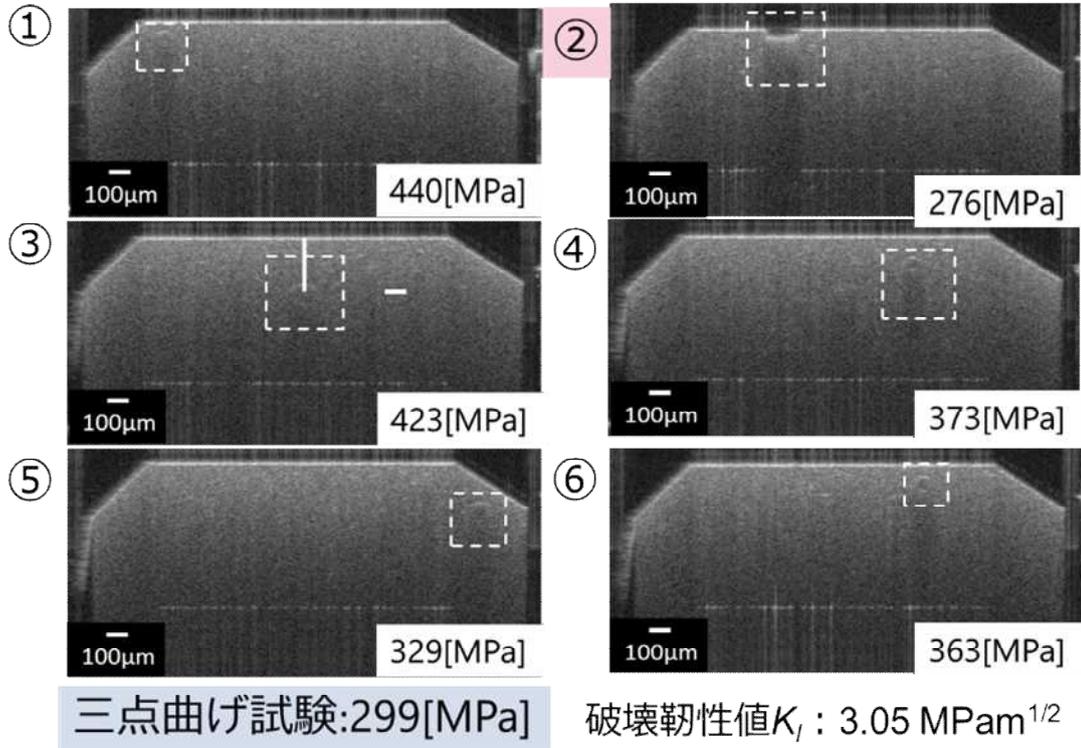


図 1-15 試験片 C の OCT 観察結果と観察された欠陥から算出した予測強度

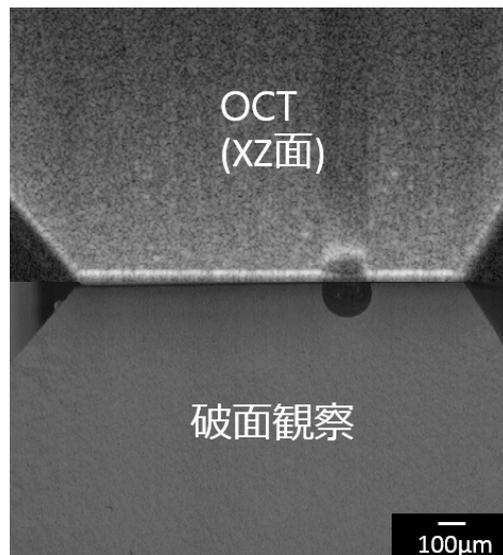


図 1-16 試験片 C における破面の OCT 像(上)と SEM 像(下)

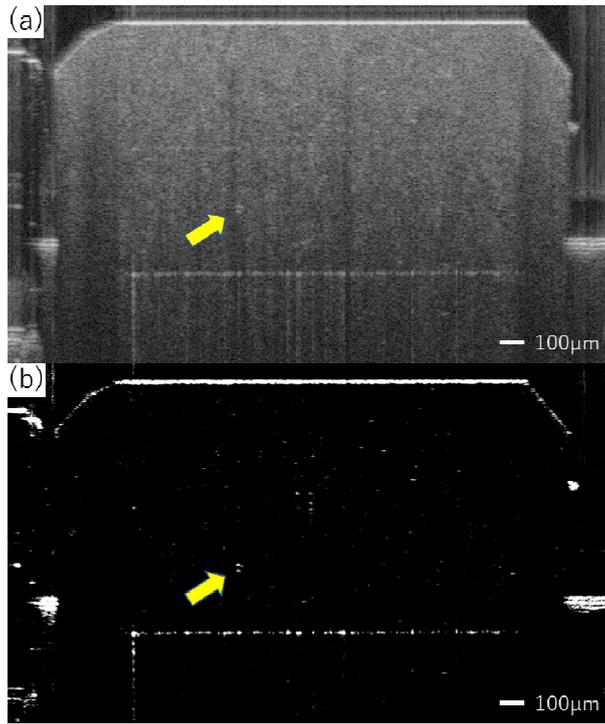


図 1-17 試験片 D における OCT 観察結果と観察された欠陥(図中矢印)

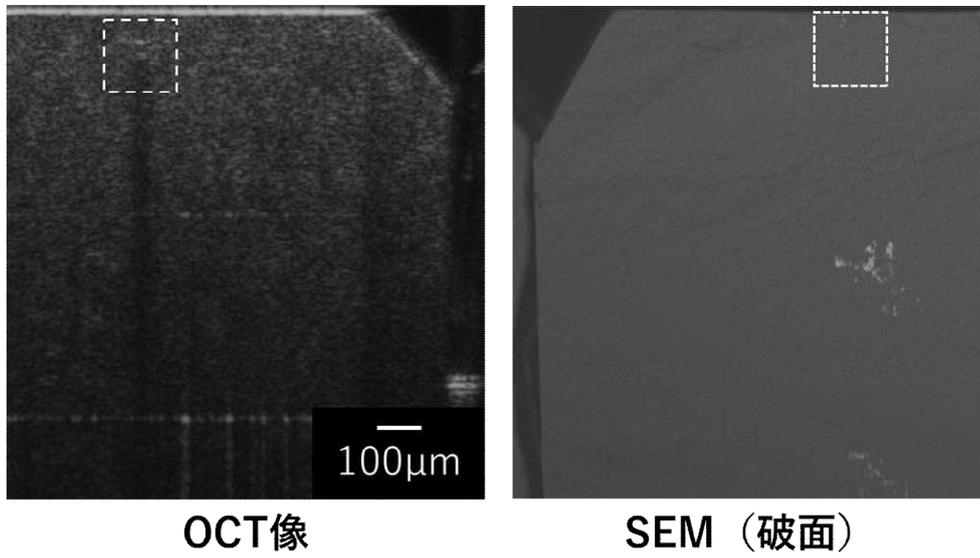


図 1-18 試験片 D における破面のOCT 像(左)とSEM 像(右)

(3)機械学習による OCT 像の画像処理

前述の画像処理は、欠陥を明確化する上で極めて重要である。しかし、OCT によるセラミックス内部構造の観察法を広く普及させるためには、複雑で高度な画像処理の能力と経験によらない手法が必要であると考えられる。そこで、本研究では事例から機械学習によって全自動で画像処理プロセスを構築できる進化的画像処理ソフトウェア (CRAFT-IT (株マシンインテリジェンス)) を導入して、画像処理ツリーの構築を試みた。このために、OCT で取得した原画像と X 線 CT や赤外線顕微鏡から得た目標画像の組み合わせである画像変換の事例を複数用意し、これらを用いて画像処理ツリーの構築を行った。その例を図 1-19 に示す。図 1-19(a)および(b)

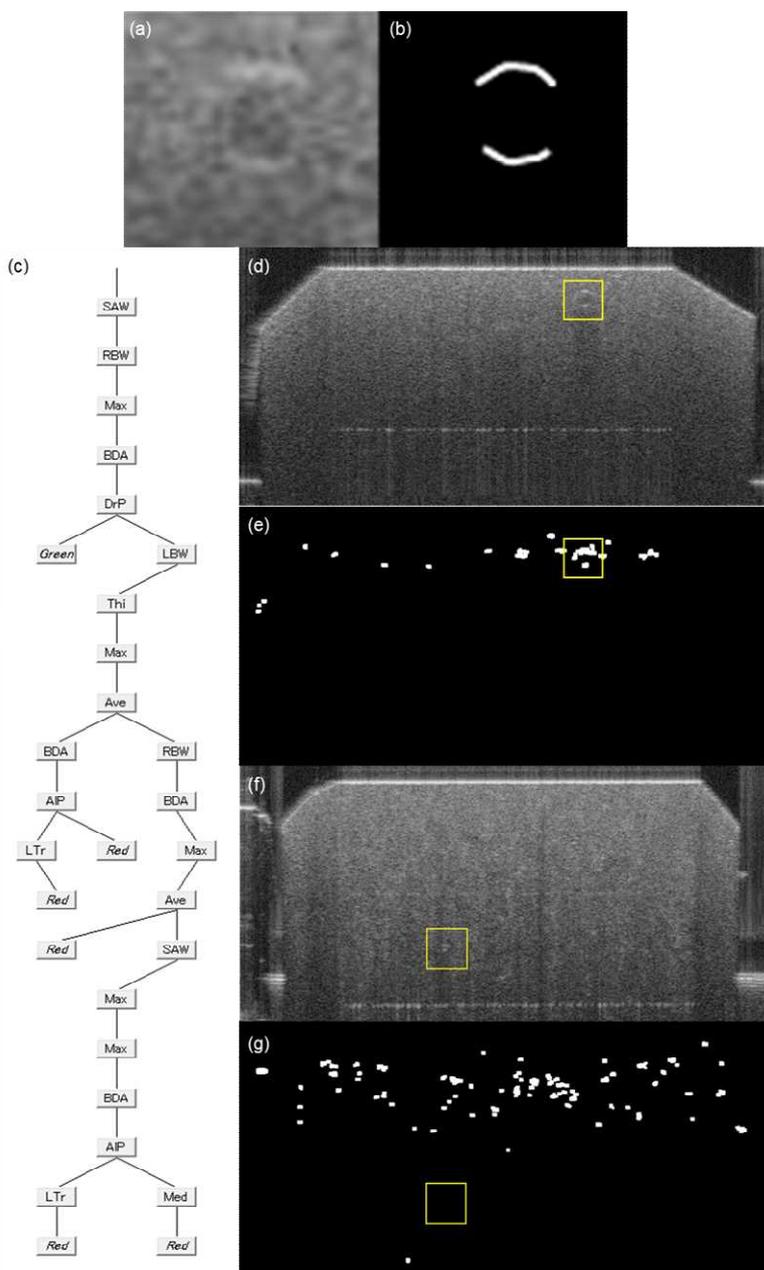


図 1-19 機械学習で行った画像処理ツリーの作成と解析結果

の教師画像を用いて解析した結果、図 1-19(c)のような画像処理ツリーを得た。これを図 1-19(c)の OCT 原画像(図 1-19(d))に適用したところ、図 1-19(e)のような画像が得られた。ここから分かるように、OCT 画像中の球状欠陥を適確に検出できることが明らかとなった。ただし、この画像処理ツリーは、材料の屈折率、粒径、密度に依存すると考えられる。例えば、図 1-19(c)の画像処理ツリーを試験片 D の処理に用いたところ、その欠陥を検出することはできなかった(図 1-19(f)および(g))。この結果から、屈折率、粒径、密度や欠陥の種類異なる各種材料について、画像処理ツリーを作成し、これをデータベース化することで、OCT による内部構造観察を様々な材料に適用できることが明らかとなった。

5.2 OCTによる微粒子液中分散プロセスにおける構造形成過程のリアルタイム3次元観察法の確立

(1) せん断場を印加しない場合のスラリーの内部構造の OCT 観察

Al₂O₃ 粉体(住友化学製 AES12)を水に分散させてスラリー(分散剤無添加、固体濃度 5vol%)を調整した。図 2-1 にこのスラリーを側方から観察した OCT 像を示す。画像の Z 方向(上下方向)が重力の作用する方向である。明るさとコントラストは原画像から調整している。画像中には明るい点が存在していた。原料粉体の一次粒子径は約 0.3μm であることから、明るく見える領域は凝集体であると判断される。これらの明るい領域は、時間とともに Z 方向に移動していく様子が観察された。すなわち、生じた凝集体が時間とともに沈降していく様子が確認された。沈降速度は約 0.88μm/sec であった。ストークスの式に凝集体密度(相対密度を 20%と仮定して 1.59g/cm³)、スラリーの密度(1.15g/cm³)、スラリーの粘度(0.12Pa・s)を代入して算出された凝集粒子径は 21μm であった。一方、高輝度領域の円相当径の平均は 15.7μm であり、OCTによりスラリー中の凝集体とその沈降挙動を観察できることが明らかとなった。

Al₂O₃ 粉体(住友化学製 AES11)を水に分散させて調整したスラリー(分散剤無添加、固体濃度 5vol%)を調整した。これを 7mm 角のガラスセルに投入し、上方、および、側方から OCT 観察した。図 2-2 に上方から観察したもの、および、上方から深さ 0.5mm における断面像を示す。スラリーを投入して観察開始 0 秒後には、Al₂O₃ 粉体が水中に均一に分散しており全体に均質なコントラストとなった。この像の明るさとコントラストを調整したところ、特徴的な領域は現れなかったが、所定の時間経過後の OCT 像(明るさとコントラストの調整は 0 秒後と同様)では、明るい点が増加するとともに、その領域が拡大している様子が観察された。明るい点は屈折率差に起

図 2-1 OCT で観察した Al₂O₃ スラリーの内部構造(側方からの観察) 図非公開

因した光の反射が生じていることに由来していることから、時間の経過とともに Al_2O_3 粉体が水中で凝集していくことに対応していると考えられる。生成した凝集体のクラスター面積を計測し、累積頻度に対して両対数プロットした(図 2-3)。その結果、凝集体形成初期には、両者の関係は上に凸であった。これは、凝集体の寸法が正規分布に支配されていることを意味している。また、時間の経過とともに両者の関係は直線的になったが、これはネットワーク形成のパーコレーション閾値となったためであると考えられる。さらに、多数の凝集体を形成した場合には、粗大なクラスターが存在することで下に凸の曲線となった。このように、OCT 像から、スラリーの凝集に伴う構造形成の様子が解析できることが分かった。

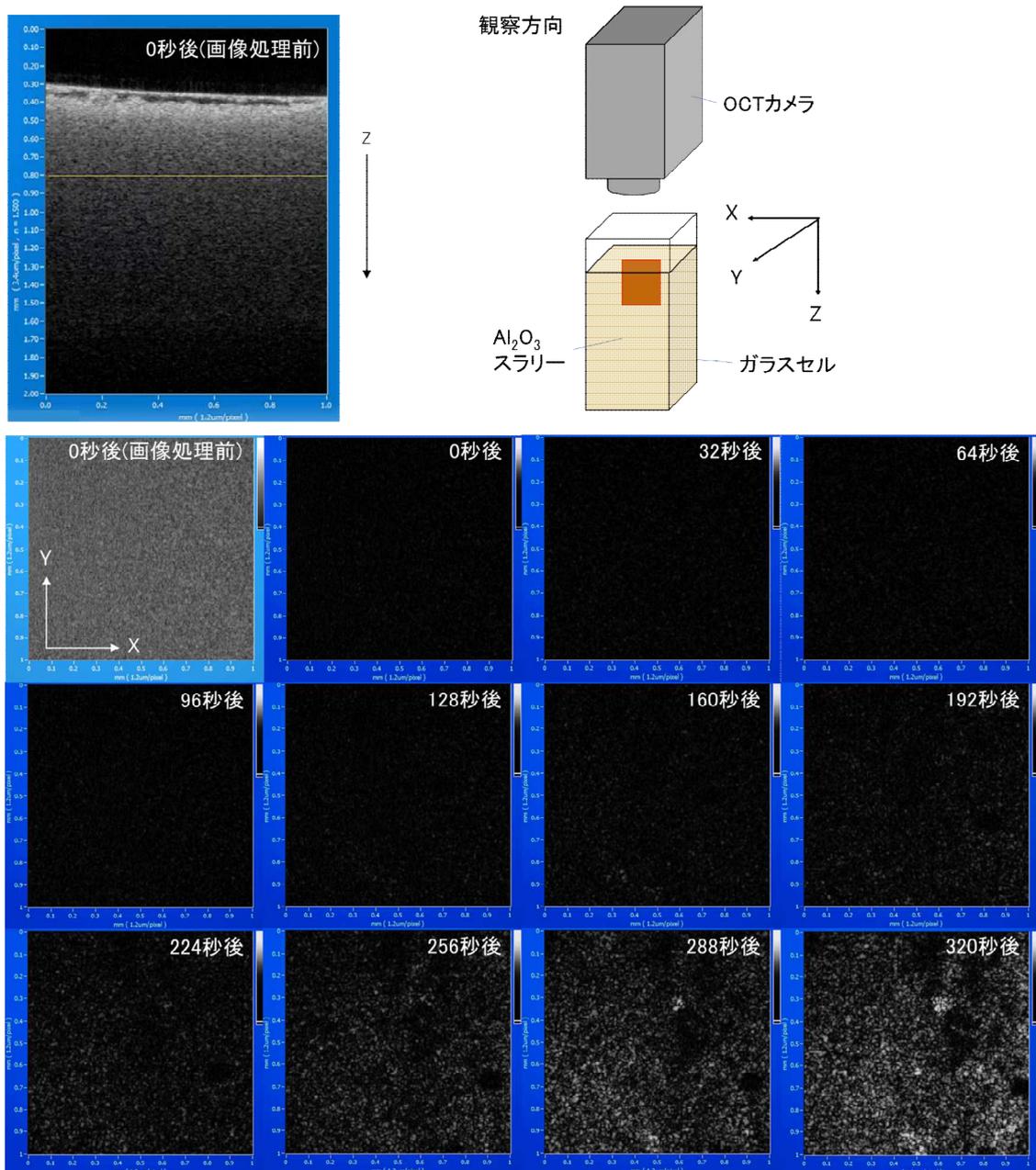


図 2-2 OCT で観察した Al_2O_3 スラリーの内部構造(上方からの観察)



図 2-3 OCT で観察されたクラスターの面積と累積頻度の関係 図非公開

(2) せん断場を印加した場合のスラリーの内部構造変化の OCT 観察

せん断場を印加しながらスラリーの内部構造変化を観察するために、コーンプレート型レオメーターを導入し、プレートをガラスとして下方に OCT カメラを設置した(図 2-4)。 Al_2O_3 粉体(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、住友化学 AA-03)を分散剤を添加せずに水に分散させて固体体積分率 5vol% のスラリーを調製した。図 2-5 にせん断場を印加しながら観察したスラリーの内部構造を示す。観察中に、微粒子がローターの回転方向に移動する様子が見られた。一般には、ローターからプレートまでは線形的に速度分布が変化すると考えられている。しかし、今回のスラリーでは、低せん断速度(図中 10~12s)においてガラスプレート近傍の粒子はほとんど動かず、回転するコーンローター近傍のみローターの回転方向に構造が変化した。高せん断速度(図中 83~85s)では、すべての粒子が流動している様子が確認された。コントラストを調整して、明るい領域、すなわち、反射源が多く存在する領域のみを抽出(図 2-5 右)すると、微粒子がネットワークを形成している様子が確認された。これは、これまでにもその場固化法で観察されてきたスラリー

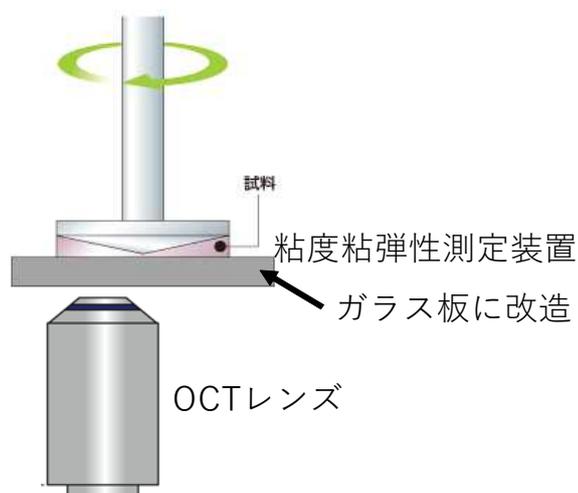


図 2-4 レオメーターに設置した OCT カメラ

の内部構造によく類似しており、OCT においてもせん断場印加の下でスラリーの内部構造を観察できることが明らかとなった。

そこで、粒子集合構造が異なると考えられるスラリーを対象として OCT による内部構造観察の実験を進めた。具体的には、微粒子のゼータ電位はpH により変化してスラリー中の分散凝

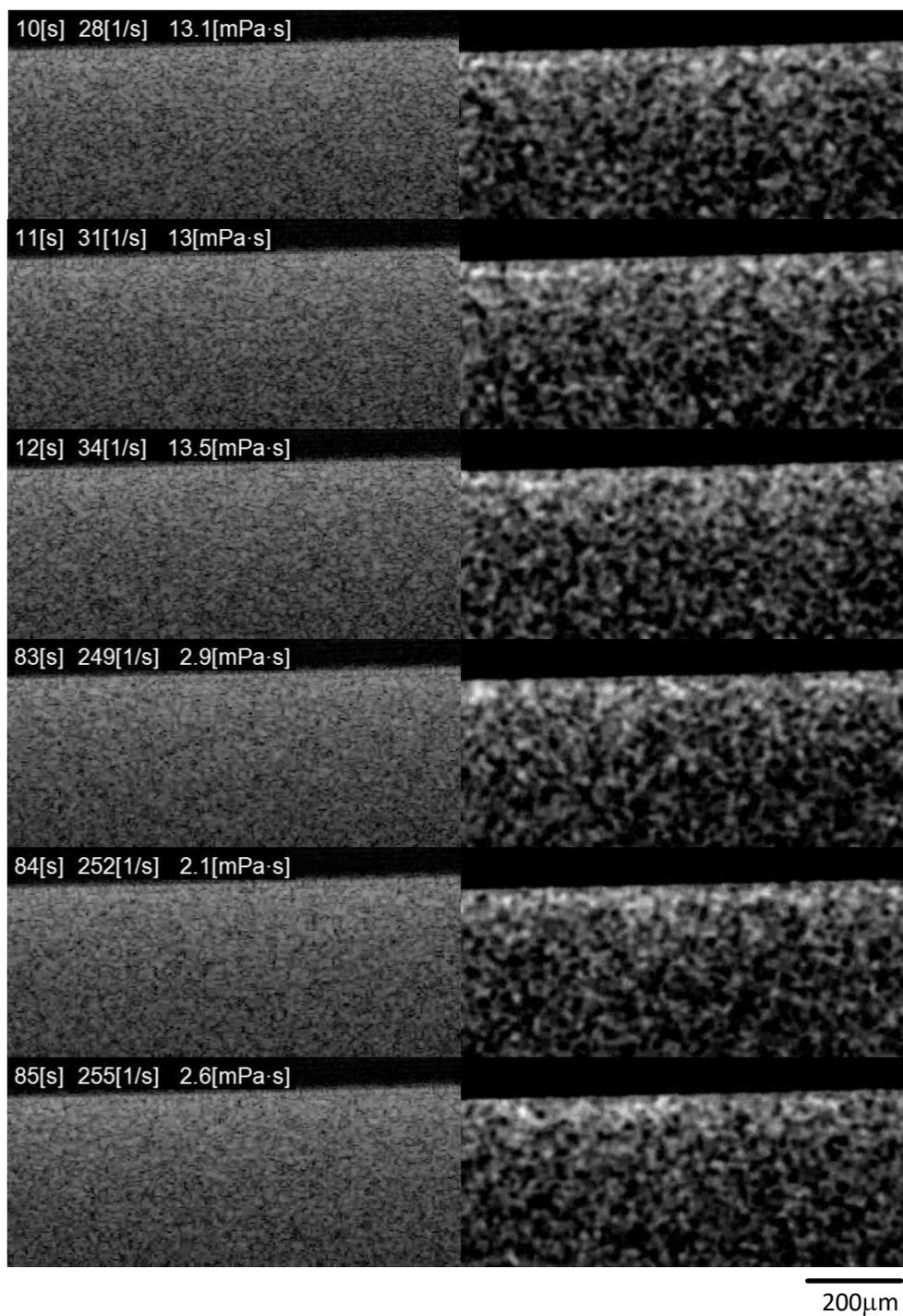


図 2-5 せん断場を印加しながら OCT 観察して得られたスラリーの内部構造
左：OCT 原画像 右：左の原画像を画像処理した後の画像

集状態が異なることが報告されていることから、本研究でも pH の異なるスラリーを調製し、その内部構造変化を観察した。このために、 Al_2O_3 粉体（住友化学（株）、AA-03）を純水に対して 10 vol% となるように添加し、ボールミル処理を 24 時間施すことでスラリーを調製した。スラリーの pH は HNO_3 と $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を用いて、pH2.6 及び pH9.1 に調製した。OCT 観察と流動曲線の測定は、せん断場をかける前に 4 分間スラリーを静置させた後に、せん断速度は 10 から 300 s^{-1} まで毎秒 3.22 s^{-1} で上昇させた後、 10 s^{-1} まで減少させることを同スラリーで 4 回繰り返す条件で行った。撮影箇所はステージの中心から 16.5 mm の位置とした。得られた OCT 像について画像処理を施し、反射が強く生じた領域を強調させて表示した。

図 2-6 にレオメーターで測定したスラリーの見かけ粘度とせん断速度の関係を示す。pH2.6 のスラリーはせん断速度に依存せず粘度はほぼ一定値であった。一方、pH9.1 ではせん断速度が上昇するに従って粘度が低下した。用いた Al_2O_3 粉体の等電点は pH1.5 及

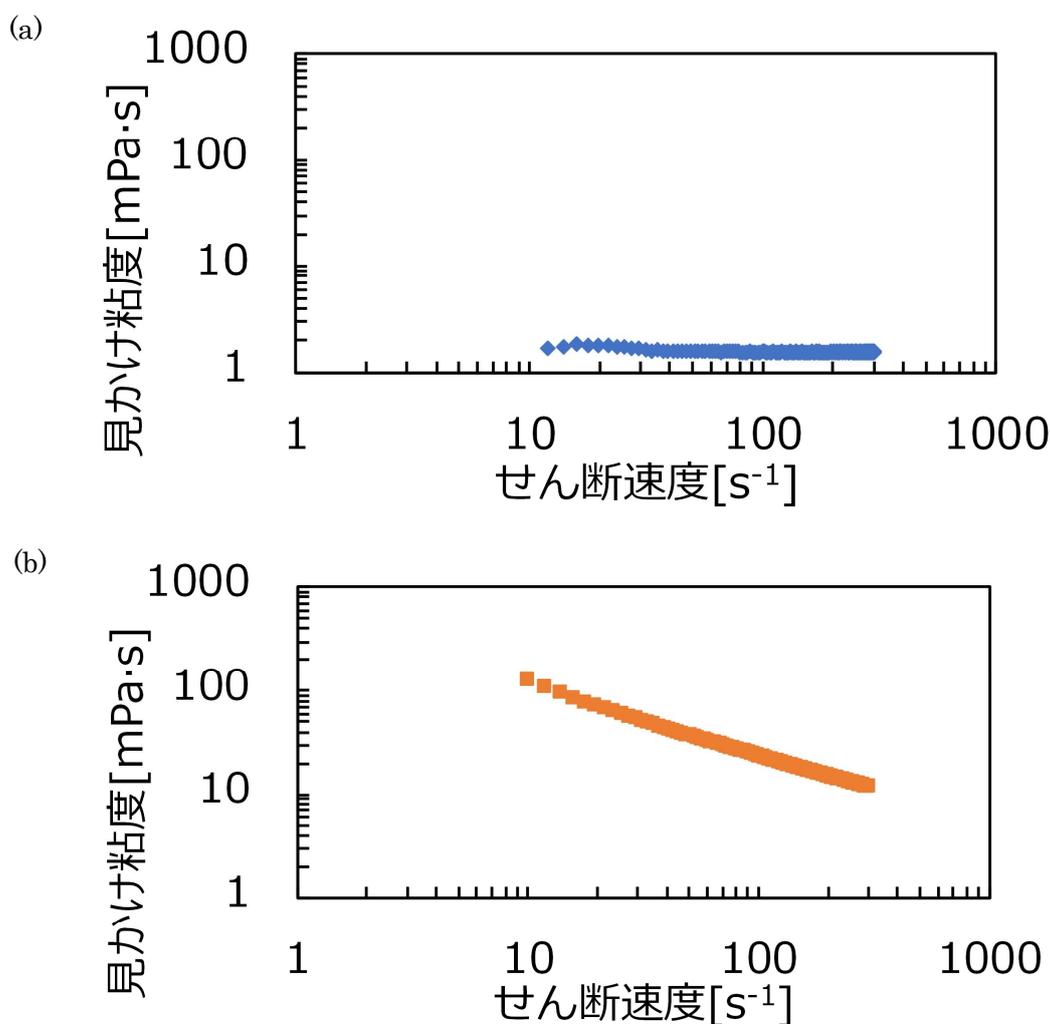


図 2-6 OCT 観察に用いたアルミナスラリーの見かけ粘度
(a) pH1.5 と 電位 55mV、(b)pH9.3 と 電位-19mV

び9.3でそれぞれ55、-19 mVであることから、前者は Al_2O_3 粒子が良好に分散しているのに対して、後者の等電点近傍のスラリーでは微粒子が凝集して存在していることが予想される。図2-7にOCTで観察したスラリーの様子を示す。図2-7(a)及び(b)はそれぞれpH1.5、pH9.3の時に撮影したものである。像下部はサファイア製平板を表し、微粒子と水の界面で反射は起こることからOCTで観察された輝点は Al_2O_3 粒子が多く存在する箇所、すなわち、 Al_2O_3 粒子が凝集体として存在している箇所であると考えられる。(a)のせん断速度の異なる結果を比較すると得られたOCT像に大きな変化を見出せなかった。これは、 Al_2O_3 粒子がわずかに凝集していたとしても、ここが独立して存在しており、せん断場の印加により、粒子集合構造が変化しないことを意味している。図2-7に示したように、このスラリーの粘度、すなわち、せん断場印加に対する流体の変形抵抗が、せん断速度の増加に依存せず一定であったのは、このような粒子集合構造が大きく変化しないことによるものであることが確認された。一方、pH9.3である(b)のせん断速度の異なるOCT像をを比較すると、 10 s^{-1} のせん断場を印可した場合と比較して 300 s^{-1} のせん断場を印可した時の方が輝点の数が減少していた。また、輝点の大きさもせん断速度の

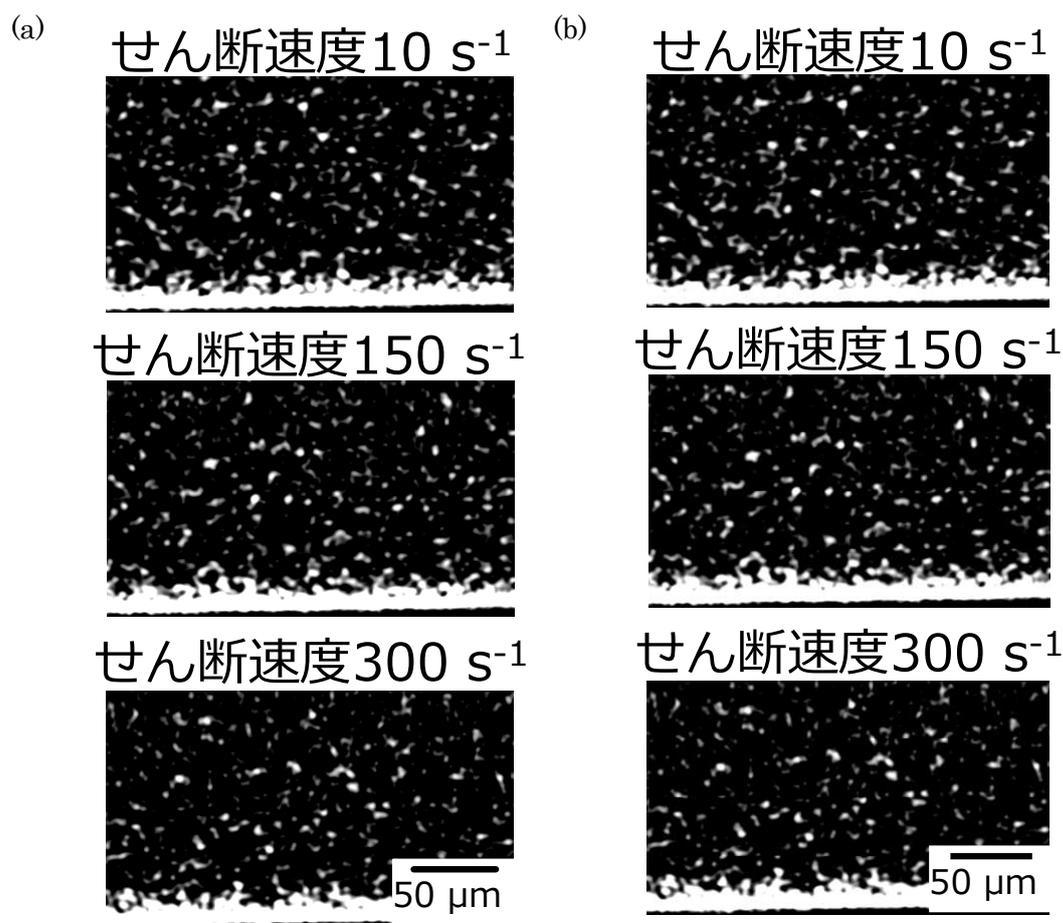


図2-7 せん断速度を変化させながら観察したアルミナスラリーのOCT像
(a) pH1.5 ζ 電位 55mV、(b) pH9.3 ζ 電位 -19mV

増加とともに小さくなることも観察された。すなわち、pH9.3のスラリーでは Al_2O_3 粒子の凝集体がせん断場印加により解砕されていく様子が観察された。

そこで、せん断場を印加しながら OCT 観察できるシステムを利用して、スラリーの内部構造に関する定量的な評価を行った。図 2-8(a)に静止状態にある pH9.3 のスラリーを 3D 構築し、解析した結果を示す。使用した粒子の一次粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ であるのに対し、 $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子が 3 次元空間に多数存在していることが確認されたことから、粒子が 3 次元のネットワーク構造を構築していることが確認された。よって従来粘度や電位から考えられてきた分散及び凝集状態を観察によって確認することに成功した。図 2-8(b)に、この解析において得られたクラスタサイズとせん断速度の関係を示す。これより、大きな体積を有するクラスタがせん断場の印加により減少していく、すなわち、凝集体の作るネットワーク

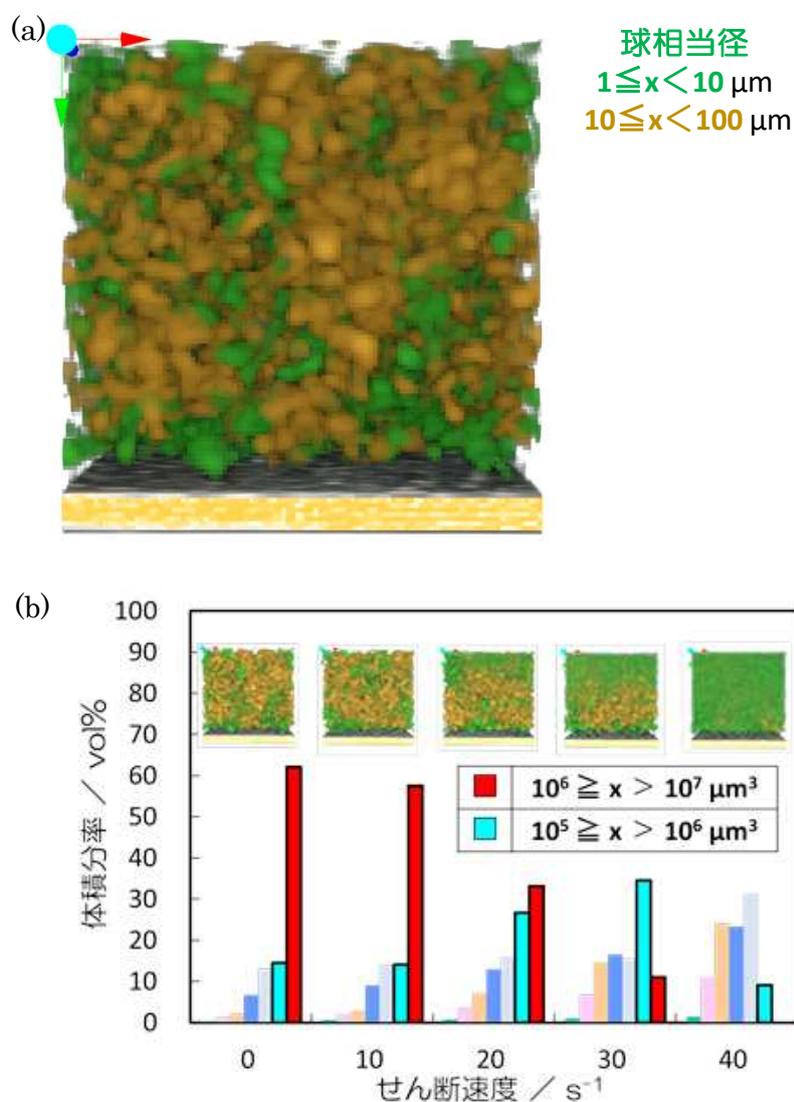


図 2-8 (a)アルミナスラリーの OCT 像と(b)その中のクラスタサイズの分布とせん断速度の関係

がせん断場の印加により解消されていく様子が確認された。

一方、せん断場の印加と共に、pH9.3 のスラリーでは、粒子の大きさがせん断速度の上昇に伴い小さくなる様子が確認された。そこで、OCT 像における輝点のサイズを測定し、

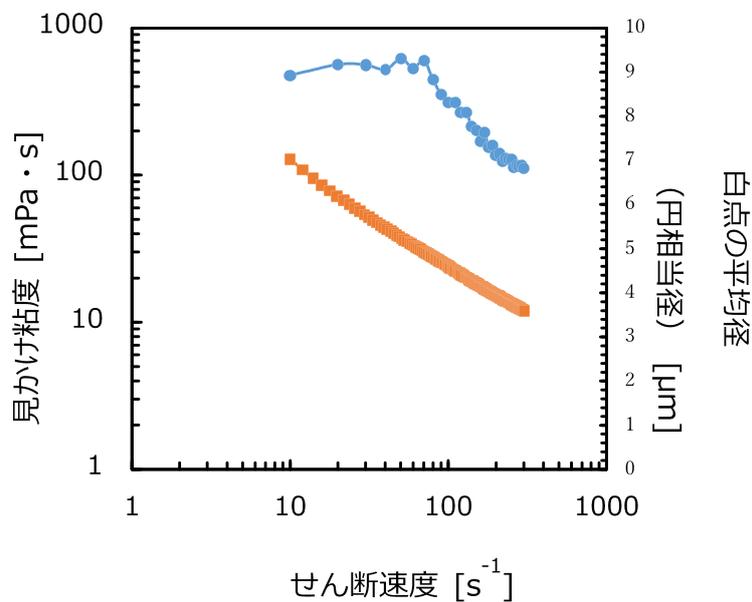


図 2-9 アルミナスラリーの見かけ粘度、せん断速度と白点の平均径の関係

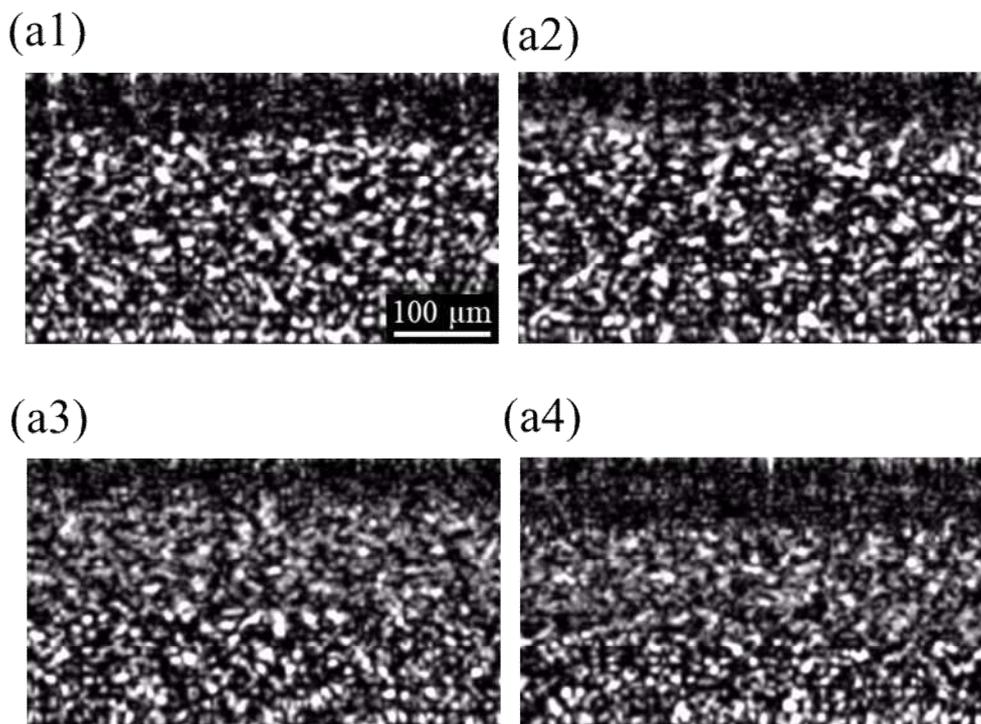


図 2-10 PEI-OA で表面改質した 20vol%SiO₂ スラリーのせん断速度の増加に伴う内部構造変化

これと見かけ粘度の関係をプロットした (図 2-9)。せん断速度が 10 から 70 まで増加する際に、粘度は低下したにも関わらず、しつとも白点の平均径のサイズは変化しなかった。しかし、70 よりもせん断速度が増加すると、白点の平均径と粘度は減少した。すなわち、アルミナスラリーの粘度は、せん断速度が小さいときには凝集体からなるネットワークが切断して粘度は低下し、その後、凝集体のサイズが小さくなることでさらに粘度が低下することが明らかとなった。

また、後述の PEI-OA で表面改質して作製した SiO_2 スラリーのせん断場印加下での内部構造変化の OCT 観察も行った (図 2-10)。その結果、すべり面の高さが低く、画像からも上部に大きな明部が確認されなかったことから、スラリー内の粒子が沈降していることが確認された。これは粒子充填量が少なく粒子径もミクロンサイズであるため、試験を開始するまでの時間で沈降が進行したと考えられる。また、時間経過によりすべり面の高さは低下しているものの、沈降面は上昇していることが確認できる。これはせん断速度を印加することによって沈降層がほぐれた影響であると考えられる。

5.3 OCTによる成形プロセスにおける構造形成過程のリアルタイム3次元観察

(1) スラリーの乾燥過程のOCT観察

Al_2O_3 粉体(住友化学製 AKP-50)にポリカルボン酸系分散剤(中京油脂製 セルナ D305)を添加して水を分散媒としたスラリー(固体濃度 30vol%)を調整した。これをスライドガラスに滴下したものを上方から OCT 観察した(図 3-1)。前節で示したように、スラリーは当初ブラウン運動に起因していると考えられる揺らいだ像が観察され、乾燥がスラリーの端部から進行した。また、これに伴って、スラリーの厚さが減少した。さらに観察が進行することにより、全体の動きが停止した後、さらに乾燥を続けたところ、試料の中央部に明るいコントラストの領域が現れた。こ

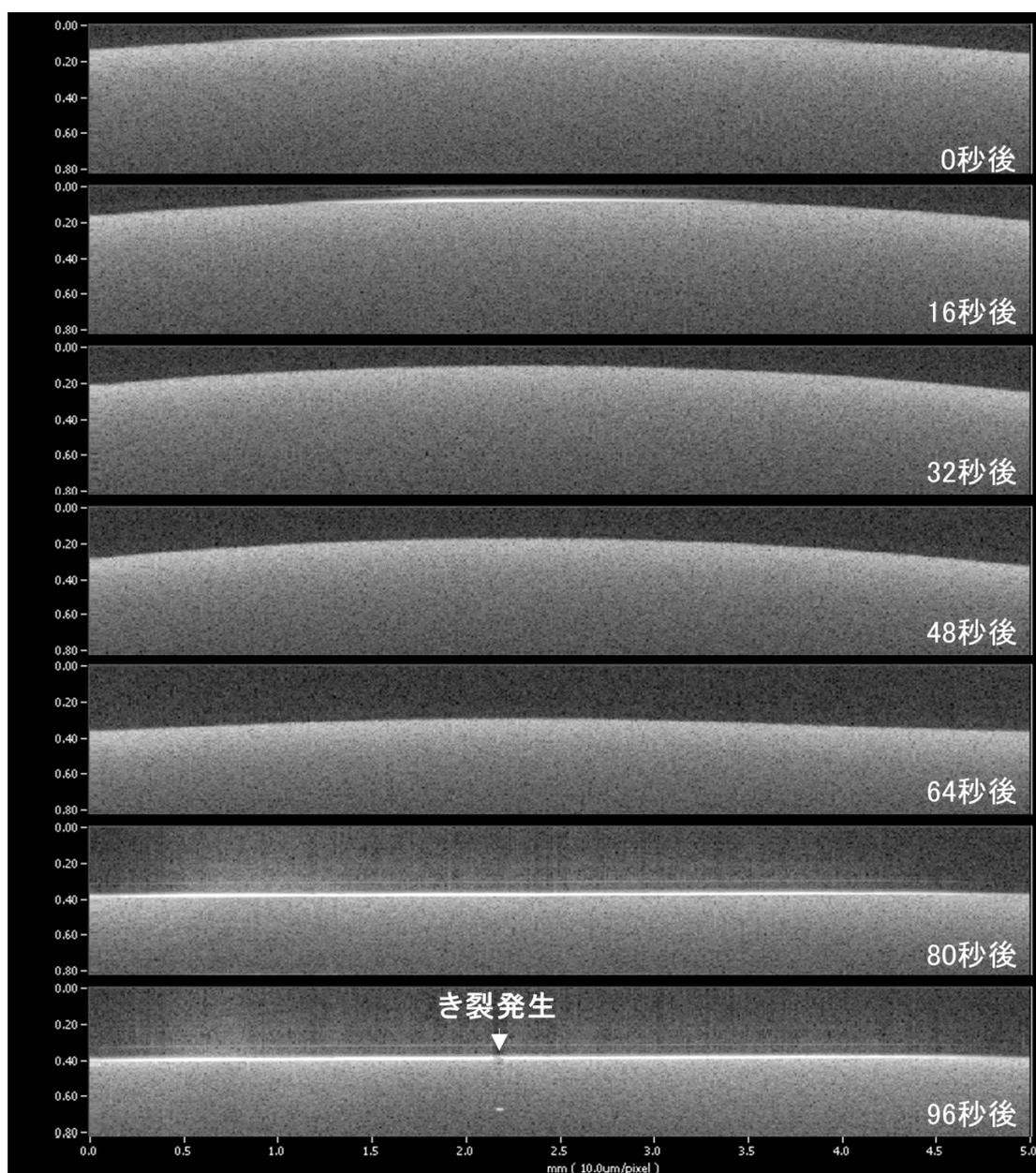


図3-1 OCTで観察した Al_2O_3 スラリーの乾燥過程

これは、目視でも観察されたが乾燥した成形体に発生したき裂であった。このように、OCT によりき裂の発生過程を観察できることが明らかとなった。

噴霧乾燥法は、噴霧したスラリー液滴を乾燥して造粒体を得る方法であり、食品から材料製造まで広く用いられている。このプロセスにおいて、スラリーが乾燥過程の理解は重要であり、実験的・計算科学手法でスラリー液滴の乾燥挙動に関する研究がなされているが、その内部構造の変化を直接観察することは難しかった。図 3-2 は、アルミナスラリーの液滴の乾燥挙動を SS-OCT (IVS-2000-HR、santec (株)) にて観察 (B-scan) したものである。アルミナスラリーは、市販のアルミナ粉体 (TM-DAR、大明化学工業 (株)、平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$) に粉体総量の $0.7\text{wt}\%$ の高分子分散剤 (セルナ D305、中京油脂 (株)) を添加し、固体含有量 $20\text{vol}\%$ となるように水中に分散させて調製した。図 3-2(a)~(l) は 20fps で測定した動画から 5 秒毎のスナップショットを抽出したものである。静止画では明瞭ではないが、液滴内部は当初 (図(a)、(b)) 激しく動いている様子と、ドライヤーで送風した後 (図 3-2(c)) からは、液面が激しく波打っている様子が観察さ

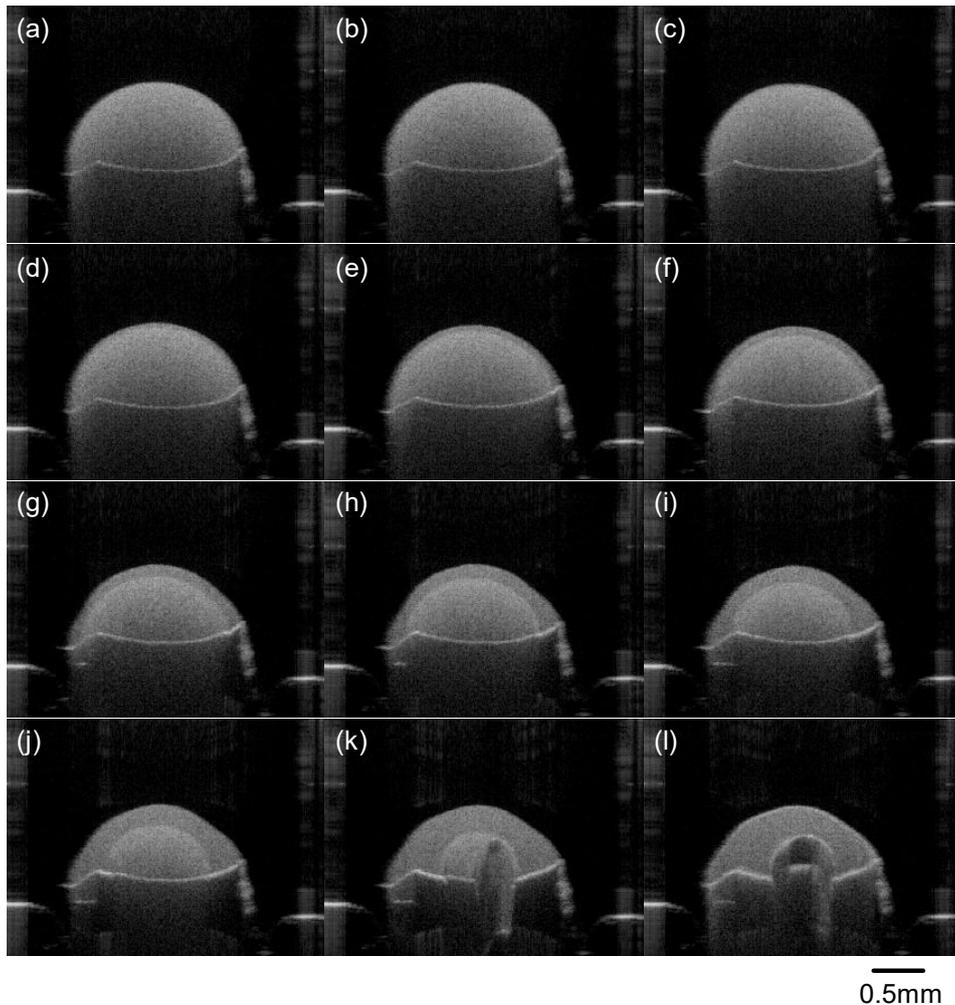


図 9 アルミナスラリーの見かけ粘度、せん断速度と白点の平均径の関係

れた。内部の動きは、分散したアルミナ粒子のブラウン運動によるものと考えられる。その後、図 3-2(d)には表面に静止した層が観察され、その層は次第に厚さを増していった(図 3-2(e)~(j))。また、この層の形成に伴って全体の体積が減少していった。従って、表面には乾燥で生じた固定相が、内部には液相が残存している状態であることがわかる。ある時点(図 3-2(k))で、内部に空洞ができてはじめ、この空洞は成長して乾燥は終了した。また、このような空洞を 3 次元的に観察するために、得られた乾燥体を 3 次元観察した。その結果を図 3-3 に示す。図 3-3(a)から (o)は、乾燥体の前端から後端までを 250 μm 毎にスライスしたスナップショットである(実際の奥行き方向のスキャンは 5 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ で行った)。これらの断面像から、空洞の 3 次元形態が確認された。

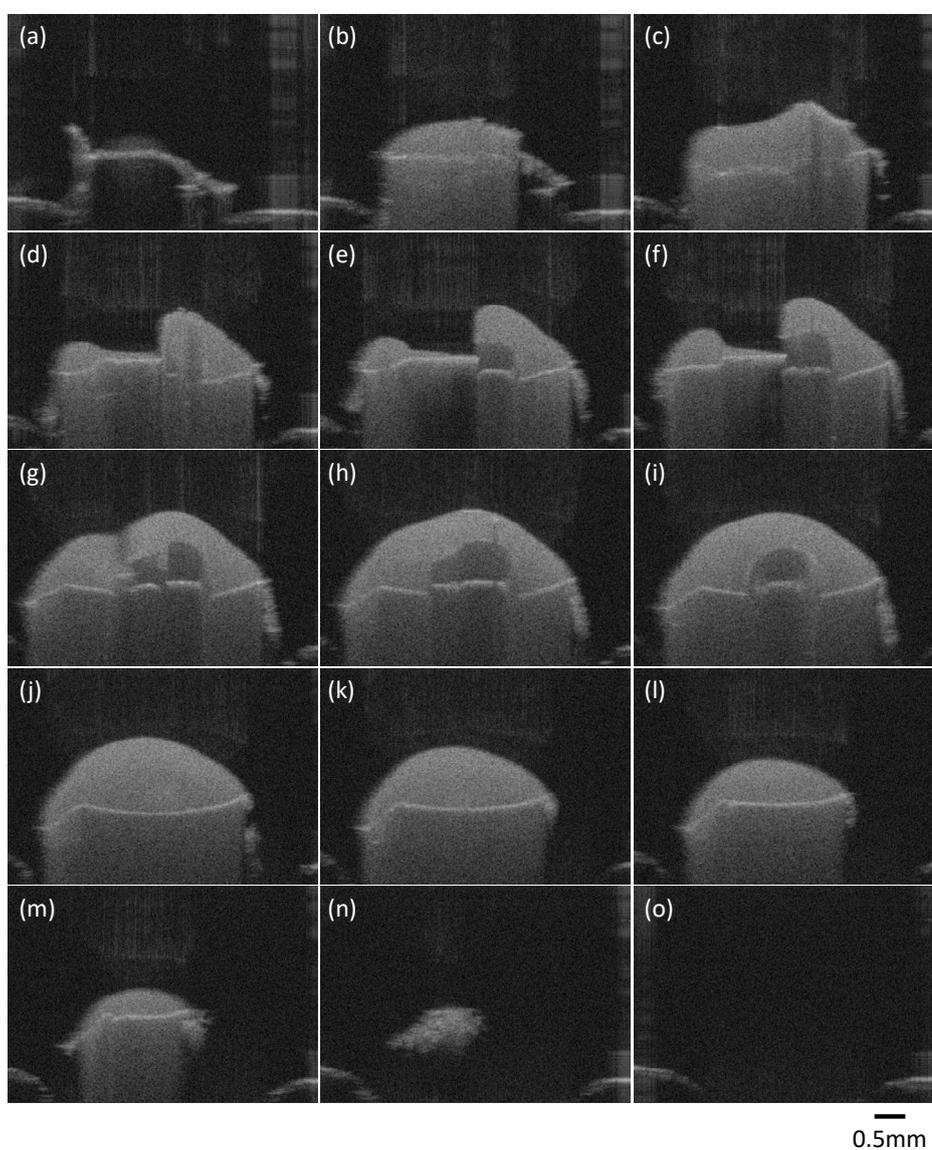


図 3-3 乾燥した液滴の内部構造

また、電子天秤にヒーターを設置したシステム(OCT-TG 複合システム)を構築することにより、ドクターブレード法で成形した成形体の乾燥挙動を OCT 観察することを試みた。スラリーは市販のアルミナ粉体(TM-DAR、大明化学製)を用い、エタノールに高分子分散剤(セルナ E503、中京油脂製)とステアリン酸を添加して調製し、さらに、バインダーとして PVB を 5 および 10wt% 添加したものをを用いた。これをドクターブレード法で厚さ約1mmのシート成形体とを得た。これを電子天秤にて重量を測定しながら、上部に設置した赤外線ヒーターにて 40°C に加熱しながら OCT 観察を行った。図 3-4 および 3-5 にバインダー添加量 5 および 10wt% のシート成形体の乾燥に伴う重量変化と OCT 観察の結果を示す。図中下方の数字は左から経過時間、温度、エタノールの残存率である。バインダー添加量が 5wt% では、恒率乾燥期間は大きな変化はなかったが、減率乾燥期間中に、空気とエタノールの屈折率差に起因すると考えられるコントラスト差が観察され、その領域の界面はしたから上に移動していった。これは、エタノールが上方に移動した後、シート成形体の表面から乾燥していくことに対応していると考えられる。このスラリーではき裂発生や変形は観察されなかった。一方、バインダー添加量 10% では、途中まで 5wt% 添加と同様の挙動であったが、その変化は下半分にとどまり、エタノール残存量が 17.5% となっ

図 3-4 OCT-TG システムで観察したアルミナシート成形体の重量変化と内部構造
(PVB5wt%添加) 図非公開

図 3-5 OCT-TG システムで観察したアルミナシート成形体の重量変化と内部構造
(PVB10wt%添加) 図非公開

たところできれつが発生することが明らかとなった。このようなスラリーの内部構造の変化を重量変化と共に可視化できたことは、これまでブラックボックスとしてきたスラリーの乾燥過程についても重要な知見をもたらすものと考えられる。

(2) スラリーの鋳込み成形過程のOCT観察

JST A-STEP ステージIの加納PLのグループから提供された粉砕法により得られた Al_2O_3 スラリーを用い、鋳込み成形過程のOCT観察を試みた。鋳込み成形は市販の鋳込み成形用石膏型に Al_2O_3 スラリーを滴下することにより行い、OCT観察は側方から行った。図3-6に示すように、スラリー滴下0秒後には全体にスラリー中のブラウン運動に起因した揺らぎが観察され均質な構造を示していたが、時間の経過とともに石膏型の近傍から粗大な明るい領域が現れて構造の変化が緩慢となった。これより、今回の鋳込み成形では、石膏型への吸水に伴って凝集体を形成しながら着肉していくことが明らかとなった。

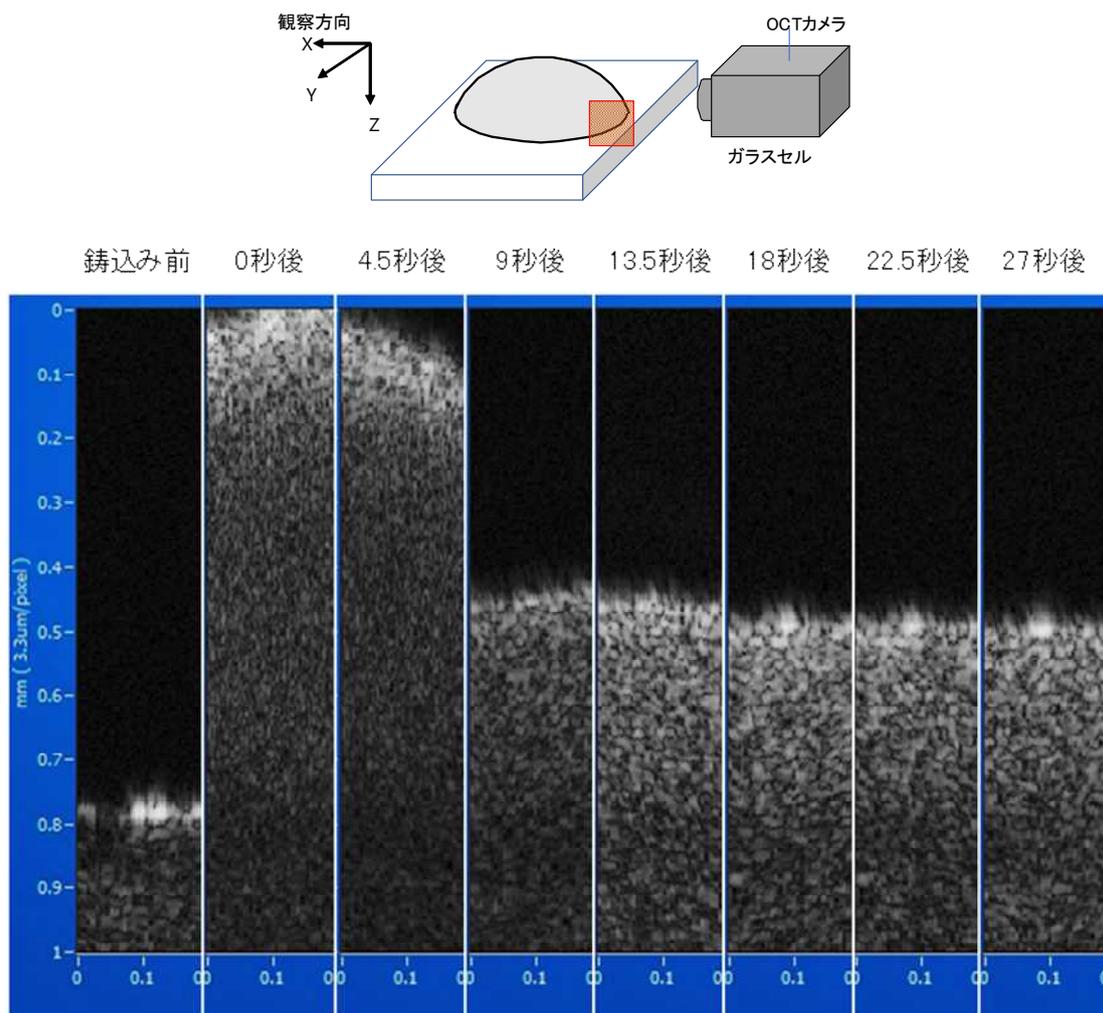


図3-6 OCTで観察した Al_2O_3 スラリーの鋳込み成形過程

(3) 顆粒を用いた乾式成形過程のOCT観察

顆粒を用いた乾式成形過程における成形体の内部構造変化を明らかにするために、図 3-7 のようなアクリル製の透明成形型 ($\phi 15\text{mm}$) を作製し、この中に顆粒を充填させて上下から加圧しながら側面から OCT 観察を行った。実験には市販の Al_2O_3 顆粒 (平均粒径 $50\mu\text{m}$ 、DS-25、大明化学工業(株)製) を供した。加圧は材料試験機 (オートグラフ AG-X、(株)島津製作所製) を用いて、 $0\sim 90\text{N}$ ($0\sim 500\text{kPa}$) の範囲で行った。図 3-8 は加圧中にその場観察した成形体内部の OCT 原画像 (左図) と画像処理後の画像 (右図) である。OCT 原画像では反射が多く生じた領域を明るく表示されているが、画像処理後の画像では明暗を反転しており、大きな空隙などが明るく表示されている。加圧方向は左から右方向である。画像処理後の画像より、 $20\sim 100\mu\text{m}$ 程度の大きさの暗い領域が多数観察された。その寸法を考慮すると、これらは顆粒であり、明るい領域は顆粒間に存在する空隙であると考えられる。加圧開始後に、画像全体で顆粒が左から右に移動している様子が観察されるとともに、観察面から消失あるいは出現している顆粒も観察され、3次元的に顆粒の再配列が生じていることが示唆された。これは、3次元的に観察することで顆粒の動きを把握できるものと考えられる。



図 3-7 透明成形型を用いて行った乾式成形過程の OCT 観察の様子

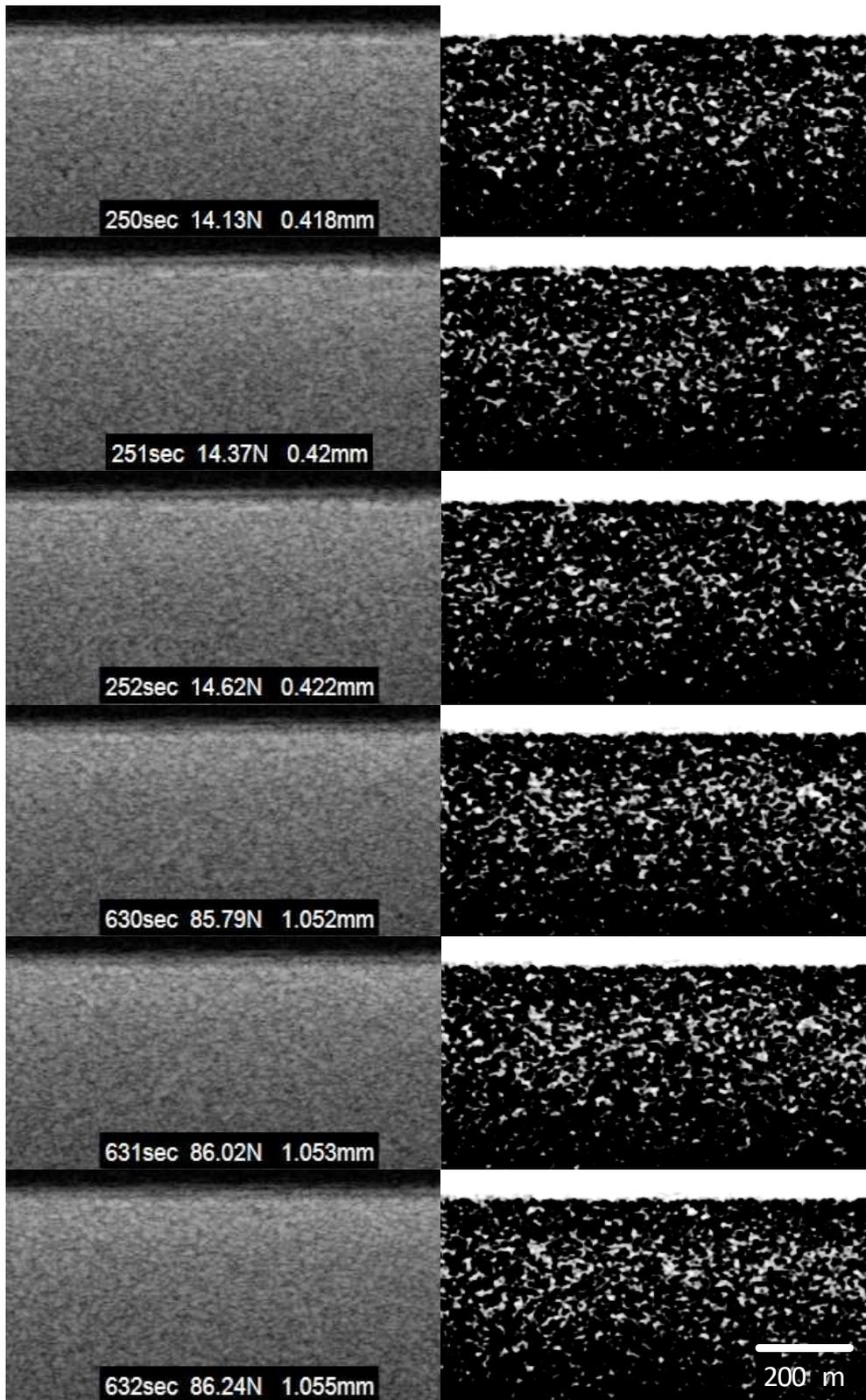


図 3-8 透明成形型を用いて行った乾式成形過程の OCT 観察の様子

そこで、断層画像の 3 次元画像解析ソフトウェア(ExFact、日本ビジュアルサイエンス(株)製)を用い、一軸加圧成形過程における粉体層中の空隙形態の変化過程の 3 次元可視化を試みた。図 3-9 (A) は、3 次元可視化された空隙形態の例(変位 2.0mm、荷重約 91N (1.9MPa) 時点)である。不定形状の空隙は、下部カラーバーで示すように、同体積の球の直径(有効直径)で近似し、指定の寸法範囲で分類し、対応する色で表示した。図 3-9 (A) の観察範囲では、B-scan 方向(加圧方向)にも空隙サイズの分布はあるものの、より顕著にはアクリル型の内壁側により大きな空隙が分布していた。これは、粉体層における圧力分布に起因すると考えられる。より定量的な評価のために、一軸加圧下での同一空間内の空隙の変化過程を追跡した。図 3-9 (B) より、加圧に伴って空隙の大きさと形状が顕著に変化していることが分かる。本結果をもとに、各段階における全空隙の体積分率を求めた。加圧に伴う全空隙の体積分率の変化を図 3-10 (A) に示す。図 3-10 (A) より、空隙量は圧力の増加とともに減少することが明らかとなった。また、空隙量の減少が顆粒の変形や破壊による構造変化に起因することが示唆された。他方、検出された全空隙の体積分率は 2.9-3.2%だった。これは、最も体積分率が大きく、OCT の分解能以下である顆粒内空隙を検出していないことに起因すると考えられる。加圧に伴う空隙の体積分率の変化を空隙サイズで整理した結果を図 3-10 (B) に示す。図 3-10 (B) より、30 μm 以上の粗大な空隙は圧力の増加とともに減少したが、30 μm 未満の比較的小さな空隙は増減を繰り返して変化していることが分かった。すなわち、一軸プレス法における加圧初期の粉体層の内部構造変化が、顆粒の変形や破壊に起因する大きな空隙量の優先的な減少と、これに伴うより小さな空隙量の増減で進行することが分かった。

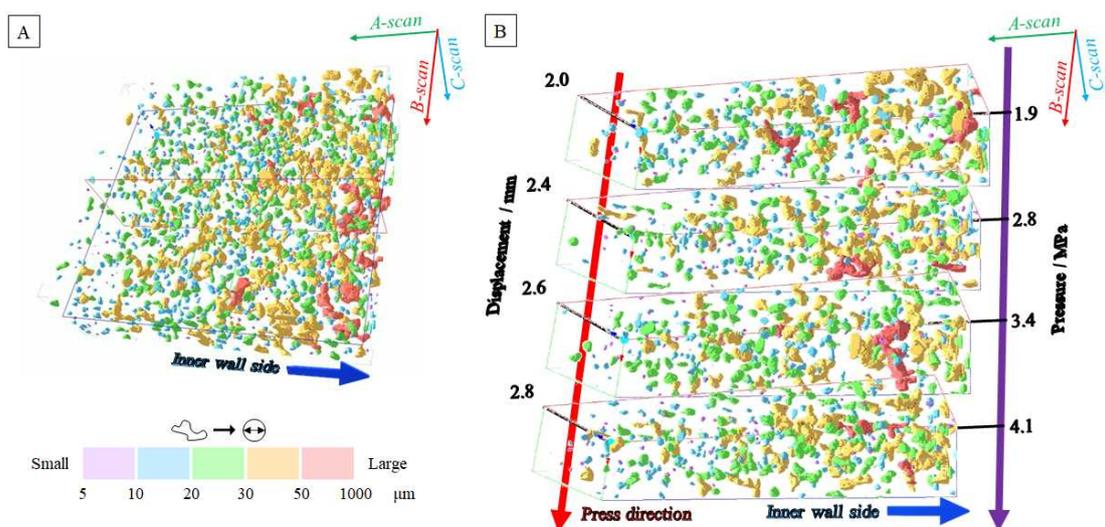


図 3-9 (A) 3 次元可視化された空隙形態の例(変位 2.0mm、荷重約 91N (1.9MPa) 時点)と (B) 同一空間内における空隙形態(3 次元)の変化過程

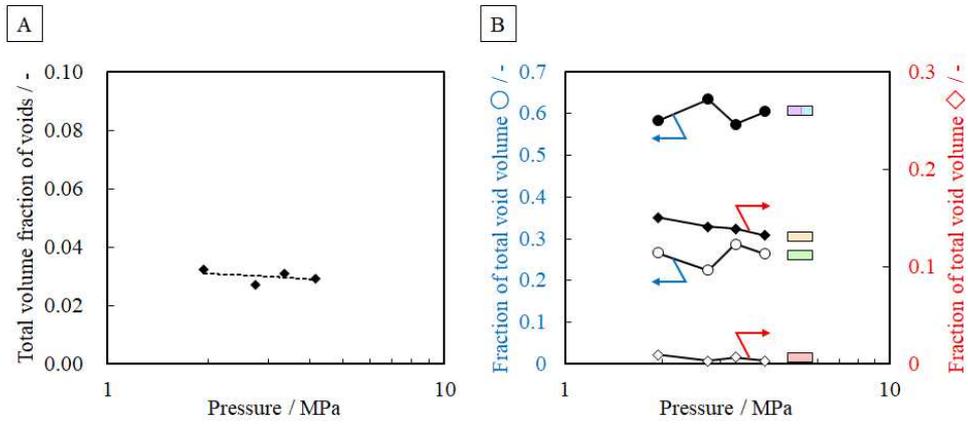


図 3-10 (A) 加圧に伴う全空隙の体積分率と (B) 各空隙サイズの加圧に伴う空隙の体積分率の変化

5. 4 OCTによる焼成プロセスにおける構造形成過程のリアルタイム3次元観察法の確立

(1) 焼結過程のOCT観察

焼結過程の OCT 観察を行うため、赤外線集光加熱炉を用意し、その上部に取り付けたのぞき窓から試料を観察するように OCT カメラを設置した。赤外線集光加熱炉の最高温度は 1800℃で、大気中、真空中、窒素気流中などの各種雰囲気での焼成が可能である(図 4-1)。平均粒径 0.1 μm の Al₂O₃ 粉末(TMDAR、大明化学工業株式会社)に対して、0.2wt%の MgO 粉体(500A、宇部マテリアルズ)を添加して原料粉体とした。これにバインダーとしてパラフィンを添加して篩造粒した後、一軸成形と CIP 成形により成形体を得た。脱脂した成形体を電気炉内に設置し、毎分 100℃で 1600℃まで昇温、および、1600℃で 5 分保持しながら連続的に OCT 観察を行った。また、焼成前の成形体、1200℃、1400℃、1500℃、1600℃、1600℃5 分保持後の各段階で3次元像も得た。さらに OCT 像から試料の寸法を測定し、収縮率および相対密度を算出した。

図 4-2 に OCT で観察した各温度および保持時間における成形体中央付近の側断面を示す。これらの OCT 像では、例えば気孔とアルミナなど屈折率差が存在する不均質な領域で生じた光の反射が多い領域ほど明るく検出される。いずれの OCT 像でも、高温での観察であるにもかかわらず輻射の影響を全く受けず、成形体の内部構造が室温と同様に明瞭に観察されるとともに、昇温に伴って成形体全体が収縮していく様子が観察された。表 4-1 に OCT 像から得た寸法変化に基づいて計算した相対密度と、各温度で焼成して取り出してから測定した相対密度を示す。両者はおおむね一致したことから、OCT により高温で焼成した際の焼結に伴う収縮を定量的に測定できることが

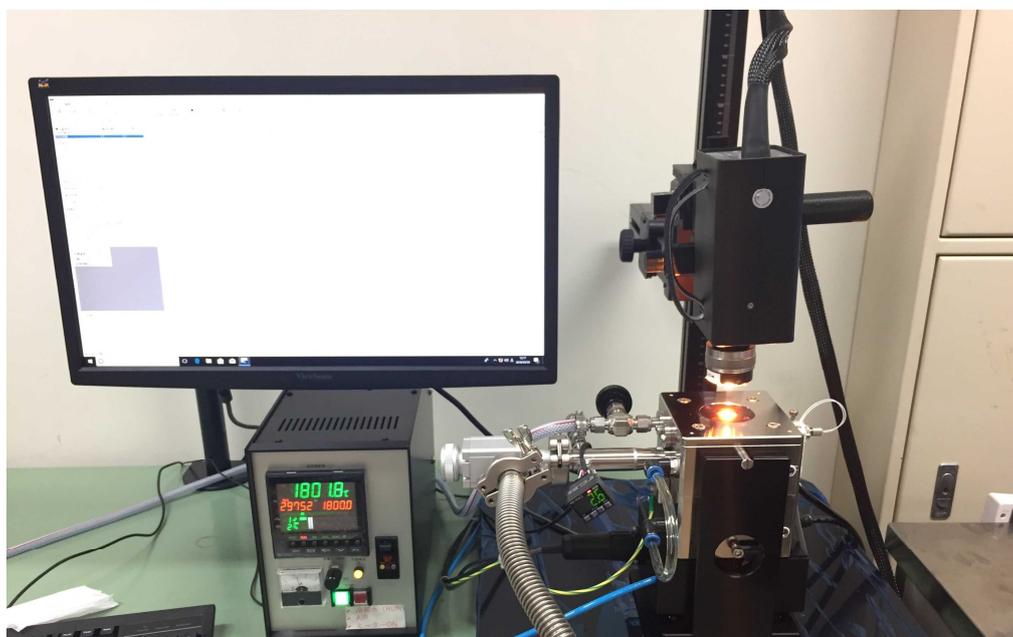


図 4-1 成形体の焼結に伴う構造形成過程のその場観察のために OCT に付設した赤外線集光加熱炉

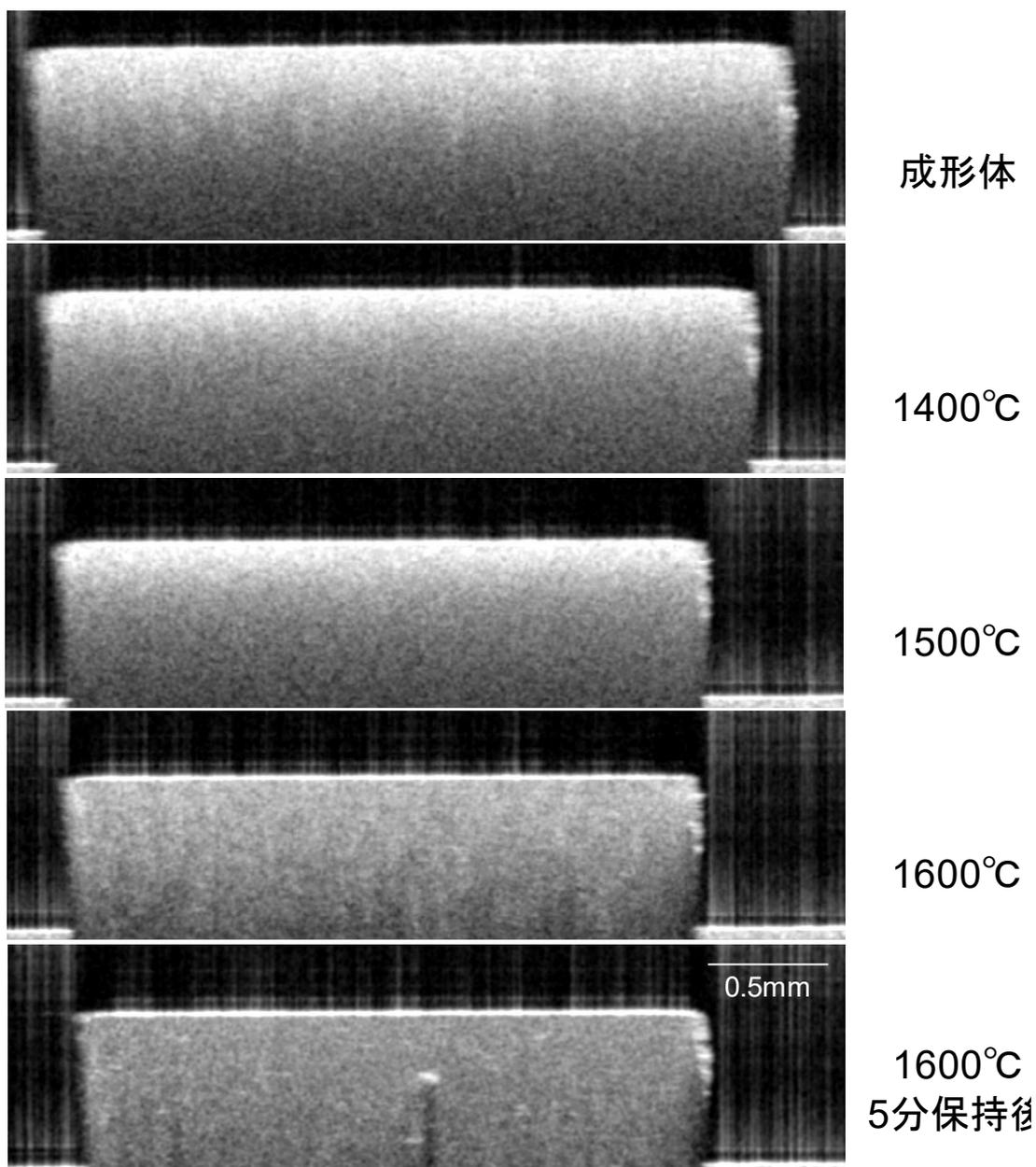


図 4-2 Al₂O₃ 成形体を高温で焼成しながら観察して得られた OCT 像

明らかとなった。また、図 4-3 に OCT 像から得た試料の寸法変化を用いて算出した試料の厚さおよび幅方向の収縮率と温度および保持時間の関係を示す。これより、厚さ方向および幅方向の収縮率はよく一致し、等方的に焼結が進行することも明らかとなった。

焼成前の成形体の観察では明るい島状の領域が分布していた。OCT 像において明るく表示しているのは散乱源が多く存在していることを意味していることから、明るい領域は原料粉体が高密度に存在しているものと考えられる。一方、赤外線顕微鏡の透過モードによる浸液透光法で観察した成形体の内部構造にも明暗が現れていた(図 4-4)。赤外線顕微鏡像で暗い領域は、透過光が散乱されてあまりカメラに入射しなかったことに起因しているもので、散乱の起源である原料粉体が

少ない、すなわち、密度が低い領域であることを意味している。両者の寸法はおおむね一致していたことから、成形体中には、粒子の充填の粗密が存在することがわかった。一方、1400 および 1500°Cではまでは明るく目立つ領域が観察されなかったことから、大きな密度分布は解消され、比較的均質な内部構造となっていると考えられる。これは、赤外線顕微鏡像からも確認された。しかし、1600°C(相対密度 99%)では、100~200 μm 程度の明暗の島状の領域が再び現れた。暗い領域は反射する領域が少ないことを意味しているので、より密度の高い領域となっていると考えられる。時間の経過とともに全体に均質な内部構造となったが、その後、成形体の不均質に起因して局所的に成長した気孔によると考えられる明るい領域が新たに発生した。

1400°Cでは OCT 画像の明暗の差が小さく、均一に観察された。また、赤外顕微鏡像も同様に成形体時と比べ明暗の差が減少して均一であった。この試験片の SEM 観察からは、ネック形成はしているものの、多数の気孔が残存していることは確認された。従って、OCT や赤外線顕微鏡観察で均一に観察されていたのは、気孔が消滅したわけではなく、気孔径が小さくなったこと、および、 Al_2O_3 粒子の粒成長のバランスで散乱の程度が成形体内部全体で差異がなくなったため

表 4-1 Al_2O_3 成形体の相対密度(単位%)

寸法測定方法	焼成条件				
	焼成前	1400°C	1500°C	1600°C	1600°C 5min
OCT 像	57	67	91	98	101
冷却後実測	53	67	88	93	96

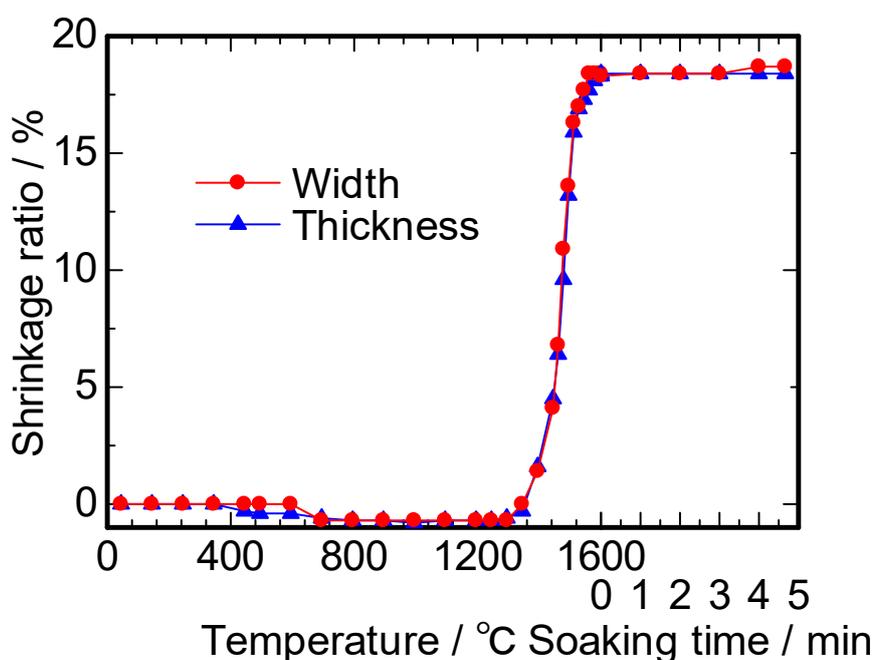


図 4-3 各温度で取り出してきた試料の赤外線顕微鏡写真

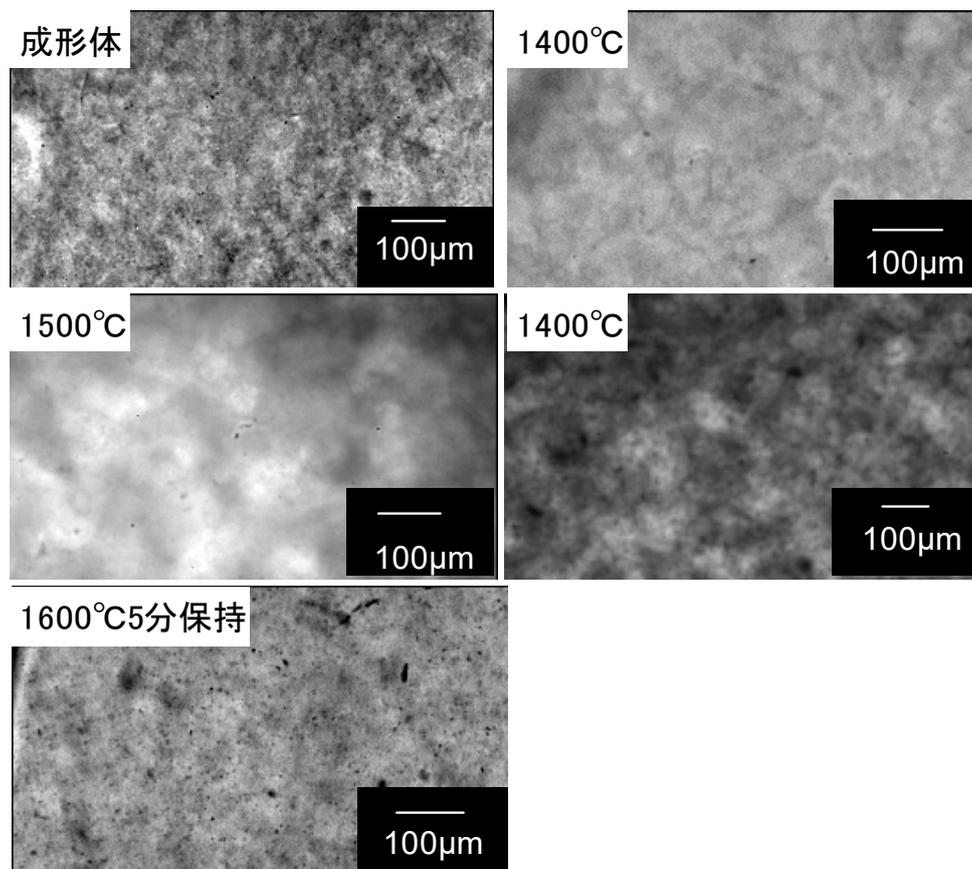


図 4-4 各温度で取り出してきた試料の赤外線顕微鏡写真

あると考えられる。1500°Cでは全体では均質に見えるが、拡大した OCT 像では 50~100 μm ほどの白い円形の不均質領域が観察された。赤外顕微鏡でもコントラストは反転しているものの同程度の円形の不均質領域が観察された。これは、焼結が進行したことで顆粒界面近傍と顆粒周囲に密度差が発生したことに起因していると推測される。1600°Cでは OCT 像では明暗の異なる 100~200 μm の島状の領域が出現した。赤外線顕微鏡観察でも顆粒と同程度の 100 μm ほどの明暗が存在していた。

緻密化が進行すると、成形体内部の散乱の要因は気孔になることから、気孔が多数存在する、すなわち、緻密化が不十分な領域は、OCT 像では明るく、赤外線顕微鏡像では暗く表示されることになる。100 μm は本研究で用いた顆粒の中でも大きな顆粒の寸法と同程度であったことから、1600°Cで焼成した成形体には顆粒毎に粗密の差が存在していることがわかった。さらに、1600°Cで 5 分保持すると、OCT 画像で局所的に明るい領域が発生した。赤外顕微鏡でも同様に気孔と考えられる黒い領域が観察された。このような気孔は、成形時に存在していた比較的大きな気孔が、緻密化に伴って成長したことによって表れたものと考えられる。以上のように OCT で観察された内部構造の特徴と他手法による観察結果が対応していることが分かった。

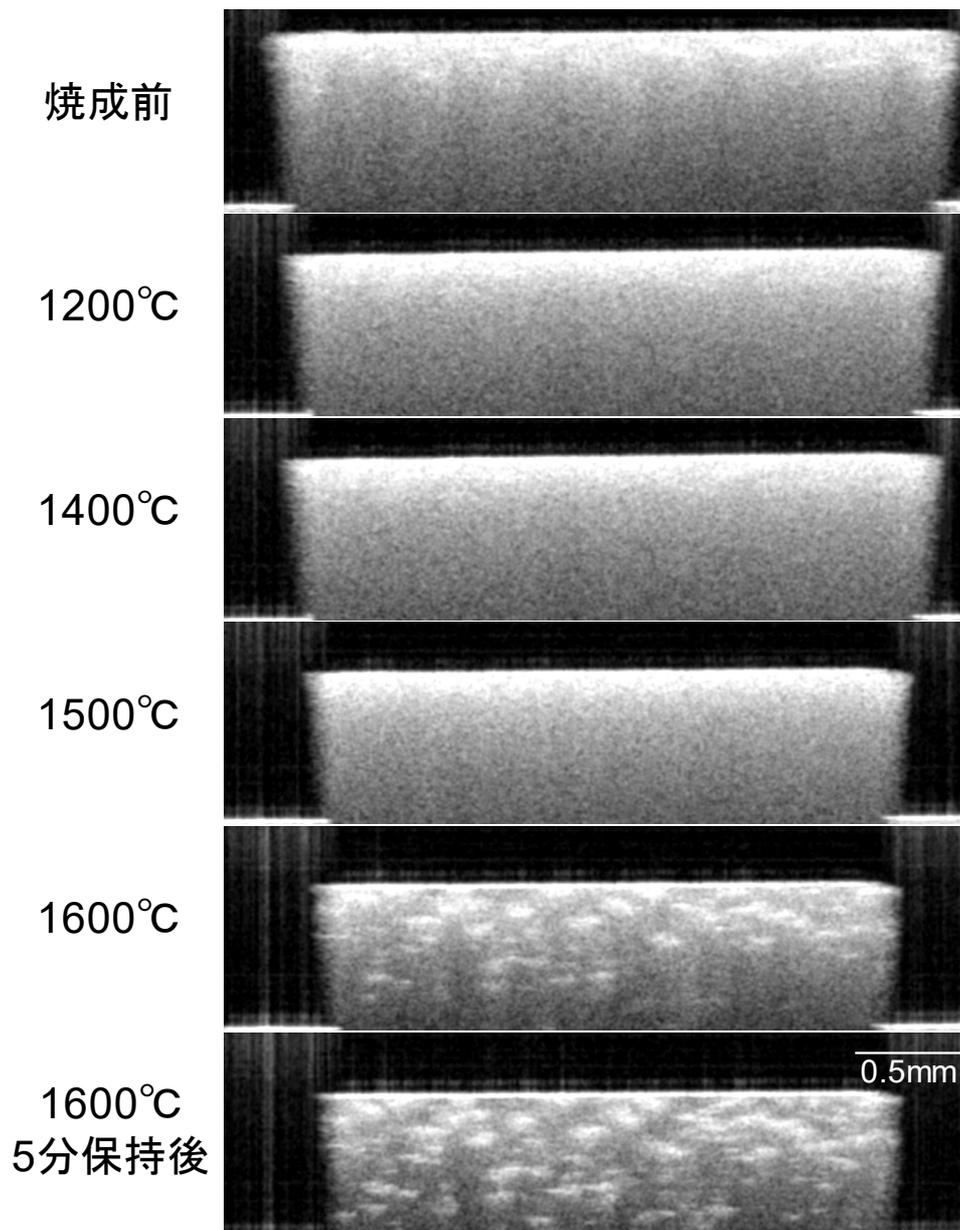


図 4-5 一次粒子径の異なる顆粒を添加して作製した Al_2O_3 成形体を高温で焼成しながら観察して得られた OCT 像

また、成形体中の不均質のモデル実験として、焼結挙動の異なる粉体からなる Al_2O_3 顆粒 (AKS-20、顆粒径約 $50\mu\text{m}$ 、一次粒子径約 $0.47\mu\text{m}$ 、住友化学(株)製) を添加した成形体を調製し、これらの焼結に伴う OCT 観察を行った(図 4-5)。予備実験として、添加した Al_2O_3 顆粒のみからなる成形体は、無添加の成形体と比較して、緻密化には高温が必要であることを確認している。図 4-5 に示すように、成形体の OCT 像では、比較的均質な像が得られた。現時点で詳細な確認は行っていないが、添加した顆粒の部分の密度は、それ以外のマトリックスとなる微粒子の部分よりも高く、光が反射する界面の量が同程度であった可能性が示唆される。昇温するにつれて、図 4-2 で示したものと同様の

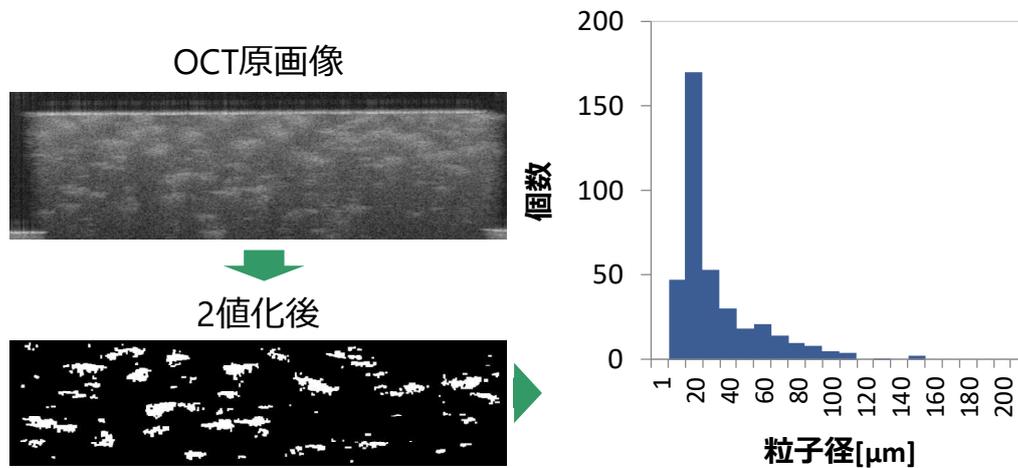


図 4-6 焼結体内部の不均質領域の抽出とその円相当径のヒストグラム

全体の収縮と内部構造の変化が現れた。しかし、1600°C付近から、OCT像には明るい領域が島状に表れた。これは、微粒子からなるマトリックス部分と添加した顆粒の収縮挙動が異なっていることに起因して、焼結性に劣る顆粒内部に気孔が多く存在していたことに起因すると考えられる。1600°Cで5分保持した試料について3次元観察を行ったところ、成形体全体に緻密化不足による不均質領域が存在している様子が確認された。これらの不均質領域の寸法を知るために、2次元のOCT画像を二値化し、明るい部分の円相当径を測定した。図4-6は明るい領域の円相当径のヒストグラムであり、不均質領域の円相当径の平均は28.0μmと計測された。一方、不均質領域の起源となるAl₂O₃顆粒の粒子径は平均直径が50μmであった。これが焼結によって収縮した場合40μmになると考えられ、OCT像で得られた不均質領域の寸法と同程度であった。今回は2次元の像を利用して定量的な評価を行ったが、さらに3次元での同様の解析を進めることで、より詳細な成形体の不均質構造の形成過程を定量的に明らかにできると考えられる。

(2) 焼結過程のOCT観察によるセラミックスの密度分布の可視化

セラミックスの機能は焼結体中の不均質、特に、密度分布に大きな影響を受ける。セラミックス中の密度分布は、これまでに X 線 CT やラジオグラフィなどで評価されてきたが、分解能や測定速度、材料が限定されるなどの点で十分に知見が得られているとは言えなかった。また、焼結過程で刻々と変化する密度分布を従来の手法でその場かつ連続的に得ることも困難であった。これらの課題を解決するために、我々は、光コヒーレンストモグラフィ-OCT に着目して研究を進めてきた。その結果、例えば、人工的に粗大気孔を導入したアルミナセラミックスにおいて、OCT 観察により試料内部に存在する気孔を定量的に検出することに成功している。また、OCT 像では、全体には表面から内部に向かって OCT 信号が減衰していく様子もみられた。このような OCT 信号の減衰は気孔等での反射や散乱、すなわち、試料の相対密度と関係すると考えられる。OCT 観察を3次元的に行えば、試料内部の密度分布が得られると考えられる。そこで、OCT を用いて代表的なセラミックスであるアルミナセラミックスの密度分布を

(a)

(b)

図 4-7 OCT 像と OCT 像内の点線部における信号強度 (a)アルミナ成形体 (b) 1600°C30 分の条件で焼成して作製したアルミナ焼結体 図非公開

可視化するするために、まず、3次元観察して得た OCT 信号から減衰率を算出するプログラムを Excel 内の VBA にて組み、求めた平均の減衰率とアルミナセラミックスの相対密度の相関を得た。次に、焼成中の3次元連続その場 OCT 観察を行い、こちらの相関を利用して各種アルミナ焼結体の密度分布を前述のプログラム用いて可視化した。

密度の異なる焼結体を作成するために、焼結助剤としてマグネシアを添加したアルミナ粉体を一軸加圧成形および CIP 成形して得られた成形体を用い、焼成温度と保持時間を変化させて焼結体を作製した。これらの焼結体の表面を含む $1.5 \times 0.7 \times 1.5 \text{ mm}$ の範囲で OCT 観察した。図 4-7 に 1600°C で 30 分保持した相対密度 99.9% の焼結体、および、焼成前の相対密度 56.0% の成形体の OCT 像と、図中点線部分の信号強度と深さの関係を併せて示す。両者の OCT 信号は減衰の仕方が異なっており、相

図 4-8 1600°C 30 min 保持にて得られたアルミナ焼結体の減衰率の分布 図非公開

図 4-9 アルミナ焼結体の相対密度と減衰率の平均値の関係 図非公開

図 4-10 CIP 成形により作製した試料の焼成過程での減衰率の分布の変化 図非公開

対密度 99.9%の焼結体の減衰は成形体に比べ小さくなっていることがわかる。OCT 信号の内、試料表面から 500ミクロンの範囲までの OCT 信号の減衰を直線近似したときの傾きの絶対値を減衰率として定義した。図 4-8 は、相対密度 99%の試料の OCT 像から得た減衰率と測定位置の関係である。減衰率は試料内部で一様ではなく分布していた。ただし、その平均は試料全体の相対密度と関係しているはずである。そこで、密度の異なるアルミナセラミックスの 3次元観察を行い、OCT 信号の減衰率の平均値と相対密度の関係をプロットすることにした。

図 4-9 に減衰率の平均値と相対密度の関係を示す。相対密度の増加とともに、減衰率の平均値が変化している、すなわち、減衰率の平均値は相対密度に依存することがわかる。従って、図 4-8 のような試

料内部の減衰率の分布は焼結体中の密度分布に起因していることを示唆している。そこで、アルミナ成形体の焼結過程を3次元で連続的にOCTでその場観察することで、各温度での減衰率の分布を得た。図4-10は減衰率の分布を図示したものであるが、図中では減衰率が高い領域は青、中間を白、小さい領域を赤色で示している。温度の上昇にともない、試料に当たる白色の領域が赤色に変化していく様子が見られた。また、焼成温度の増加とともに、減衰率が全体的に小さくなっていくとともに、一部で減衰率が高い領域も残存することもわかる。

図4-9の相対密度と減衰率の平均の関係をみると、特に相対密度が95%以上の領域では相対密度の増加とともに減衰率の平均は単調に減少していた。これは、減衰率を相対密度へ換算できることを意

図4-11 減衰率から可視化したアルミナセラミックスの相対密度の分布
CIP成形（右）と一軸成形のみ（左） 図非公開

味している。そこで、特に密度の高くなった試料について減衰率の分布を密度分布に換算して可視化することにした。図4-11は、OCT信号から可視化したアルミナセラミックスの密度分布である。これより、焼結が進行するにつれて大部分は赤色で示すように緻密になっていくが、一部で密度の低い領域が残存している様子も確認された。一方、より不均質な成形体を用いた場合を想定して、一軸成形のみで作成した成形体で同様に焼成途中の3次元的なOCT観察を行い、その密度分布を可視化した。一軸成形のみの場合では白色で表示された低密度の領域が試料全体に点在し、焼成温度と保持時間が増加すると密度の不均質はより顕著になっていく様子が観察され、CIP成形したものと異なることも明らかとなった。

得られた密度分布から、さらに定量的な差違を明らかにするために、各点の相対密度と累積相対度数をプロットした。図4-12に示すように、一軸成形体では、焼成温度の増加と共に、分布は全体に高密度側にシフトしていた。ただし、グラフ内部に示したように相対密度が95~96%の範囲、すなわち、低密度の領域の割合は、1600°Cでの保持後に増加していた。これは、1600°Cでの保持中に密度のばらつきが大きくなったことを意味している。焼成途中に形成された高密度領域は小さな気孔が存在しており緻密化がより進行するのに対して、比較的大きな気孔が存在する低密度領域は、その気孔が成長することで低密度化が進行すると考えられる。また、CIP成形したものは、同じ温度で焼成した一軸成形体と比較して、全体的に密度の平均値は高く、低密度領域も極めて少ない均質な焼結体であることも示すことができた。

また、ここまでの試料は、成形体から加工して作製したものであるが、加工していない成形体でも同様の評価を試みた。図4-13は一軸成形した円柱状アルミナ成形体を用いて高温で焼成することで得られた密度分布である。一軸成形では、モールドの壁の影響を受けて成形体密度の不均質が存在する場合があり、これに起因して焼結体にも密度分布が生じる可能性がある。図4-13から作製されたアルミナセラミックスは均質ではなく、密度分布があることが分かる。特に、図中上方の領域は密度が低く不均質であるのに対して、下方の領域は密度が高く均質であることが分かる。これは、用いた顆粒が250mm

図4-12 各種温度、成形方法で作製されたアルミナセラミックスの相対密度の累積相対度数 図非公開

のナイロンメッシュを用いた強制通篩によるもので球形ではなく流動性が悪いことに由来していると推測される。また、成形体の中央部にも、顆粒サイズに相当するような密度ムラも存在していた。さらに、CIP 成形を 1000MPa の圧力で負荷除荷を 10 回行った成形体から得たアルミナセラミックスの密度分布を図 4-14 に示す。この試料では、1400°C でほぼ緻密化している様子が確認された。各点の相対密度とその累積相対度数の関係からも、この成形体から得られた焼結体は密度が高く均質であった。また、その分布は 1500°C 以降に大きな変化はなかった。緻密化後に高温では粒成長が生じるはずであるが、密度分布、すなわち、OCT 信号の減衰率の分布に影響を及ぼさなかったことから、十分な緻密化後の粒成長は OCT 信号に影響を及ぼさない可能性も示唆された。

図 4-13 一軸成形後に加工をせずに焼成したアルミナ成形体の密度分布
(1600°C、30min 保持) 図非公開

図 4-14 1000MPa の圧力を 10 回施して CIP 成形して得られたアルミナセラミックスの
密度分布 図非公開

図 4-15 1000MPa の圧力を 10 回施して CIP 成形して得られたアルミナセラミックスの
相対密度と累積相対度数の関係 図非公開

これまではアルミナセラミックスの焼結挙動について示してきたが、非酸化物セラミックスで雰囲気制御が必要な AlN セラミックスの焼結過程も OCT にて内部構造観察を行うことを試みた。原料には AlN 粉末 ((株) トクヤマ、H グレード粉末、平均粒径: D50=1.13 μm) を、焼結助剤として Y_2O_3 粉末 ((株) 信越化学工業、RU-P) を用いた。バインダーを添加して一軸成形、CIP 成形、脱脂後、1.98 mm \times 1.42 mm \times 0.204 mm の大きさ、0.00088 g の重さのサンプルを得た。

試料の焼成は赤外線集光加熱炉 (米倉製作所 (株)、MS-18SP) を用いた。使用する熱電対は W タングステンとレニウムの合金で、酸化雰囲気下で使用するとすぐに劣化し、金属線が切れたり、酸化膜が金属線を覆ったりすることで温度測定が不能になってしまう。これを防ぐために炉内を十分に還元雰囲気下にする必要がある。これを達成するには炉内の酸素を可能な限り取り除くのが適当である。今回は、 N_2 ガス (太陽日酸 (株)、準窒素 G1 グレード) の加熱炉への導入口に脱酸素カラム (日化精工 (株)、GASCOLUMN GC-70X) を設置し、 N_2 ガスを高純度化した。更なる高純度化に向けて、炉内に存在する酸素を可能な限り取り除くために、使用する真空ポンプを変更することも一案である。現在は油回転ポンプを使用しているが、これでは 1 Pa 程度の中真空までしか達しない。そこで、これに加えて油拡散ポンプを併用することで $10^{-1}\sim 10^{-5}$ Pa 程度の高真空に達することができる。しかし、真空ポンプの増設および圧力計の変更など大がかりな改良を必要としたので、今回は簡便な脱酸素カラムの設置に留まった。

この高純度 N_2 ガスを用いて炉内を窒素置換した。試料を設置して炉に蓋をした後、油回転ポンプ (パナソニック (株)、M91Z60S4L7) のバルブをゆっくりと開けて炉内を真空引きし、ゲージ圧が -100 kPa 以下となったら 1 分保持した。その後油回転ポンプに繋がるバルブを閉じ、 N_2 ガス導入バルブをゆっくりと開けて N_2 ガスを導入し、ゲージ圧が 8.0 kPa になったところで 1 分間保持した。これを 5 回繰り返すことで炉内を窒素で満たした。

昇温速度は室温から 1600 $^{\circ}\text{C}$ までは 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ で 1600 $^{\circ}\text{C}$ から 1950 $^{\circ}\text{C}$ までは 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ とし、1950 $^{\circ}\text{C}$ で試料が緻密化するまで保持することにした。焼成中 N_2 ガスを流通させ、ゲージ圧で 7.0 kPa で一定になるように調整した。脱脂過程の成形体の内部構造観察は SS-OCT (santec (株)、IVS-2000-WR) を用いて行った。観察して得られる OCT 画像は加熱開始と同時に 2 frame/sec. の条件で動画を撮影した。

OCT 観察で試料の内部構造に大きな変化があった箇所を抽出したものを図 4-16 に示す。はじめ成形体は全体的に白っぽく表示されていた (図 4-16 (a))。白く明るい領域は高反射が生じた領域で、OCT の原理上屈折率が異なる領域である。成形体であれば成形体表面の空気-AlN 界面や成形体中の顆粒間に存在する AlN-AlN 界面だと考えられる。一方、暗い領域は光が透過して反射は生じなかった領域で、屈折率が同じ領域である。しばらく成形体の内部構造に大きな変化は見られないが、3075sec. (1950 $^{\circ}\text{C}$ 到達直前) のとき成形体の両端から黒っぽく表示され (図 4-16(b))、1950 $^{\circ}\text{C}$ 保持 20 秒後のとき全体

的に黒っぽく表示された (図 4-16 (c))。これは、試料が緻密化して成形体中の顆粒間に存在した空気が排出され、散乱源が取り除かれたことにより反射が低減したためであると考えられる。実際に焼成後のサンプルの寸法を計測すると、1.52 mm×1.12 mm×0.159 mm の大きさ、0.00086 g の重さであり、約 20%収縮していた。このように、AlN セラミックスの緻密化にいたる焼結過程の OCT 観察に成功した。

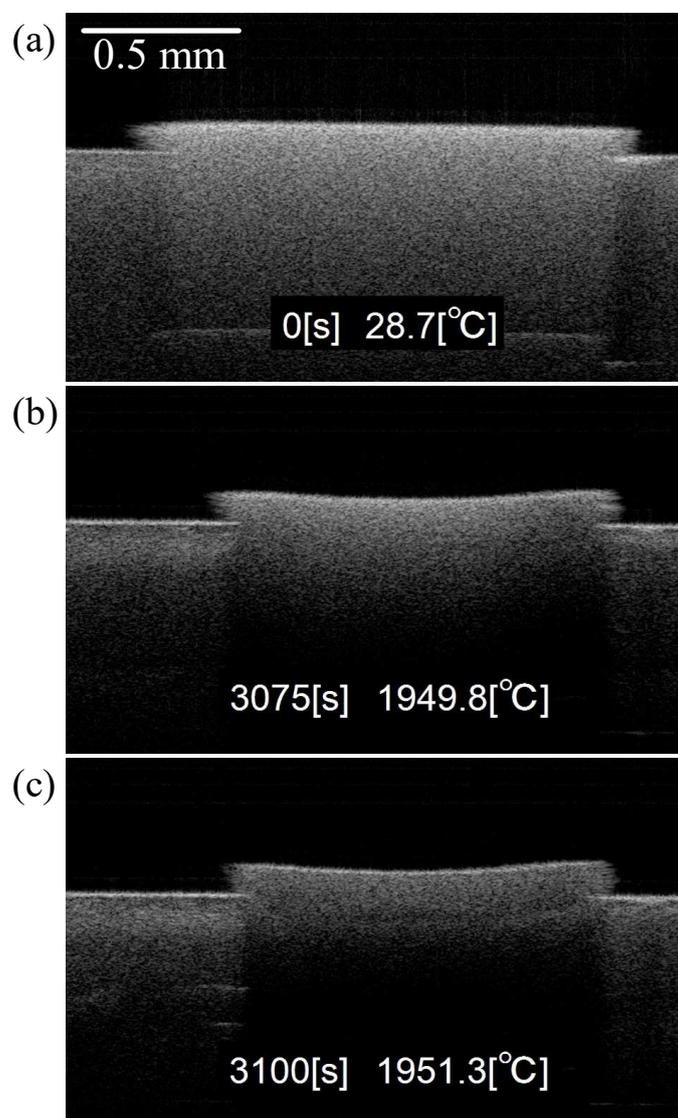


図 4-16 AlN 成形体の焼成に伴う変化

(2) 脱脂過程のOCT観察

セラミックスの製造プロセスの一つである脱脂過程は、添加した有機物を除く際に成形体の割れや変形が起こることが問題であった。これは成形体の内部構造変化に起因するはずであるから、脱脂に伴う内部構造観察が求められてきた。しかしこれまで観察手法が存在せず、ブラックボックスとして扱われてきた。光干渉を利用した内部構造観察手法である光コヒーレンストモグラフィー (OCT) はこの課題解決に有効であると考えられる。そこで本研究では OCT による脱脂過程の内部構造観察と、従来の脱脂過程に利用されてきた重量変化、および発生ガスの化学状態測定との 3 つを同時に叶える OCT/TG/FT-IR 複合システムを用いることで、脱脂過程を理解することを目的とした。

原料粉体である Al_2O_3 粉体 (大明化学工業(株)、TM-DAR) に対してバインダーとしてポリビニルブチラール (PVB、SIGMA-ALDRICH, Co.) を 10 wt% と分散剤、滑剤を添加して顆粒を得た後、一軸成形および CIP 成形により成形体を作製した。脱脂は図 4-17 に示す OCT/TG/FT-IR 複合システムを用いて行った。加熱は赤外線集光加熱電気炉 ((株)米倉製作所、IR-TP-1-2) により昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 100°C 毎の 70sec. 保持、最高温度 600°C 、 $1.0 \text{ L}/\text{min}$ の空気気流中の条件で行った。昇温に伴う成形体の内部構造は OCT (santec(株)、IVS-2000-WR、中心波長 1300 nm 、軸分解能 $4.4 \mu\text{m}$ (屈折率 $n=1$)、横方向分解能 $9 \mu\text{m}$ 、焦点深度 0.3 mm 、スキャン速度 20 kHz) を用いて観察した。重量変化は電子天秤 ((株)島津製作所、AP225WD)、発生したガスの化学状態変化は FT-IR ((株)島津製作所、IRAffinity-1S) を用いて測定した。

図 4-18 に脱脂中の成形体の OCT 像を示す。OCT 像は屈折率が異なり反射が多数生じた領域は白く、光の反射が起こらない領域は黒く表示させた。字幕は経過時間、温度、重量変化率を示す。昇温に伴う OCT 像の変化を追うと、 130°C 付近から白い塊が空気中を流動し始めた。ここでは 200°C 付近での OCT 像を示す (図 4-18 (a))。気中に観察された白い塊は PVB が成形体表面から蒸発し、それらが空気中でエアロゾルとなり、炉内の空気に流されたものだと考えられる。さらに、 300°C 付近で成形体が膨張し、き裂が発生した (図 4-18 (b))。続いて 400°C 付近で成形体の内部が黒く表示された (図 4-18(c))。このとき成形体の表面が黒くなっていたことから、成形体中の有機物が熱分解により炭化され、レーザー光が吸収されていたと考えられる。

内部構造変化を詳細に観察するために、任意の領域を拡大して観察した。すると加熱開始後、内部構造はしばらく静止しているが、 65°C 付近で動き始めた。これは PVB のガラス転移点である 70°C 付近の温度であることから、液相が生成し、粒子の再配列が起きたためであると考えられる。 100°C 付近では内部構造の静止がみられたが、再配列によって粒子が安定化したためだと推察される。その後 130°C 付近から再び内部構造が動き始め、エアロゾルが生成した。これはバインダーの昇華に伴って粒子が動いたためだと考えられる。 300°C 付近で成形体の膨張およびき裂の生成、 400°C 付近でバインダーの炭化が起きた後、 600°C 付近で内部構造は静止した。このような変化は重量変化と関係

していると考えられる。そこで、脱脂中の昇温プロファイル、重量変化率、重量変化速度および内部構造変化を図 4-19 に示す。重量が減少する領域と、赤で示した内部構造が変化する領域は概ね一致していた。特に、成形体の割れは 300℃付近で発生したが、このとき重量は急激に減少しているところである。これは、バインダーの分解に伴って発生した大量のガスが粒子間の隙間を通り抜ける際に大きな力をかけたことで、粒子間の結合が切れて成形体の割れが発生したことを示唆している。

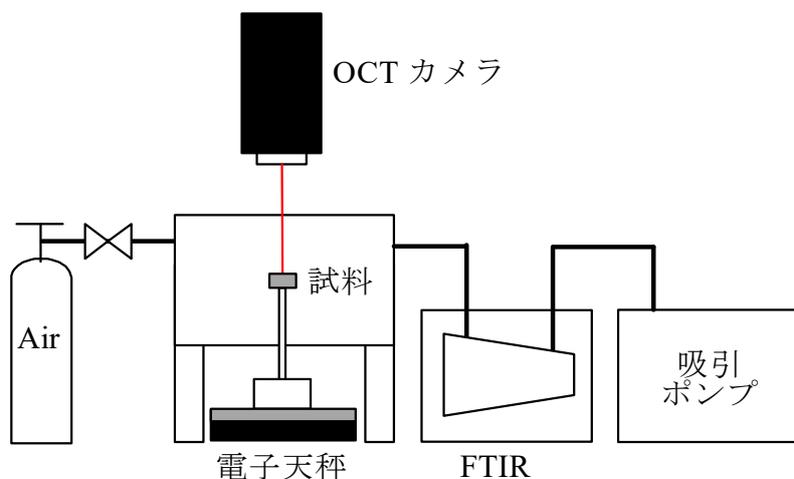


図 4-17 OCT/TG/FT-IR 複合システムの概念図

図 4-18 成形体の内部構造の OCT 像 (a)エアロゾル生成、(b)き裂生成、(c)炭化
図非公開

図 4-19 脱脂中の昇温プロファイル、重量変化曲線および内部構造変化 図非公開

図 4-20 各温度における排出ガスの FT-IR スペクトル 図非公開

重量変化はバインダーの分解によって生じるため、脱脂に伴って発生したガスの FT-IR スペクトルも分解の進行に伴って変化する(図 4-20)。100°Cで少量の H₂O と CO₂ ピークが観察された。200°Cでは CO₂ ピーク、CH₂に由来する CH 伸縮振動^[2]、カルボン酸に由来する CO 単結合伸縮振動^[3]が観察された。300°Cではカルボン酸に由来する CO 二重結合伸縮振動、プチラール基または酢酸ビニル基中のアルデヒドに由来する CH

伸縮振動が確認され、ピーク数が最も多かった。これは 300°Cにおいてバインダーの分解が急激に生じたことを示している。400°Cでは CH₃ に由来する CH 伸縮振動、ブチラール基または酢酸ビニル基中のアルデヒドに由来する新たな CH 伸縮振動、酢酸ビニル基中のカルボン酸に由来する新たな CO 二重結合伸縮振動が観察された。さらに CO₂ ピークが急激に増大し、CO ピークも観察された。これはバインダーが酸化されたことを示している。500°C以降は CO₂ と CO を除くほとんどのピークが消失した。

以上のことから、バインダーの分解と酸化に伴って急激な重量変化が生じ、き裂の生成は急激なバインダー分解に伴う急激な重量変化の開始点で生じたことが分かった。さらにバインダーとしてパラフィン、ポリビニルアルコール (PVA) を用いた成形体について同様に評価したところ、成形体にき裂は発生せず、特に PVA を用いた場合では内部構造はほとんど変化しなかった。この違いは、熱機械分析による機械的特性の評価などの精密な調査によって明らかになると考えられる。

そこで、後述のセラミックスの焼結挙動評価のために導入した TMA を用いて、高温での成形体の変形挙動に関する実験を行った。バインダーは PVB10wt%であり、CIP 成形したアルミナ成形体を 4×1×9mm の形状に加工した。機械的特性の評価は、支店間距離が 8mm の曲げ試験を行い、梁理論を仮定して応力とひずみを算出した。図 4-22 に各温度でのアルミナ成形体の応力ひずみ線図を示す。いずれの場合も、ひずみの増加と共に応力は増加し、降伏した後、大きな変形を示して破断に至った。また、室温では大きな応力まで降伏は起こらなかったのに対して、100°Cでは非常に低い降伏点となり、

図 4-21 TMA で評価したアルミナ成形体の応力ひずみ線図 図非公開

200°Cではさらに低い応力で大きな変形に至った。これは、バインダーとして用いた PVB のガラス転移点が約 70°C、融点が約 150°Cであることに起因していると考えられる。300°C以上では、初期の応力ひずみ曲線のお傾きも大きくなり、最大応力は温度の上昇に伴って増加していた。各温度での最大応力をアルミナ成形体の曲げ強度としてプロットしたものを図 4-23 に示す。アルミナ成形体の強度は温度の増加と共に一旦大きく低下した後、300°Cから増加し、400°Cで最大値をとった後、減少するものの高い値となることが分かった。

TMA での評価と同じ寸法のアルミナ成形体を用いて、昇温に伴う内部構造観察を行った。その結果、図 4-23 に示すように 130~250°Cでエアロゾルの発生が見られ、200°Cでは試験片が大きく反り、割れも観察された。350°Cで成形体内部の黒色化が進行し、500°Cで内部からの OCT 信号が帰ってくるようになった。図 4-24 のように、同時に測定したアルミナ成形体の重量変化は、170°C付近から減少し、200°Cで一つ目の重量減少速度のピーク、約 250°Cで二つ目のピークを迎えながら重量減少していった。OCT 観察の結果と併せて考えると、前述の実験と同様に重量減少と内部構造は相関があることが分かった。ただし、ピークの温度などが異なるのは、昇温速度と試験片寸法が異なることに起因していると考えられる。

また、各温度での変形挙動と曲げ強度を考察すると、100~200°Cでの強度低下はガラス転移点と融点によるもの、200~400°Cでの強度の増加はバインダーの熱分解に伴って、炭素骨格の発達によるものと考えられる。そのような炭素が酸化により除去される 400°C以降は、徐々にではあるが強度が低下したと考えられる。OCT 観察では、200°Cにて我や変形が生じたが、それは、熱分解が顕著になったと共に、アルミナ成形体の曲げ強度が低い状態であることも関係していると考えられる。バインダーの種類や量、成形体の内部構造と成形体の機械的特性は相関していると考えられることから、さらに知見を積み重ねることで、成形体の脱脂挙動の解明が進むものと期待される。

図 4-23 アルミナ成形体の脱脂に伴う内部構造変化 図非公開

図 4-24 OCT 観察と同時に測定したアルミナ成形体の重量変化 図非公開

5.5 構造形成過程制御のための粒子界面設計法の確立

(1) PEI-脂肪酸会合体の調製

トルエンなどの非水系溶媒中において、親水性カチオン性高分子であるPEIと脂肪酸を混合したのち、攪拌や超音波処理を施すことによって、構造制御が容易な非水系スラリー用の高分子分散剤の調製を検討した。図5-1はトルエン中で分子量1800のPEIとオレイン酸を混合した溶液の写真である。PEIのみではトルエンに不要であった一方で、PEIの全モノマーユニット(エチレンジミン(EI)ユニット)に対して5mol%以上のオレイン酸を介在させることで、溶液が透明化して溶解した。図5-2にはトルエン、オレイン酸、PEIおよびトルエン中でPEIとオレイン酸を混合して得られた透明溶液のFTIRスペクトルを示す。PEIとオレイン酸の混合溶液からは、トルエンとPEIに起因する吸収が認められた一方で、オレイン酸で認められたCOOHに帰属される吸収が消失した。また、新たにCOO⁻の対象伸縮振動と逆対象伸縮振動に帰属される吸収の生成が認められ、オレイン酸のCOOH基がCOO⁻としてPEIのアミノ基と配位し、会合体を形成していることが示唆された。

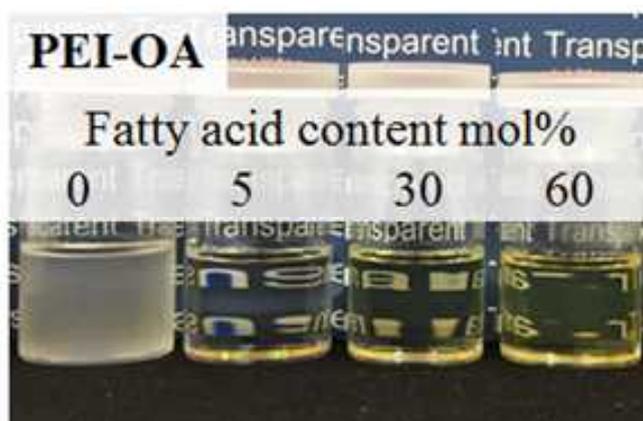


図5-1 トルエン中で各種添加量のオレイン酸をPEI(Mw1800)と会合させた様子

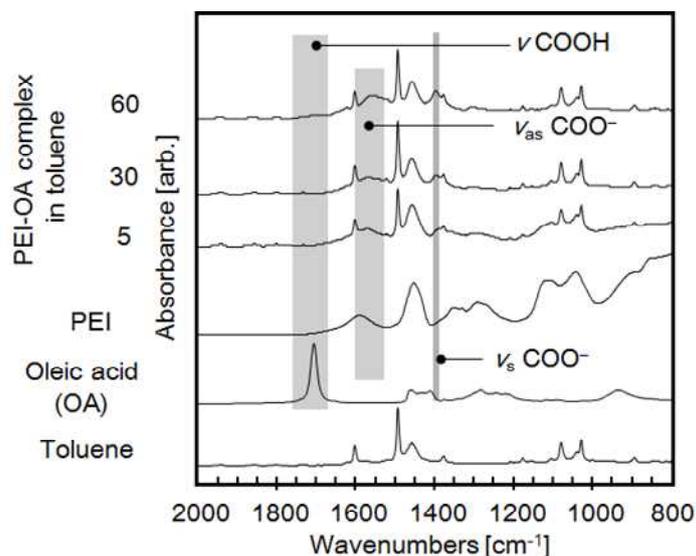


図5-2 トルエン中で各種添加量のオレイン酸をPEI(Mw1800)と会合させた溶液のFTIRスペクトル

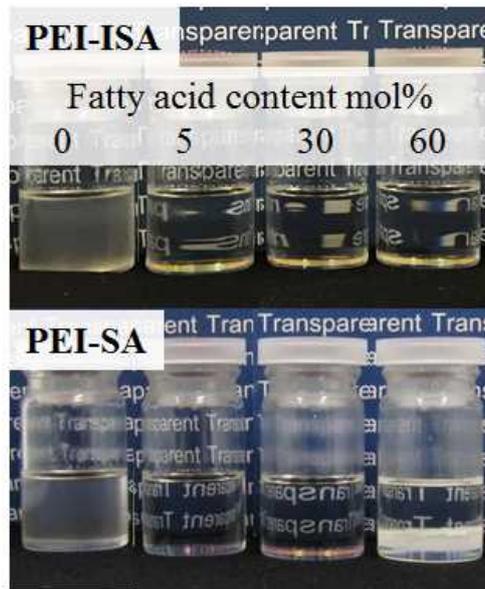


図5-3 トルエン中で各種脂肪酸をPEI(Mw1800)と会合させた様子

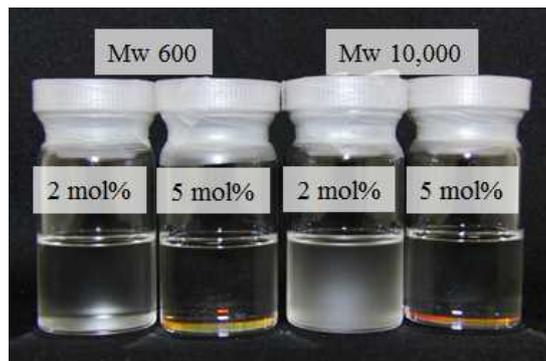


図5-4 トルエン中で各種分子量のPEI(Mw600, 10000)とオレイン酸(全EIモノマーユニットに対して30mol%)を会合させた様子

図 5-3 には、分子量 1800 の PEI を用いてイソステアリン酸やステアリン酸との会合体を調製した溶液の写真を示す。いずれも脂肪酸を添加すること PEI は可溶化し、トルエン中で会合体が形成されていることが示唆された。また、ステアリン酸を会合させた場合には、その会合度が上がると会合体が結晶化することも確認された。また、図 5-4 には PEI の EI ユニットに対して 30mol%に相当するオレイン酸を、分子量 600 および 10,000 の PEI と会合させた様子を示す。分子量 1800 の PEI を用いた際と同様に、オレイン酸を介在させることで会合体を形成しトルエン中に可溶化できることを確認した。これらの検討結果より、さまざまな分子量を有する PEI に対して、各種構造の脂肪酸を、適当量配位させた会合体を設計できることを確認した。

(2) セラミックス粉体へのPEI-脂肪酸会合体の吸着特性

異なる分子量の PEI(Mw600, 1800, 10000)に対して様々な割合でオレイン酸(OA)(PEI のエチレンイミン全ユニットに対して 15~50mol%)を会合した PEI-オレイン酸(OA)会合体を調整し、各種粒子径の SiO₂ および TiO₂ 微粒子に対する吸着挙動と、トルエンスラリーの流動特性に及

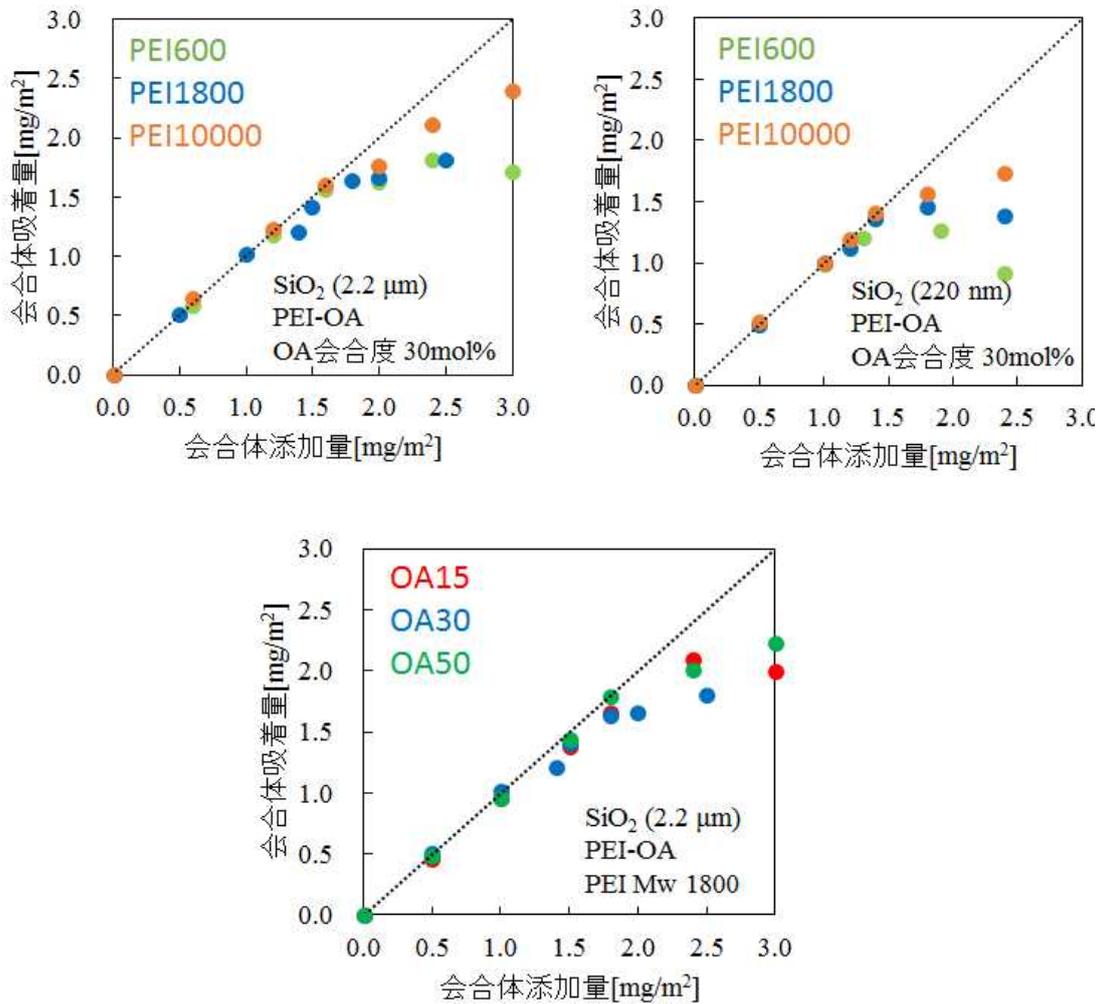


図 5-5 様々な分子量の PEI に対して様々な割合で OA を会合させることで調整した各種 PEI-OA 会合体の SiO₂ 微粒子に対する吸着挙動

ばす影響を系統的に検討した。図 5-5 には PEI-OA 会合体の構造が異なる粒子径の SiO₂ 微粒子に対する吸着挙動に及ぼした影響を示す。いずれの条件でも会合体添加量が少ない際には、添加したほぼ全ての会合体が粒子上に吸着したのち、会合体添加量の増大に伴って飽和吸着状態に至ることが確認された。2.2 μm の SiO₂ 微粒子に着目すると、PEI-OA 会合体の分子量が大きいと、会合体の過剰添加時に多層吸着する傾向が認められた。一方、SiO₂ 微粒子の粒子径が小さくなると、PEI-OA 会合体の分子量が小さくなるにつれて、会合体の過剰添加時に吸着量が低下する特異的な現象も確認された。PEI-OA の OA 会合度については、2.2 μm の SiO₂ 微粒子に対する吸着挙動に大きな影響を及ぼさないことも明らかになった。これらの傾向が他の微粒子材質でも認められるのかを確認するため、PEI-OA 会合体の構造が、異なる粒子径の TiO₂ 微粒子に対する吸着挙動に及ぼす影響を評価した結果を図 5-6 に示す。SiO₂ 微粒子と同様に、粒子径の大きい(c.a.200 nm)微粒子に対して大きい分子量の PEI(Mw10000)-OA 会合体を過剰添加条件で吸着させると、会合体が多層吸着する傾向が認められた。さらに、粒

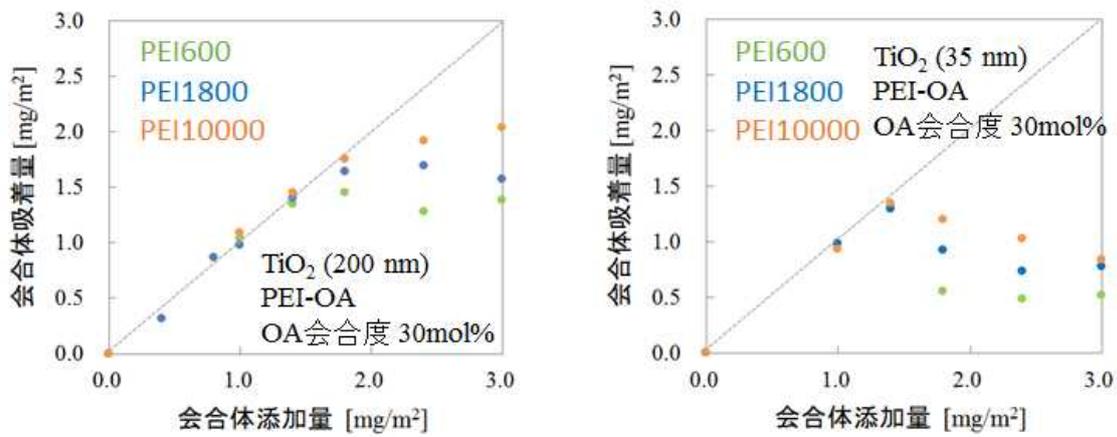


図 5-6 様々な分子量の PEI に対して OA を会合させて調整した各種 PEI-OA 会合体の TiO₂ 微粒子に対する吸着挙動

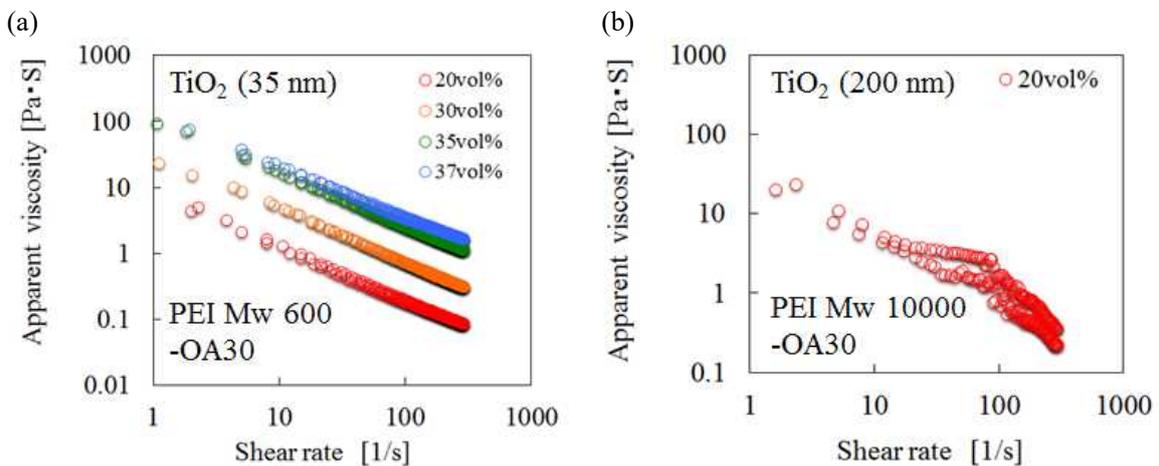


図 5-7(a) PEI(Mw600)-OA 会合体を飽和吸着した c.a. 35nm の TiO₂/トルエンスラリーおよび(b) PEI(Mw10000)-OA 会合体を飽和吸着した c.a. 200 nm の TiO₂/トルエンスラリーの粘度曲線

子径が減少するにつれて会合体の過剰添加時に吸着量が低下する特異的な現象も、SiO₂ 微粒子同様に確認された。

図 5-7 には一例として、Mw600 および Mw10000 の PEI と OA の会合体を飽和吸着させた TiO₂/トルエンスラリーの粘度曲線を示す。いずれも OA 会合度は 30mol%である。PEI(Mw600)-OA 会合体を c.a. 35 nm の TiO₂ 粒子上に飽和吸着させた際の粘度曲線では、いずれの粒子濃度条件(TiO₂ 微粒子の固形分濃度は 20~37 vol%)でも粘度曲線にヒステリシス性はみられず、ずり応力の印加により凝集構造が崩れる粗大な凝集体は存在しない、分散安定性の高いスラリーが得られた。粒子上に飽和吸着させた PEI-OA によって適切な立体障害斥力が作用しているものと推察される。一方、PEI(Mw10000)-OA 会合体を c.a. 200 nm の TiO₂ 粒子上に飽和吸着させた際の粘度曲線では、20vol%の低い粒子濃度のスラリーでもヒステリシス性のある粘度曲線が得られた。図 5-7 で PEI(Mw10000)-OA 会合体が c.a. 200 nm の TiO₂ 粒子上

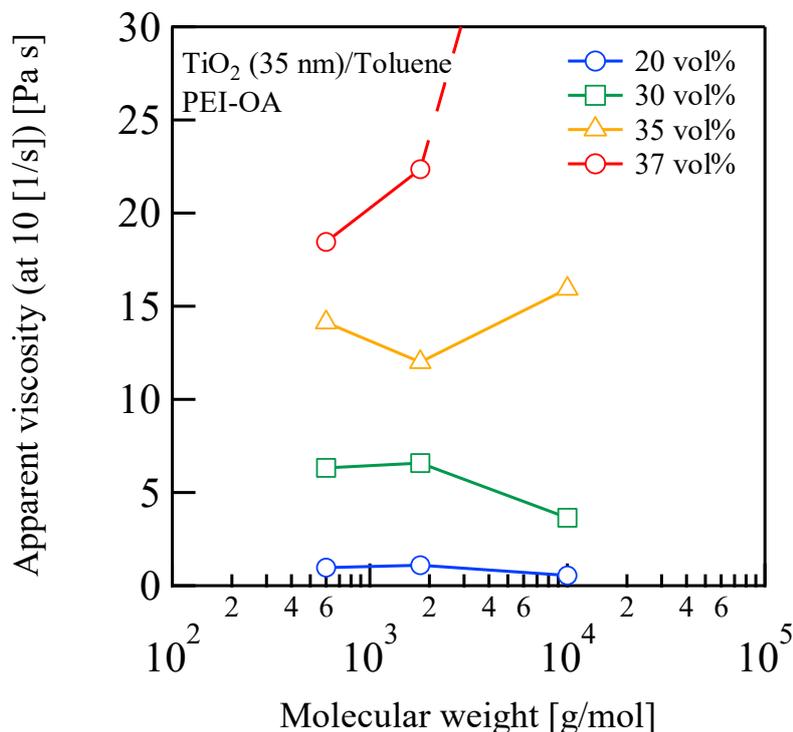


図 5-8 PEI-OA 会合体の分子量が各粒子濃度の TiO₂(c.a. 35nm)/トルエンスラリーの見かけ粘度に及ぼす影響

で多層吸着する傾向にある様子が見受けられることから、粒子上に吸着した PEI(Mw10000)-OA 間が相互作用して凝集性のスラリーが得られたものと考えられる。粒子径の大きい微粒子に分子量の大きい PEI-OA 会合体を飽和吸着させると凝集性をもつスラリーが得られる傾向にあるものと推察される。また、図 5-8 には c.a. 35 nm の TiO₂ 微粒子に対する PEI-OA 会合体の吸着を一例として、会合体の分子量やスラリーの粒子濃度が、ずり速度 10[1/s]におけるトルエンスラリーのみかけ粘度に及ぼす影響を整理した。PEI の分子量が 10000 の OA 会合体を添加した 37vol%の TiO₂/トルエンスラリーのみ著しく増粘固化し、粘度曲線の測定は不可能であった。そのほかのスラリーについて、粒子濃度によって最も見かけ粘度の低下する最適な会合体の分子量は異なり、粒子濃度が增大するにつれてより分子量の小さい会合体がスラリーの分散化に有効である傾向が観察された。粒子濃度の増大による平均粒子間距離の減少に伴い、分散剤として添加する会合体サイズも小さくする必要があるものと推察される。

さらに、固体 NMR 法を用いて微粒子表面上における PEI-OA 会合体の吸着状態の評価を試みた。図 5-9 には、下からオレイン酸、ポリエチレンイミン、PEI-OA 会合体のトルエン溶液、PEI-OA 会合体の乾燥物、PEI-OA を飽和吸着させた Al₂O₃ 微粒子のトルエンスラリー、PEI-OA を飽和吸着させた Al₂O₃ 微粒子の乾燥体、PEI-OA を飽和吸着させた Al₂O₃ 微粒子の CIP 成形体(200MPa)の ¹³C 固体 NMR スペクトルを示す。PEI の分子量は Mw1800、OA の会合度は

30 mol%である。同図中にはオレイン酸の各炭素に対応するピーク位置も示した。オレイン酸の頭基付近の炭素原子(a, b)については、「オレイン酸」と比較して「PEI-OA 会合体のトルエン溶液」で信号が高 ppm 側に大きくシフトしており、COOH が COO⁻として PEI のアミノ基に配位している様子が観察された。また、オレイン酸末端側の炭素原子(c, d, e, f)に着目すると、「オレイン酸」および「PEI-OA 会合体の乾燥物」は他のサンプルより信号が高 ppm 側にシフトしており、オレイル鎖同士が直接相互作用している状態を検出した可能性が示唆された。また、「PEI-OA を飽和吸着させた Al₂O₃ 微粒子の乾燥体」を一軸成型および 200MPa で CIP 処理すると、炭素原子(c, d)が高 ppm 側にシフトしており、CIP 操作によって Al₂O₃ 微粒子上に吸着した PEI-OA の OA 鎖同士がより接触した状態に変化した様子を検出した可能性も示唆された。

図 5-9 PEI(Mw1800)-OA 会合体と関連材料の固体 NMR(¹³C)スペクトル 図非公開

(3) PEI-脂肪酸会合体で修飾した表面のトライボロジー特性

市販の $\phi 35 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 石英ガラスディスク((株)スタンダードテストピース)と $\phi 6 \text{ mm}$ 石英ガラスボール((株)ヒューマニティ)に対して表面状態を変えて摩擦試験を行った。全てのサンプルはアセトンで超音波洗浄を行った後、PEI-脂肪酸会合体を修飾した。PEI-脂肪酸会合体で修飾した石英ガラスは平均分子量 1800 の PEI に対して 30 mol% の脂肪酸を添加しトルエンに溶解させた後、上記のディスクとボールを 24 時間攪拌しながら静置させ、真空乾燥することで調製した。これを用いたボールオンディスク試験により、摩擦係数の測定を行った。ただし、荷重を印加後に所定時間 (3 ~ 1000 s) 経過した後、摺動試験を開始した。ボールオンディスク試験の条件は、摺動速度は 0.1 cm/s 以下、荷重 10N (ヘルツ応力 0.2 GPa 相当) とした。比較のため、未修飾の石英ガラス、および、PEI のみで修飾した石英ガラスも用いて実験した。図 5-10 に表面状態の異なるサンプル 3 条件における摺動させるまでの静置時間を 3 s, 10 s, 30 s, 100 s, 300 s, 1000 s としたときの摩擦係数の変化を示す。未修飾石英ガラスは静置時間に依存せず、摩擦係数はほぼ一定であった。これに対して PEI-脂肪酸会合体で修飾石英ガラスの摩擦係数は高い値を示した。特に、長時間静置させるほど摺動初期に大きな摩擦係数を示していることから、PEI 同士が固着してそれを剪断場で剥離するために大きな抵抗が発生していることが示唆され

(a)

(b)

(c)

図 5-10 静置時間を 3 s, 10 s, 30 s, 100 s, 300 s, 1000 s としたときの摩擦係数の変化
(a)未修飾石英ガラス (b)PEI 修飾石英ガラス (c)PEI-OA 修飾石英ガラス 図非公開

た。図 5-11 に各種 PEI 脂肪酸会合体を用いて表面改質した石英ガラスディスクおよびボールを用い、静置時間を 3s として測定した摩擦係数の最大値を示す。摩擦係数の最大値は、修飾した PEI-脂肪酸によって異なることが分かった。特に、PEI-OA 修飾石英ガラスは他の会合体で修飾したものよりも低い摩擦係数となった。これはディスクとボールの表面に存在している OA 同士の接触により、抵抗が減少したためであると考えられる。すなわち、PEI-OA 会合体の吸着は、固体粒子間の摩擦係数に大きく影響することが明らかとなった。

成形中に粒子間に作用する荷重は 100~1000mN に及ぶことから、よりマイクロな寸法で、かつ、成形中の実荷重印加に近い状態で実験を行うために、これらの表面改質した石英ガラスディスクに対して、トライインデントを用いて摩擦係数の測定を行った。荷重印加プロファイルは図 5-12 の通りであり、29~44 秒の摺動時間に測定される摩擦力から各荷重での摩擦係数を算出した。印加した荷重が 1000 μ N のとき、表面処理条件によらず摩擦係数は約 0.18 で一定であった(図 5-13)。摺動試験後に摺動痕が明確に現れて表面が塑性変形していたことから、石英ガラスが直接接触していたものと考えられる。印加荷重を 100 μ N とした場合、表面に吸着させ

図 5-11 各種 PEI 脂肪酸会合体を用いて表面改質した石英ガラスディスクおよびボールを用いて測定した摩擦係数の最大値(静置時間:3 s) 図非公開

図 5-12 トライインデントによる摺動試験における荷重印加プロファイル 図非公開

図 5-13 トライボインデントで測定した PEI-脂肪酸会合体で表面修飾した石英ガラスの摩擦係数 図非公開

た PEI 脂肪酸により摩擦係数が異なっており、PEI-SA で修飾した場合に比較的高い摩擦係数を示し、未修飾、PEI-ISA、PEI-OA の順に低下した。これら変化の理由についてはさらに検討していく必要はあるが、表面修飾が摩擦係数に影響を及ぼすことが分かった。

また、一軸成形プロセスの初期～中期過程で粒子間に作用する荷重条件下(<1000 nN)での表面間摩擦力を評価するために、各種分子量の PEI-OA 会合体を飽和吸着させた粒子径 2.2 μm の球形 SiO_2 微粒子を用いてコロイドプローブを作成し、同様の表面修飾を施したマイカ基板との表面間摩擦力を原子間力顕微鏡(AFM)に付設された摩擦力顕微鏡による気中フリクショナルカーブ測定により評価を試みた。コロイドプローブの作成にあたっては、AFM 短針先端を集束イオンビームによって切断した後に、マイクロマニピュレーターを用いて短針の切断面に表面修飾を施した粒子 1 個を接着した(図 5-14 上)。作製したコロイドプローブのマイカ基板に対する押し込み荷重を、一軸成形操作の初期に相当する 120nN と成形操作の中期に相当する 1 μN に設定したうえで、マイカ基板上で 500nm 往復走査させた。このときに摩擦によってねじれたコロイドプローブの角度を摩擦力信号として検出し、得られるフリクショナルカーブの面積の大きさを相対的に比較した(図 5-14 下)。図 5-15 には PEI-OA 会合体の分子量が表面間摩擦力の変化に及ぼす影響を評価した結果を示す。120nN の押し込み荷重条件下では、表面未修飾の原料微粒子と比較して分子量が 600, 1800 の PEI 会合体でフリクショナルカーブ面積が減少し、

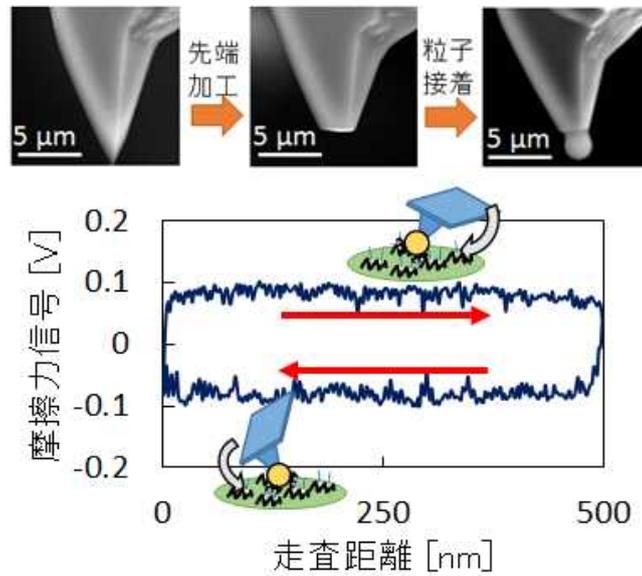


図 5-14 コロイドプローブの作成とフリクショナルカーブ

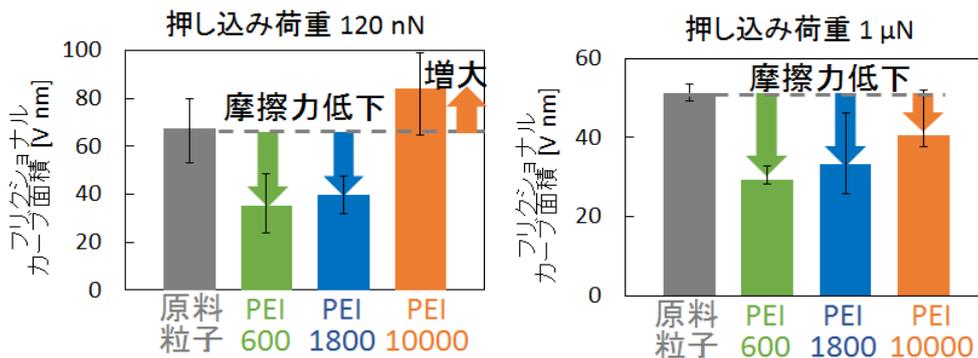


図 5-15 表面修飾した SiO₂ 粒子とマイカ基板間の表面間摩擦

相対的に表面間摩擦力が減少するが、分子量が 10000 の PEI 会合体では表面間摩擦力が増大することがわかった。一方、1 μ N の押し込み荷重条件下では、いずれの分子量の会合体についても表面未修飾の原料微粒子の場合と比較して表面間摩擦力は減少する傾向にあった。PEI-OA を修飾した粉体を圧密すると、粒子表面上に修飾された PEI-OA の OA 鎖が接触する可能性が上述の固体 NMR での評価でも推察されており、OA 鎖が滑剤として作用しているものと考えられる。また、PEI10000 の会合体では、PEI の分子量が大きく粒子表面上に固定化された PEI のループおよびテイル部が OA 鎖長と比較して大きいため、弱い荷重を印加した条件下では PEI のループ・テイル間で水素結合を形成し表面間摩擦力が増大した一方、荷重を大きくすることで PEI 層が圧縮され OA 鎖同士が接触できるようになり、表面間摩擦力が低下していることが予測される。

図 5-16 には各種分子量の PEI と OA の会合体を飽和吸着させた SiO₂ 粉体の圧密曲線を示す。印加圧力が小さい圧密操作の初期では原料微粒子と比較して分子量 10000 の PEI-OA 会

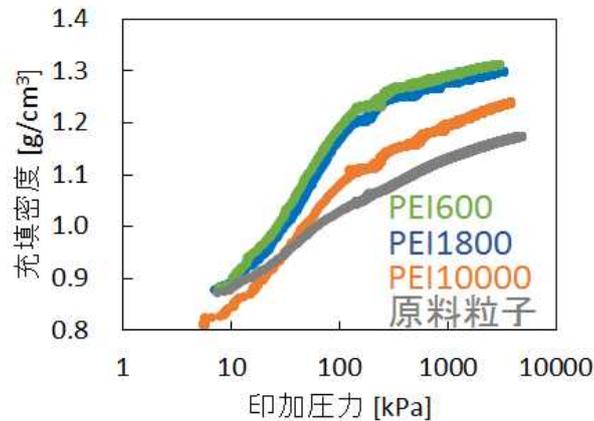


図 5-16 各種分子量の PEI-OA を飽和吸着させた SiO₂ 粉体の圧密曲線

合体で修飾した SiO₂ 粉体の充填密度が小さかった一方、印加圧力を増大させるにつれて各分子量の PEI-OA を修飾した SiO₂ 粉体の充填密度が未処理の粉体と比較して効果的に向上していることが確認され、図 5-15 で測定した微視的な表面間摩擦力の測定結果と概ね傾向が一致することが明らかとなった。

(4) PEI-脂肪酸会合体を用いて界面構造制御した微粒子による原子間力コロイドプローブ法による粒子間相互作用力評価

また、図 5-14 のような AFM コロイドプローブを用いて、PEI-OA を飽和吸着させた球形 SiO₂ 微粒子と同様の PEI-OA で修飾したマイカ間の非水系溶媒中(トルエン)における表面間相互作用の測定を試みた。PEI の分子量は 1800 に固定し、OA の会合度を系統的に(PEI の全エチレンイミンユニットに対して 15, 30, 50 mol% (各々 PEI-OA_{xx} と表記)変化させた際の、粒子間相互作用に及ぼす影響を評価した。図 5-17(a)(b)には接近過程および分離過程における代表的なフォースカーブを示す。また、各条件で得た 10 本分のフォースカーブについて、接近過程における斥力発現位置と最大斥力の関係、ならびに分離過程における付着量作用距離と最大付着力の関係の分布を図 5-18 示す。接近過程においては、PEI-OA の OA 会合度が大きくなるにつれて斥力の発現位置やその大きさが増大する傾向が観察された。OA 会合度の増大に伴って修飾層が嵩高くなっていることが想定される。また、分離過程においては、OA 会合度が増大するに従って最大付着力や付着力の作用距離が小さくなる傾向が観察された。特に 15mol% の OA を会合した PEI-OA 会合体では他の条件と比べて最大付着力やその作用距離が極めて大きかった。これは、OA の会合度小さいために未会合のアミノ基が多数残存しており、フォースカーブ測定における押し込み操作時に非水系溶媒中において未会合のアミノ基間で強い水素結合が生成したためであると考えられる。

さらに、前述の通り粒子間相互作用力を測定した PEI-OA を吸着させて調製した SiO₂ 粒子を用い、圧密過程の OCT 観察を行った。なお、観察された際の粉体層の圧密曲線は図 5-16 の通りである。成形初期では PEI1800-OA と原料粒子に充填密度の差は見られないが、圧力を印加するにつれて PEI1800-OA の充填密度は原料粒子に比べて大きく向上した。観察された OCT 像を図 5-19 に示す。(a1、a2、a3、a4)は PEI1800-OA における印加圧力がそれぞれ約 6、300、1000、1300 kPa での画像を、(b1、b2、b3、b4)は原料粒子における印加圧力がそれぞれ約 6、300、1000、1300 kPa での画像を示している。これらの像より表面構造の違い及び圧力変化によって明部の径や分布に大きな違いは一見確認されなかった。また、粉体層中の粒子の動きを定量化するのは困難であったため、約 6~300、300~1000、1000~1300 kPa の 3 つの圧力領域に区切り、それぞれ観察された挙動を表 5-1 の(a、b、c)にまとめた。5~300 kPa において PEI1800-OA では加圧後直ちに粉体層の内部が大きく動き、ほんの少しの間静止する様子が確認された。これは加圧によって顆粒体が配列することで粉体層の構造が一時的に決定されたためにわずかに静止したと推察される。また、配列後の充填密度は図 5-16 から、高い(空隙率

図 5-17 表面修飾を施した SiO₂ 粒子/マイカ平板間のトルエン中におけるフォースカーブ
(a) 接近過程, (b) 分離過程 図非公開

図 5-18 OA 会合度の異なる PEI-OA で修飾した SiO₂ 粒子/マイカ平板間に作用する
最大斥力、斥力発現位置、最大付着力と付着力作用距離の関係 図非公開

が低い)にもかかわらず、わずかに静止したあとすぐに粒子が動き出す様子が確認された。これは空隙率が低いものの低い摩擦力によって粒子が流動していると考えられる。一方で、原料粒子では加圧後直ちに粉体層の内部は大きく動き、その後は充填密度が低いにもかかわらず長い間静止する様子が確認された。この現象は、顆粒体加圧によって配列し、その後、空隙率が相対的に高いにもかかわらず高い摩擦力によって粒子の流動が抑制されることで静止したと考えられる。

300~1000 kPa において PEI1800-OA では粉体層中の粒子が常に流動する様子が確認された。これは摩擦力が小さいことで粒子間が効果的に潤滑していると考えられる。一方で、原料粒子では静止後に粒子が流動する様子が観察されたが、充填密度が高くなるにつれて、静止しては流動するというスティックアンドスリップ現象を繰り返す様子が確認された。これは、流動時に異なる粒子表面との接触が次々と起こり、これらの表面間は高い摩擦力を有しているため、粉体層は静止するものの、さらに圧力を印加することで再び流動し始めるといった現象が繰り返し生じていると推察される。

1000~1300 kPa において PEI1800-OA では粉体層中の粒子は流動しているもののスティックアンドスリップ現象が生じ始めていた。これは充填密度が高くなることで、空隙率がより低くなるため、摩擦力は低いものの粒子の動ける領域が制限されたからであると考えられる。一方で、原料粒子では 300~1000 kPa のときよりも顕著なスティックアンドスリップ現象が観察された。これは先程述べたような高い表面間摩擦力及び低い空隙率による移動制限の両方の影響が作用したからであると思われる。

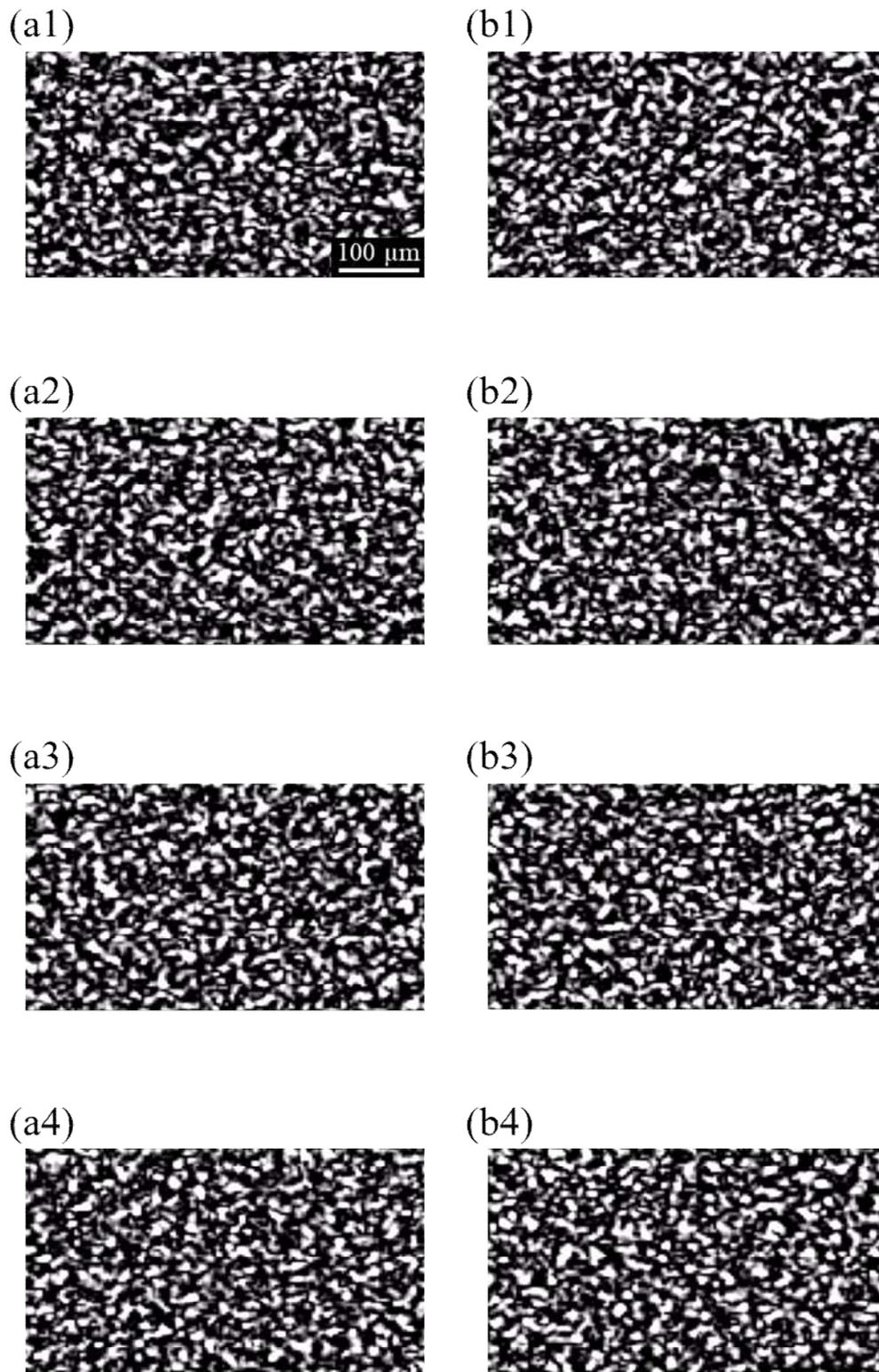


図 5-19 印加圧力の増加に伴う粉体層の内部構造変化

(5) 粒子界面設計し調製したアルミナ粒子を用いて作製した成形体の焼結体内部構造

5.4 節では、主にアルミナ成形体の焼結挙動の OCT 観察の実験を進めた。本節では、PEI-OA 会合体を用いて良好に分散させたアルミナスラリーを用い、これを石膏型で鋳込成形して得られた成形体の OCT 観察を行った。このときの成形体密度は 49.6%であり、CIP 成形体の約 57%よりも低い値であった。この成形体を 1600°C30 分保持の条件で焼成した。図 5-20 に OCT 像の減衰率から算出したアルミナセラミックスの相対密度を示す。これより、顆粒を用いた乾式成形に見られた粗大な低密度領域は観察されず、全体に均一であることが分かる。一方で、同じ焼成温度、保持時間で焼成したもので比較すると、全体的に白い、すなわち低密度であることが確認された。これは、成形体の密度差に起因していると考えられる。ただし、焼結体全体としては、極めて均質であることも観察された。これは、粒子界面設計を適切に行ったことに起因していると考えられる。

図 5-20 粒子界面設計した粉体を利用した湿式成形体から得られた
アルミナセラミックスの密度分布 図非公開

5. 6 MSCを基軸とした焼結プロセスでの構造形成過程制御法の確立

本研究では、焼結プロセスでの構造形成過程制御法を確立するために、MSC を基軸として実験を行った。内部構造の異なる成形体を対象として、1種類の粉体からなる系として YSZ を、2種類の粉体からなる系として NiO/GDC 多孔体をモデルとして検討した。

(1) 粒子集合構造の異なる YSZ 成形体の焼結挙動

原料粉体として平均粒径約 100nm、8mol% イットリア添加の YSZ を用いた。この原料粉体をエタノール中にて、φ10mm の YSZ ボールを用いたボールミルでの粉砕、あるいは、φ100 μm の YSZ ビーズを用いたビーズミルでの粉砕を行った。これらのスラリーを乾燥させたのち、バインダーを添加して造粒した。得られた顆粒体を 20MPa で一軸成形を行った後、静水圧 200MPa あるいは 1000MPa で CIP 成形することにより直径 11.5mm、高さ 5mm の成形体を作製した。

図 6-1 YSZ 成形体の微構造と相対密度

- (a) ボールミル・乾式・CIP200MPa 成形体、(b) ボールミル・乾式・CIP1000MPa 成形体、
(c) ビーズミル・乾式・CIP200MPa 成形体、(d) ビーズミル・湿式・CIP200MPa 成形体、(e)
ビーズミル・乾式・CIP1000MPa 成形体 図非公開

また、あるいは、石膏型を用いた湿式鋳込み成形を行った後、200MPa の圧力で CIP 成形して成形体を得た。これらを空气中 500℃で脱脂した成形体を熱膨張計に設置し、これを焼成することで焼結収縮挙動をその場測定した。焼成は空气中、10℃/min の昇温速度にて 1400℃まで昇温し、1400℃において 30min 保持の条件で行った。

図 6-1 に 5 種類の成形体の SEM 写真と相対密度を示す。相対密度はボールミル-乾式-CIP200MPa 成形体、ビーズミル-湿式-CIP200MPa 成形体、ビーズミル-乾式-CIP200MPa 成形体、ボールミル-乾式-CIP1000MPa 成形体、ビーズミル-乾式-CIP1000MPa 成形体の順に高くなり、原料粉体の解砕方法および成形方法に依存して大きく異なった。さらに SEM 写真より、それぞれの成形体では粒径や粒子同士の接触の仕方に違いがあることがわかった。

そこでこれらの成形体の粒子集合構造を定量評価することとした。まず、SEM 写真の画像解析により、各粒子の重心間距離を測定した。図 6-2 に横軸に 2 粒子の粒子半径和で規格化した粒子間距離、縦軸を個数の相対頻度としてプロットしたグラフを示す。ボールミル-乾式-CIP1000MPa 成形体とビーズミル-乾式-CIP1000MPa 成形体においては規格化した粒子間距離が 1.1~1.2 に鋭いピークが観測された。粒子間距離/粒子半径和が 1 の場合に、粒子同士が接触し、均一な構造を形成していると考えられるが、二次元での観察を考慮すると、これは粒子同士が高い割合で接触していることを表している。ボールミル-乾式-CIP200MPa 成形体においては、ボールミル-乾式-CIP1000MPa 成形体やビーズミル-乾式-CIP1000MPa 成形体と同様の 1.2 のピークの他に 1.5 にもピークが観測された。これは接触する粒子としない粒子が偏在して、不均一な構造が形成している

図 6-2YSZ 成形体の粒子間距離の分布 図非公開

ことを表している。一方、ビーズミル-乾式-CIP200MPa 成形体とビーズミル-湿式-CIP200MPa 成形体においては、1.2~1.6 に広いピークが観測された。これは、様々な粒子間距離を持つ粒子が混在し、やや不均一な構造を形成していることを表している。よって、規格化された粒子間距離を基準とすれば、成形体の粒子配列の均一性はビーズミル-乾式-CIP1000MPa 成形体、ボールミル-乾式-CIP1000MPa 成形体、ビーズミル-乾式-CIP200MPa 成形体、ビーズミル-湿式-CIP200MPa 成形体、ボールミル-乾式-CIP200MPa 成形体の順に高いと判断される。

この均一性の傾向を確認するために、粒子集合構造と表裏の関係にあると考えられる空隙の分布を調査した。図 6-3 に粒子間空隙径の分布を示す。横軸を空隙径とすると、空隙径の絶対値を比較することができる。グラフより、ビーズミル-乾式-CIP1000MPa 成形体は直径約 0.1 μm 程度の小さな空隙のみが存在するのに対し、ボールミル-乾式-CIP1000MPa 成形体とビーズミル-乾式-CIP200MPa 成形体、ビーズミル-湿式-CIP200MPa 成形体は 0.1~0.4 μm 程度の空隙が広く存在し、ボールミル-乾式-CIP200MPa 成形体においては 0.2~0.5 μm 程度の空隙に加えて 0.8 μm 程度の大きな空隙が存在することが確認された。

しかし、これらの成形体の平均粒径は異なるため、空隙の分布を相対的に評価することはできない。そこで、空隙径を平均粒径で規格化して空隙分布を比較した。図 6-4 に規格化した粒子間空隙の分布を示す。空隙径分布の横軸を平均粒径で規格化すると、分布のひろがりにより、空隙のばらつきの度合いを比較することができる。横軸の値が小さいほど密であり、分布がシャープなほど均一な構造であることを意味する。これより、ボールミル-乾式-CIP1000MPa 成形体とビーズミル-乾式-CIP1000MPa 成形体は 0~2 に鋭いピークを持ち、均一な構造を有していると判断される。これに対して、ビーズミル-乾式-CIP200MPa 成形体とビーズミル-湿式-CIP200MPa 成形体は 0~3.5 にブロードなピークを示した。これは、これらの成形体がやや不均一な構造を有し、ボールミル-乾式-CIP200MPa 成形体の分布はさらに広範囲にわたるため、より不均一な構造を有していることがわかる。よって、粒子配列の均一性はボールミル-乾式-CIP1000MPa 成形体とビーズミル-乾式-CIP1000MPa 成形体、ビーズミル-乾式-CIP200MPa 成形体とビーズミル-湿式-CIP200MPa 成形体、ボールミル-乾式-CIP200MPa 成形体の順に高いと判断される。これは、先述した粒子間距離の分布とよく対応しており、同様の均一性の傾向が確認された。

プロセスを変化させて異なる内部構造を有する成形体の作製に成功したため、それぞれの成形体の焼結収縮挙動を測定した。図 6-5 に 5 種類の成形体における 10°C/min で昇温した場合の焼結収縮曲線を示す。それぞれの成形体は異なる焼結収縮挙動を示す。グラフより、ボールミル-乾式-CIP200MPa 成形体とボールミル-乾式-CIP1000MPa 成形体においては焼結開始温度から収縮率約 12%までの収縮挙動（初期焼結）が一致していること、およびビーズミル-乾式-CIP200MPa 成形体とビーズミル-湿式-CIP200MPa

図 6-3 YSZ 成形体の空隙径の分布 図非公開

図 6-4 YSZ 成形体の粒子半径和で規格化した空隙径の分布 図非公開

成形体とビーズミル-乾式-CIP1000MPa 成形体においては焼結開始温度が一致し、収縮率約 10%までの収縮挙動（初期焼結）がほぼ一致していることがわかる。焼結の起点は粒子接合部であるため、図 6-2 に示した成形体中の粒子間距離のグラフにおける粒子接触領域内のピークは初期焼結に関係していると考えられる。いずれの成形体も粒子接触領域にピークが存在していたという事実は、接触しあう粒子が一定数存在することを意味している。

上記の考察と 2 種類のボールミル成形体および 3 種類のビーズミル成形体において、焼結初期から中期にかけての収縮挙動が一致したという結果は、同じ粒径・同じ粒度分

布を持つ成形体は粒子の集合構造によらず、同じ収縮挙動を示すことを示唆している。2種類のボールミル成形体と比較して、3種類のビーズミル成形体がより低温で焼結が進行したのは、ビーズミル処理により粒径が小さくなり、焼結の駆動力が向上したためだと考えられる。よって、焼結初期から中期の焼結収縮挙動は成形体の粒子集合構造によらず、原料粉末の性状のみに依存すると考えられる。

一方、焼結終期においてはそれぞれの収縮挙動は異なっており、焼結体の相対密度にも差が生じた。相対密度が90%以降の焼結終期の収縮速度の密度変化を図6-6に示す。グラフより、ビーズミル-乾式-CIP1000MPa成形体、ボールミル-乾式-CIP1000MPa成

図 6-5 YSZ 成形体の焼結収縮曲線 (10°C/min) 図非公開

図 6-6 YSZ 成形体の焼結終期における焼結収縮速度 (10°C/min) 図非公開

形体、ビーズミル-湿式-CIP200MPa 成形体、ビーズミル-乾式-CIP200MPa 成形体、ボ

図 6-7 相対密度が 95%の YSZ 焼結体の研磨面の SEM 写真 図非公開

図 6-8 相対密度 95%の YSZ 焼結体の気孔径分布 図非公開

表 6-1 相対密度 95%の YSZ 焼結体の気孔径の空間分布

	Bead milling Dry CIP1000MPa	Ball milling Dry CIP1000MPa	Bead milling Wet CIP200MPa	Bead milling Dry CIP200MPa	Ball milling Dry CIP200MPa
Average pore density [number/um ²]	5.42	2.72	2.32	1.96	0.786
standard deviation [number/um ²]	0.699	0.359	0.427	0.449	0.267
Coefficient of variation [-]	0.129	0.132	0.184	0.229	0.339

図 6-9 相対密度が 95%の YSZ 焼結体の研磨面の SEM 写真 図非公開

ールミル-乾式-CIP200MPa 成形体の順に小さくなっていた。終期焼結は閉気孔を外部に排出する過程であるため、終期焼結における収縮速度は気孔の排出速度と関係していると予想される。そこで相対密度が 95%の時の焼結体を取り出し、内部構造を観察することにした。

図 6-7 に焼結体の 2 次電子像を示す。コントラストの違いにより、黒く見える部分が気孔であると判断される。画像より、気孔径のみならず気孔の分布にも差が生じていることが観察された。そこで、これらの写真の画像解析を行い気孔径分布を求めた。図 6-8 に横軸を気孔径、縦軸を気孔面積分率とした気孔径分布を示す。ビーズミル-乾式-CIP1000MPa 焼結体は 0.05 μm 程度、ボールミル-乾式-CIP1000MPa 成形体とビーズミル-乾式-CIP200MPa 成形体とビーズミル-湿式-CIP200MPa 成形体においては 0.1~0.2 μm 程度の小さな気孔が全体の気孔面積の大部分を占めているのに対し、ボールミル-乾式-CIP200MPa 焼結体は 0.2~0.4 μm 程度の大きな気孔が存在していることがわかる。気孔径が大きくなるほど外部に排出できずに内部に残留するため、大きな閉気孔の存在は収縮速度の低下のひとつの原因であると考えられる。また、図 6-3 の成形体空隙径分布と図 6-8 の焼結体気孔径分布を比較すると、各成形体の空隙径と各焼結体の気孔径の大小関係とその割合はおおむね一致した。よって、焼結体の気孔の大きさは成形体の空隙の大きさに由来すると考えられる。一方、気孔径分布の情報からは、気孔の空間的な存在位置のばらつきを評価することができない。そこで画像を分割してその領域内に含まれる気孔数を計測し、その気孔密度から標準偏差と分布のばらつきを表す変動係数を算出した。変動係数が大きいほど、気孔の存在位置に偏りがあり、気孔は不均一に存在していることを意味している。表 6-12 に示すように、ビーズミル-乾式-CIP1000MPa 成形体、ボールミル-乾式-CIP1000MPa 成形体、ビーズミル-湿式-CIP200MPa 成形体、ビーズミル-乾式-CIP200MPa 成形体、ボールミル-乾式-CIP200MPa 成形体の順に変動係数は大きくなり、気孔は空間的に不均一に存在していることがわかった。気孔が空間的に不均一に存在していると気孔がない領域では粒成長が進行し、大きな粒子が粒界上の気孔を取り込むことが考えられる。粒内に取り込まれた気孔は排出しづらいため、収縮速度の低下につながると予想される。

そこで、これらの焼結体のサーマルエッチング面の観察を行った。図 6-9 にサーマルエッチング面の 2 次電子像を示す。インターセプト法から算出した平均粒径はボールミル-乾式-CIP1000MPa 成形体とビーズミル-乾式-CIP200MPa 成形体およびビーズミル-湿式-CIP200MPa 成形体が同程度で、ボールミル-乾式-CIP200MPa 成形体は約 2 倍、ビーズミル-乾式-CIP1000MPa 成形体は約半分であった。原料粉体の粒径を考慮すると、ボールミル-乾式-CIP200MPa 成形体とビーズミル-乾式-CIP200MPa 成形体、ビーズミル-湿式-CIP200MPa 成形体では顕著に粒成長していることが確認された。表 6-1 の気孔の空間分布のばらつきを示す変動係数と比較すると、気孔が空間的に不均一に存在しているほど粒成長していることがわかった。また、図 6-4 の成形体空隙分布と表 6-1 を比較すると、各成形体の粒子配列の均一性と各焼結体の気孔分布のばらつきの大小関係は一致した。これらより、焼結体の気孔分布は成形体の空隙分布に由来すると考えられる。これらより、終期焼結の焼結収縮挙動は成形体の空隙径や空隙分布といった粒子集合構造を反映すると考えられる。具体的には成形体中の空隙径が小さく、空隙のばらつきが

小さいほど、焼結収縮速度は大きく、最終的な焼結体の相対密度は高くなることが明らかとなった。

MSC 理論では微構造因子である粒径 G やネック部形状因子 Γ は密度の関数とされている。つまり、任意の密度における微構造はただ一つであると仮定している。しかし、成形体の粒子集合構造が異なれば、同じ密度であっても異なる微構造を持つ可能性があり、Su と Johnson もこの点を指摘している。もしこれが事実であれば、微構造因子は密度の関数であるとともに、初期の成形体の粒子集合構造に依存した関数でもあり、これを考慮した新しい関数として整理し直す必要がある。そこで、まずは粒径と相対密度の関係を実験的に調査した。

図 6-10 に各成形体における相対密度と粒径の関係を示す。相対密度が約 80% までの領域では成形方法によらず、ボールミル成形体、ビーズミル成形体の粒径の変化はそれぞれほとんど一致しており、原料粉体の粒径のみに依存して粒径が変化することがわかる。一方、相対密度が 80% 以上の領域においては粒径の変化は異なっていた。特にボールミルしたもの、ビーズミルしたものの中でも、CIP200MPa したものの方がより粒成長が進行していることがわかる。よって、同じ原料粉体を用い、同じ相対密度の状態であっても成形体の空隙径や空隙分布といった粒子集合構造が異なれば、粒径の変化も異なることが明らかになった。

この結果を活用して、MSC 理論からネック形状因子の密度変化を求めることにした。MSC 理論では、密度の時間変化は次のようになる。

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega\Gamma(\rho)D_0}{kT(G(\rho))^n} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで、 t は時間、 γ は表面エネルギー、 G は粒径、 T は絶対温度、 R は気体定数、 Ω は原子容、 k はボルツマン定数、 D_0 は定数、 $\Gamma(\rho)$ は密度に依存したネック形状を示す係数、 Q は焼結の見かけの活性化エネルギーである。(2)式を変数分離し、両辺に対数をとると次式が得られる。

$$\ln\left(\frac{Td\rho}{D_0 3\rho dt} (G(\rho))^n\right) = \ln\frac{\gamma\Omega\Gamma(\rho)}{k} - \frac{Q}{RT} \quad (3)$$

池上らにより、中期焼結における密度と粒径の関係は以下のような形式が報告されている。

$$\log\frac{\rho(1-\rho_0)}{\rho_0(1-\rho)} = k_G \log\left(\frac{G}{G_0}\right) \quad (4)$$

ここで、 ρ はかさ密度、 G は粒径、 ρ_0 と G_0 は ρ や G の初期値、 k_G は粒度分布に依存する定数である。(4)式は次のように変形することができる。

$$\log\frac{\rho}{(1-\rho)} - \log\frac{(1-\rho_0)}{\rho_0} = k_G (\log G - \log G_0) \quad (5)$$

図 6-11 に、それぞれの成形体に対して横軸を $\log G$ 、縦軸を $\log \frac{\rho}{(1-\rho)}$ としてプロットした。その結果、両者は直線関係にあることがわかる。この近似直線の傾きから k_G を算出した(表 3)。一方、(4)式を G について整理すると、次のようになる。

$$G = \left(\frac{\rho(1-\rho_0)}{\rho_0(1-\rho)} \right)^{\frac{1}{k_G}} G_0 \quad (6)$$

(6)式を(3)式に代入すると次式となる

$$\ln \left(\frac{Td\rho}{D_0 3\rho dt} \left(\frac{\rho(1-\rho_0)}{\rho_0(1-\rho)} \right)^{\frac{1}{k_G} G_0^n} \right) = \ln \frac{\gamma\Omega\Gamma(\rho)}{k} - \frac{Q}{RT} \quad (2.8)$$

これは、ある相対密度において、縦軸を $\ln \left(\frac{Td\rho}{D_0 3\rho dt} \left(\frac{\rho(1-\rho_0)}{\rho_0(1-\rho)} \right)^{\frac{1}{k_G} G_0^n} \right)$ 、横軸を $\frac{1}{T}$ としてプロットした時の切片の値が $\ln \frac{\gamma\Omega\Gamma(\rho)}{k}$ であることを意味している。そこで図 40 に示すように、縦軸を $\ln \frac{\gamma\Omega\Gamma(\rho)}{k}$ 、横軸を収縮率としてプロットした。この時、ボールミル成形体の拡散メカニズムは体積拡散が支配的であると仮定し、 $n=3$ 、 $D_0 = 2.2 \times 10^{-5}$ を用い 6-12、ビーズミル成形体の拡散メカニズムは粒界拡散が支配的であると仮定し、 $n=4$ 、 $D_0 = 2.2 \times 10^{-5}$ を用いた。また、ボールミル成形体およびビーズミル成形体の拡散メカニズムがともに体積拡散によって支配されていると仮定した場合の結果を図 6-13 に、ボールミル成形体およびビーズミル成形体の拡散メカニズムがともに粒界拡散によって支配されていると仮定した場合の結果を図 6-14 に、ボールミル成形体の拡散メカニズムが粒界拡散、ビーズミル成形体の拡散メカニズムが体積拡散によって支配されていると仮定した場合の結果を図 6-15 に示す。

図 6-12 から図 6-15 より 2 種類のボールミル成形体の $\ln \frac{\gamma\Omega\Gamma(\rho)}{k}$ は収縮率約 10%まで一致し、それ以降の収縮率では一致しなかった。この傾向は 2 種類のビーズミル成形体においても同様であった。焼結中期以降に $\ln \frac{\gamma\Omega\Gamma(\rho)}{k}$ の値、すなわち γ と Ω は定数なので微構造に関係したネック形状因子 $\Gamma(\rho)$ に差が生じたという事実は、ネック部形状因子 $\Gamma(\rho)$ が成形体の空隙径や空隙分布といった粒子集合構造に依存することを示唆している。

ボールミル成形体とビーズミル成形体で焼結初期の値が一致しなかったのは、支配する拡散メカニズムが異なるからだと考えられる。そこで、各成形体の焼結の見かけの活性化エネルギーの収縮率に対する変化をプロットした(図 6-16)。ただし、活性化エネルギーはマスターシンタリングカーブ理論を導く過程で得られる次式から、 $\ln \left(T \frac{d\rho}{dt} \right)$ と $\frac{1}{T}$ のプロットの傾きとして求めることができる。

$$\ln\left(T\frac{d\rho}{dt}\right) = \ln\left(\frac{3\rho\gamma\Omega\Gamma(\rho)D_0}{k(G(\rho))^n}\right) - \frac{Q}{RT} \quad (2.9)$$

図 6-16 より焼結の見かけの活性化エネルギーはボールミル成形体とビーズミル成形体で約 100KJmol⁻¹ の差があることがわかる。この結果からもボールミル成形体とビーズミル成形体では支配する拡散メカニズムが異なっていることが確認された。また、この差は粒径や解砕操作による表面状態の変化に起因していると考えられる。

以上より成形体の粒子集合構造が異なると、焼結途中段階の粒径やネック形状因子といった微構造因子が変化することが明らかとなった。この事実は、同じ密度であっても、成形体の粒子集合構造に起因して異なる微構造を有することを示唆している。これを受けて、MSC 理論における $\Gamma(\rho)$ が密度だけでなく、成形体の粒子集合構造に依存することを実験的に示すことに成功した。現段階では粒子集合構造と微構造因子の相関が定式化できていないが、今後これらの相関を定式化して MSC 理論に組み込むこと、および、3次元的な微構造解析を進めることで、微構造因子を考慮した MSC 理論を構築できると考えられる。

図 6-10 YSZ 焼結体の相対密度と平均粒径の関係 図非公開

図 6-11 YSZ 焼結体における $\log G$ と $\log \rho/(1-\rho)$ の関係 図非公開

(a) ボールミル-乾式-CIP200MPa 成形体、(b) ボールミル-乾式-CIP1000MPa 成形体、
(c) ビーズミル-乾式-CIP200MPa 成形体、(d) ビーズミル-湿式-CIP200MPa 成形体、(e)
ビーズミル-乾式-CIP1000MPa 成形体

図 6-12 YSZ 成形体の焼結収縮率と $\ln(\gamma\Omega\Gamma(\rho))/k$ の関係
(ボールミル：体積拡散、ビーズミル：粒界拡散 を仮定) 図非公開

図 6-13 YSZ 成形体の焼結収縮率と $\ln(\gamma\Omega\Gamma(\rho))/k$ の関係
(ボールミル：体積拡散、ビーズミル：体積拡散 を仮定) 図非公開

図 6-14 YSZ 成形体の焼結収縮率と $\ln(\gamma\Omega\Gamma(\rho))/k$ の関係
(ボールミル：粒界拡散、ビーズミル：粒界拡散 を仮定) 図非公開

図 6-15 YSZ 成形体の焼結収縮率と $\ln(\gamma\Omega\Gamma(\rho))/k$ の関係
(ボールミル：粒界拡散、ビーズミル：体積拡散 を仮定) 図非公開

図 6-16 YSZ 成形体の焼結の見かけの活性化エネルギーと焼結収縮率の関係 図非公開

(2) 機械的処理でナノ複合化した NiO/GDC 粉体を用いた成形体の焼結挙動

本研究の目的を達成するために、2つの異なる構造を持つ成形体を用いた。一つは NiO 粒子と GDC 粒子がランダムに配置して接触している構造であり、これは原料をボールミルにより単純混合して調整した粉体を成形して作製した。もう一つは NiO 粒子が GDC 粒子によって隔離され、GDC 粒子同士が高い割合で接触している構造であり、原料を機械的処理することで得られた GDC 被覆 NiO 複合粒子を用いて成形することで作製した。

原料として市販の NiO 粉体 (BET 比表面積からの換算径 $0.3\mu\text{m}$) と GDC 粉体 (BET 比表面積からの換算径 $0.1\mu\text{m}$) を用いた。これらの原料粉体を重量比で 7:3 となるように秤量し、ボールミルおよび機械的処理の 2 種類の方法で混合した。ボールミル混合は鉄心入りナイロンボールを用い、エタノール中において 110rpm で 4 時間、機械的処理は機械的粒子複合化装置 (NOB-130、ホソカワミクロン(株)) を用いて、5kW で 30 分処理した。これらの混合粉体の総量に対して 15wt% の造孔剤 (アクリル樹脂、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$) を添加して 30 分湿式ボールミル混合した。得られた混合粉体にバインダーを添加して造粒した後、一軸成形および CIP 成形により $\phi 11.5 \times 5\text{mm}$ の成形体をそれぞれ作製した。空气中、 500°C で脱脂した成形体を、熱膨張計 (DL-7000、アルバック理工(株)) にて空气中、 1400°C の条件で焼成するとともに焼結収縮挙

図 6-17 NiO および GDC 粒子の混合粉体の反射電子顕微鏡写真 (組成像)

混合方法: (a) ボールミル混合 (b) 機械的処理. 図非公開

図 6-18 NiO/GDC 成形体の Ar イオン研磨面の反射電子顕微鏡写真 (組成像)

原料粉体: (a) ボールミル混合した粉体 (b) 機械的処理した粉体 図非公開

図 6-19 FIB シリアルセクション法で観察して得られた NiO-GDC 成形体の 3次元像 (a) 二次電子像、(b) 反射電子像から判定した NiO 粒子(緑色)、GDC 粒子(赤色) (c) 互いに接触する GDC のつくるクラスタ (個々のクラスタは異なる色で表示) 図非公開

動のその場測定を行った。比較のため、NiO のみ、GDC のみ、GDC 多孔体の焼結収縮挙動のその場測定も行った。

図 6-17 にボールミル混合および機械的処理で調製した粉体の SEM 写真(反射電子像組成像)を示す。コントラストの違いにより、灰色に見える大きな粒子が NiO、白く見える小さな粒子が GDC であると判断される。ボールミル混合では大きな NiO 粒子と小さな GDC 粒子がランダムに混合しているのに対して、機械的処理では NiO 粒子上に解砕された GDC 粒子が存在している様子が観察された。BET 法により比表面積を測定した結果、機械的処理をした粉体の方がボールミルした場合よりも低い比表面積を有していることがわかった。機械的処理による表面積の減少は、NiO 粒子と GDC 粒子が接合して表面積が減少したことを示唆しており、機械的処理により GDC 被覆 NiO 複合粒子の調製ができたことが確認された。

図 6-18 にボールミル混合した粉体と機械的処理した粉体を用いて作製した成形体の SEM 写真(反射電子像組成像)を示す。いずれもエポキシ樹脂に包埋した後、Ar イオン研磨により

断面加工して得られた表面を観察したものである。コントラストの違いにより、灰色に見える大きな粒子が NiO、白く見える小さな粒子が GDC であると判断される。ボールミル混合した粉体で作製した成形体は NiO 同士が高い割合で接触しているのに対し、機械的処理した粉体で作製した成形体は NiO 粒子間に GDC 粒子が存在し、NiO 同士の接触を抑制していた。これらの成形体の体積抵抗率を測定したところ、機械的処理した成形体の方が大きな値を示した。NiO は導電性、GDC は絶縁体であることから、機械的処理した粉体で作製した成形体で高い抵抗率を示したのは導電パスの減少、すなわち、NiO 粒子が接触してネットワークを形成していないことに対応していると考えられる。これは、NiO 粒子に GDC 粒子を被覆したことに起因しており、

図 6-20 NiO/GDC 成形体の焼結収縮曲線 図非公開

図 6-21 NiO、GDC および混合粉体からなる成形体の焼結収縮に関するアレニウスプロット 図非公開

機械的処理で調製した複合粒子を用いることで、NiO 粒子の接触が抑制された構造をもつ成形体が作製できることが確認された。さらに、GDC 粒子の集合構造を確認するために、FIB シリアルセクション法により成形体の3次元観察を行った。図 6-19 は、機械的処理した粉体で作製した成形体の観察結果から内部構造の3次元構築を行い、クラスタを形成している GDC を色分けして表示したものである。これより、GDC は成形体中で孤立して存在しているのではなく、GDC 同士が接触してネットワークを形成していることがわかった。機械的処理した粉体を用いた NiO/GDC 成形体において、NiO と GDC の混合比から計算すると NiO 上への GDC の被覆率は約 63%であったことから、GDC は NiO 上でパーコレーションしていたと考えられる。

図 6-20 に熱膨張計を用いて焼結に伴う収縮挙動をその場測定した結果を示す。ボールミル混合した粉体で作製した成形体の焼結開始温度は NiO のみの成形体とよく一致した。一方、機械的処理した粉体で作製した成形体の焼結開始温度は GDC のみの成形体とほぼ一致していることがわかる。これより、ボールミル混合した成形体の初期焼結は NiO 粒子の焼結が支配し、機械的処理した成形体の初期焼結は GDC 粒子の焼結が支配している可能性が示唆される。

焼結を支配する因子を理解するために活性化エネルギーを比較することは有効的である。本研究では、活性化エネルギーはマスターシンタリングカーブ理論から導かれるアレニウスプロット型の関係式におけるプロットの傾きから焼結収縮の見かけの活性化エネルギーを求めることにした。図 6-21 は焼結収縮率が 0~1%の初期焼結における各成形体のアレニウスプロットであり、表 6-2 はアレニウスプロットの傾きから算出した各成形体の活性化エネルギーである。ボールミル混合した成形体と NiO の活性化エネルギーはよく一致したことより、ボールミル混合した粉体から作製された成形体の初期焼結は NiO の焼結が支配していると考えられる。同様に、機械的処理した成形体と GDC の活性化エネルギーが近い値をとったことにより、機械的処理した成形体の初期焼結は GDC の焼結が支配していると考えられる。また、図 6-20 に示すように、焼結収縮開始後の同じ温度における収縮率は NiO、ボールミル混合した粉体を用いた NiO/GDC 成形体、GDC、機械的処理した粉体を用いた NiO/GDC 成形体の順に小さくなった。図 6-22 にアレニウスプロット型の関係式におけるプロットの傾きから求めた各成形体の活性化エネルギーの収縮率変化を示す。グラフより、NiO と GDC の活性化エネルギーは一定なのに対し、2 種類の NiO/GDC 成形体の活性化エネルギーは収縮率の上昇に伴い増加したことがわかる。これは、焼結収縮を抑制する因子があったことを示唆している。抑制の度合いはボールミル混合した粉体を用いた NiO/GDC 成形体より機械的処理した粉体を用いた NiO/GDC 成形体の方がより顕著であった。前述の通り、機械的処理した粉体を用いた NiO/GDC 成形体では、GDC が NiO の接触を妨げるとともに、GDC 粒子がネットワークを形成していた。このネットワークが収縮しようとするとき、ネットワーク構造の中心にある NiO は GDC の収縮の妨げに、延いては成形体全体の焼結収縮を抑制していたと考えられる。ボールミル混合した粉体を用いた NiO/GDC 成形体においても活性化エネルギーが増加したのは同様の理由だと考えられるが、GDC の作るネットワーク構造が機械的処理した粉体を用いた NiO/GDC 成形体ほど顕著

表 6-2 NiO/GDC 成形体の焼結初期の見かけの活性化エネルギー

原料粉体	見かけの活性化エネルギー / kJ mol^{-1}
NiO/GDC (ボールミル混合)	442
NiO のみ	391
NiO/GDC (機械的処理)	787
GDC のみ	654

図 6-22 各焼結体の焼結の見かけの活性化エネルギーと収縮率の関係 図非公開

でなかったため、その度合いが小さかったと考えられる。図 6-23 に、昇温速度の異なる焼結収縮曲線から作成した NiO/GDC 成形体の MSC を示す。いずれの混合方法の成形体でも MSC を作製することができた。

(a)ボールミル混合した粉体を用いた成形体

(b)機械的処理した粉体を用いた成形体

図 6-23 NiO-GDC 成形体のマスターシンタリングカーブ 図非公開

(3) 応力印可下でのマスターシタリングカーブの作製

セラミックスの焼結挙動を解析するために、マスターシタリングカーブ (MSC) 理論の利用は有効な方法である。一方で、有限要素法は構成式に基づいて物体の変形を予測できる手法であり、セラミックスの焼結挙動シミュレーションなども行われている。ただし、適切な構成式を得るためには極めて多数の実験を行う必要があり、焼結に関する有限要素シミュレーションは進んでいるとは言えない。MSC 理論で得られる収縮率と温度・時間の関係は応力なしでの構成式に相当しており、もし、応力印加下の MSC が得られれば、これを構成式として利用することで有限要素法による焼結シミュレーションが可能となる。そこで本年度は、応力印加下で焼結収縮率が測定可能な熱機械分析装置を導入し、応力印加下でのマスターシタリングカーブを得ることを目的として実験を行った。

原料粉体としては昨年度まで MSC に及ぼす微構造の影響の評価に用いてきた市販の 8YSZ 粉体 (第一稀元素化学工業(株):HSY-8) を用いた。これにバインダー (パラフィン) と可塑剤 (DOP) を添加して、一軸成形と CIP 成形により成形体を作製し、 $2 \times 2 \times 3$ mm の寸法に加工した。脱脂した後、TMA によって一軸圧縮応力を印加しながら焼結収縮率を測定した。

図 6-24 に異なる一軸圧縮応力下で測定した焼結収縮曲線を示す。いずれの一軸圧縮応力でも収縮率は温度の増加と共に増加し、昇温速度の増加と共に収縮曲線が高温側にシフトしたが、一定値に収束した。また、一軸圧縮応力の増加と共に、収縮率は大きくなることも確認された。これらのデータを用いて MSC を作製した (図 6-25)。ただし、昨年度に得られた焼結の見かけの活性化エネルギー 535 kJ/mol を一律に用いた。その結果、それぞれの一軸圧縮応力でひとつの MSC が得られることが確認できた。また、同じ活性化エネルギーで MSC が得られたことは、焼結のメカニズムは一軸圧縮応力の大きさに依存しないことを示している。

表 1 および図 6-26 に 1.0 MPa の一軸圧縮応力を印加し焼成途中で冷却して取り出した試料をアルキメデス法で測定した密度と、一軸圧縮応力が 0.005 MPa の場合の MSC から異方性がないと仮定して求めた密度を示す。両者はよく一致していたことから、密度に関する MSC は一軸圧縮応力に依存しないことがわかった。そこで、密度に関する MSC と一軸圧縮方向の収縮率に関する MSC から、一軸圧縮方向に垂直な方向 (横方向) の収縮率と MSC を算出した。その結果、図 6-27 に示すように、一軸圧縮方向と横方向の MSC は大きく異なっており、一軸圧縮応力印加による焼結収縮挙動およびその MSC に異方性が確認された。

図 6-24 異なる一軸圧縮応力下で測定した 8YSZ の焼結収縮曲線 図非公開

図 6-25 異なる一軸圧縮応力下で測定した 8YSZ の焼結収縮曲線から得た MSC 図非公開

表 6-3 MSC から求めた密度と 1.0MPa の一軸圧縮応力下で焼成して得られた焼結体の密度

到達温度(°C)	MSC から求めた密度(g/cm ³) (0.005MPa)	アルキメデス法で測定した焼結体の密度(g/cm ³) (1.0MPa)
1227.7	3.064	3.010
1289.4	3.456	3.427
1342.3	4.218	4.229
1387.4	4.954	4.843
1416.0	5.542	5.534

図 6-26 1.0MPa の一軸圧縮応力下で焼成して得られた焼結体の密度と対応する温度と時間から算出した Θ との関係、および、0.005MPa の一軸圧縮応力下で得られた MSC 図非公開

図 6-27 一軸圧縮応力を印加して得られた一軸圧縮方向およびそれに垂直な方向の収縮率に関する MSC 図非公開

(4)MSC を利用した焼結に関する有限要素シミュレーション

幅広い分野で用いられるセラミックス材料は、製造時の焼成プロセスにおいて材料が大きく収縮し、不均一性によって生じる内部応力が原因の欠陥・不良が問題となっており、これを解決するための材料の内部構造まで考慮した焼結シミュレーションが必要である。マルチスケール解析（以下 MS 解析）は、製品のマクロ構造と材料のミクロ構造の両者に対する解析を同時に処理する手法であるため、材料内部の微視構造と巨視的に観察される力学挙動との関係を明らかにする目的で用いられる。しかしながら非定常伝熱と構造の連成問題については、いまだ確定的な定式化が示されていないのが現状であった。本年度は、セラミックスの焼成現象を想定した、非定常伝熱問題を扱う MS 解析手法を開発することをめざし、その第一段階として、Master Sintering Curve（以下 MSC）理論^[1]をもとに焼成プロセスにおけるセラミックスの材料モデルを同定し、シングルスケールで焼成シミュレーションの枠組みを開発した。

セラミックスの焼成は伝熱と変形が連成した現象であり、次のような熱・力のつりあい式を考える。

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial q_i}{\partial x_i} + q_s \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + f_i \quad (2)$$

全ひずみを機械的・熱的成分、さらにそれぞれを可逆・不可逆成分に加算分解した。

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_m^e + \boldsymbol{\varepsilon}_m^p + \boldsymbol{\varepsilon}_T^r + \boldsymbol{\varepsilon}_T^{ir} \quad (3)$$

機械的ひずみの可逆成分 ($\boldsymbol{\varepsilon}_m^e$) が弾性ひずみ、不可逆成分 ($\boldsymbol{\varepsilon}_m^p$) が塑性ひずみである。熱的ひずみについても、温度変化による可逆成分 ($\boldsymbol{\varepsilon}_T^r$) を熱ひずみ、焼成によって生じる不可逆な成分 ($\boldsymbol{\varepsilon}_T^{ir}$) を焼成ひずみと呼ぶ。このとき不可逆変形のうち、等積変形成分は $\boldsymbol{\varepsilon}_m^p$ 、体積変形成分は $\boldsymbol{\varepsilon}_T^{ir}$ によって記述できることを仮定した。 $\boldsymbol{\varepsilon}_m^e$ 、 $\boldsymbol{\varepsilon}_m^p$ 、 $\boldsymbol{\varepsilon}_T^r$ に関連する構成則・モデル^[2]を以下に示す。なお先に $\boldsymbol{\varepsilon}_m^p$ による変形が等積変形であると仮定したので、機械的塑性変形には一般的な金属塑性に用いられる von Mises モデルを採用した。

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{D} : \boldsymbol{\varepsilon}_m^e \quad (4)$$

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_m^p = \dot{\gamma} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\mathbf{s}}{\|\mathbf{s}\|} \quad (\Phi = s - \sigma_y = 0) \quad (5)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_T^r = \beta \Delta T \mathbf{I} \quad (6)$$

焼成ひずみの導出にはセラミックスの焼結に関する MSC 理論を用いた。この理論は (1) で述べた焼成実験結果から得られたものであり、MSC 自身は離散的な実験データであるため、これを Sigmoid 関数で近似^[3]して昇温プロセスから密度の時間変化を算出できるようにした。続いて等方収縮を仮定して ϵ_T^{ir} を導出した。以下に ϵ_T^{ir} 導出に使用した式を示す。

$$\Theta = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (7)$$

$$\rho^* = \rho_0^* + \frac{\rho_s^* - \rho_0^*}{\left\{1 + (\Theta/\Theta_m)^h\right\}^s} \quad (8)$$

$$\epsilon_T^{ir} = \left(\sqrt[3]{\rho_0^*/\rho^*} - 1 \right) \mathbf{I} \quad (9)$$

Q は見かけの活性化エネルギー、 ρ_0^* 、 ρ_s^* はそれぞれ理論密度を基準とした成形体、焼結体の相対密度で、これらは材料・成形工程から定まる値である。 R は気体定数である。 Θ_m 、 h 、 s は Sigmoid 関数で近似する際のフィッティングパラメータである。セラミックスの焼結現象に関係する因子を考察し、その中で今回開発するシミュレーションで考

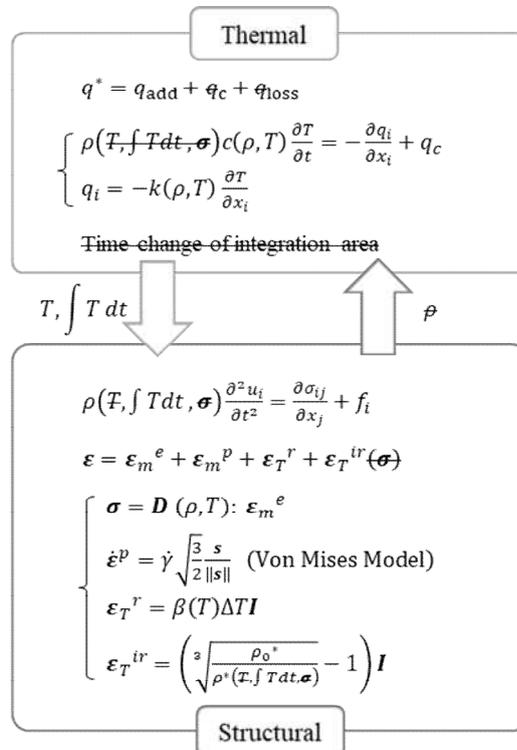


図 6-28 熱的・機械的シミュレーションモデル間の相互作用
削除した因子は本モデルでは無視した。

慮するものを検討した結果を図 6-28 に示す。まず伝熱計算で用いられる熱量は、焼成プロセスで人為的に与える熱流束 q_{add} のみ考慮し、損失 q_{loss} や収縮による反応熱 q_c は十分に小さいと判断した。さらに収縮による伝熱計算の積分領域の時間変化は、考慮すると煩雑になるため今回は一定とした。また $\varepsilon_{T^{\text{ir}}}$ を導出する際に用いた MSC 理論は、前提に応力が生じていないという条件があるが、応力が生じても MSC は変化しないものとしてシミュレーションに導入した。密度については、 ε_{m^e} 、 $\varepsilon_{T^{\text{r}}}$ による密度変化は十分に小さいとして、 $\varepsilon_{T^{\text{ir}}}$ によってのみ変化するとした。 $\varepsilon_{T^{\text{ir}}}$ による密度変化は、式(7)、(8)より伝熱解析の枠組み内で求められるため、今回開発したシミュレーションでは構造解析から伝熱解析へデータを移送しない一方向連成問題として解析を行った。汎用シミュレーションソフト ANSYS のユーザーサブルーチン機能を利用して以上の焼成モデルを組み込み、セラミックスの焼成シミュレーションを開発した。

一軸圧縮で焼成実験を行った場合の焼成体の変形形状は、圧力を負荷させずに焼成した場合と比較して、圧縮方向の収縮量は大きく、圧縮方向に垂直な方向の収縮量は小さいことが知られている。この変形の違いが、高温で降伏応力 σ_y が低下することによって生じる機械的塑性変形であるとして、シミュレーションで同様の変形形状を表現した。解析で使用する材料モデルとして、温度 T に応じて降伏応力 σ_y が線形に低下する関係を仮定した。その他の材料パラメータは、ジルコニアの焼成体の値を参考に、温度・密度に対する依存性は無視して定数で設定した。直方体の解析モデルに対して、図 6-29 (a) に示す温度条件と荷重条件（一軸圧縮）を与えて解析を行った。図 6-29 (b)、(c) はそれぞれひずみの圧縮方向成分、圧縮方向に垂直な方向成分の時間変化を示している。なおひずみは引張方向を正、圧縮方向を負とした。これらの結果により、 $\varepsilon_{T^{\text{ir}}}$ が等方的なひずみであると仮定しても、機械的な塑性変形を考慮することで、一軸圧縮で焼成を行った場合の焼成体の変形形状を表現できることを確認した。

(a) 入力条件

(b) シミュレーションの結果 (軸方向ひずみ)

(c) シミュレーションの結果 (横方向ひずみ)

図 6-29 境界条件と軸方向に機械的圧縮荷重を印加した焼結シミュレーション
によって得られる各要素のひずみの変化 図非公開

5.7 セラミックスプロセスチェーンの最適化の実践

(1) 透明セラミックスの作製

セラミックスプロセスチェーンの最適化の実践に関する透明体の例として α -SiAlONについて、その基礎的知見を得ることを試みた。 α 窒化ケイ素の固溶体である α -SiAlONは、SiとNがAlとOに置換固溶されながら、その格子内にLi, Ca, Y, およびLa, Ceを除くランタノイドイオンが侵入固溶することで安定化される。 α -SiAlONの生成領域はイオン半径が小さいほど状態図中でその組成が広くなりことが知られている。また、侵入固溶した希土類イオンに特有の吸収、蛍光特性をもち、例えば、Eu賦活 α -SiAlONは黄色蛍光体となる。さらに、 α -SiAlONは高い耐熱性と熱伝導率を有するとともに、理論的には可視光で透明な物質なので、優れた熱的特性を持つ新規透明材料として期待されている。しかしながら、焼結体としての α -SiAlONセラミックスは不透明であった。

試料に入射した光は透明性の指標となる直線透過光、前方散乱光と反射光、および吸収光に分かれる。 α -SiAlONセラミックスでも、微構造中の気孔、第二相、 α -SiAlON粒子、ガラス相などが散乱減や吸収源となるため不透明となっていたと考えられる。また、微構造は焼結時に添加される希土類化合物に由来した液相を介して発達するので、 α -SiAlONセラミックスの透明性は希土類添加物に強く依存するはずである。そこで本年度は、 α -SiAlONセラミックスの透明性に及ぼす希土類添加物の影響を解明することを目的とした実験を行い、セラミックスプロセスチェーンで注目すべき点を洗い出すこととした。

本研究では原料として窒化ケイ素、窒化アルミニウム、希土類酸化物を用い、こちらの組成式となるように希土類酸化物の種類のみを変化させ、原料を混合後、成形、焼成を経て15種類の焼結体試料を作製した。図7-1は、酸化ルテチウムを添加して作製した焼結体のXRDプロファイルである。構成相は、主相として α -SiAlONと副相として β

図 7-1 酸化ホルミウムを添加して作製した試料の XRD プロファイル 図非公開

図 7-2 添加した希土類元素と焼結体の相対密度および焼結体中の α -SiAlON 率 図非公開

図 7-3 作製した α -SiAlON セラミックスの直線透過率 図非公開

α -SiAlON、および、添加した希土類に由来した粒界結晶相であった。

図 7-2 は、XRD プロファイルから得た α -SiAlON の割合と相対密度を横軸にイオン半径をとってプロットしたものであるが、相対密度と α -SiAlON 率はイオン半径の小さな Y から Lu を添加した試料で高い値となっていることが確認された。 α -SiAlON セラミックスの緻密化は、希土類イオンを含む液相に原料が溶解し α -SiAlON として析出して進行することから、 α -SiAlON の核生成速度が大きいほど早く緻密化すると考えられる。単相領域が広いイオン半径が小さな希土類の α -SiAlON では、粉体を原料に用いたこと

に由来する組成の不均質があったとしても核生成しやすく、その結果、高い相対密度と α -SiAlON 率となったものと考えられる。さらに言えば、より均質な核生成を実現できるような粒子集合構造制御が可能になれば、より高密度で均質な α -SiAlON が実現できる可能性がある。

また、これらの試料は外観も透明性を有していた。そこで、透明性の指標となる直線透過率の評価を行った。図 7-3 に示すように、直線透過率は、いずれも透明性を裏付ける高い値を示したが、添加した希土類元素により異なっていた。試料に入射した光のうち、全透過光の一部は直線透過光であり、全透過光と全反射光、吸収光の和は 100% となることから、希土類イオンの f-f 遷移に基づく吸収ピークのない 600 nm での、直線

図 7-4 各 α -SiAlON セラミックスの光学的特性 図非公開

図 7-5 波長 600nm における α -SiAlON セラミックスの吸収率の
添加希土類元素依存性 図非公開

図 7-6 各 α -SiAlON セラミックスの全反射率の添加希土類元素依存性 図非公開

透過率、全透過率、全反射率、吸収率をまとめて比較した (図 7-4)。これより、直線透過率が高いと全透過率も高い傾向にあることがわかった。また、全透過率を決める全反射率と吸収率は希土類によって異なっていた。そこで、直線透過率を支配することになる全反射率と吸収率を微構造の添加希土類元素依存性の観点から考察することにした。

吸収率については、Yb を添加した場合に高く、Ho, Lu では低い値であった (図 7-5)。2 価の Yb²⁺ は 4f-5d 遷移により可視光で広い範囲の吸収が生じることが知られており、今回の α -SiAlON でも 4f-5d 遷移によるブロードな蛍光スペクトルからわかるように、Yb²⁺ が存在しており、大きな吸収が生じたと考えられる。また、酸窒化物ガラスは可視光を吸収することが報告されている。緻密化のために高温で存在していた液相の一部は結晶相として析出し、残りはガラス相となって α -SiAlON セラミックス中に存在する。同じ粒界結晶相が生成したもので比較した場合、Ho と Lu は粒界結晶相の量が多いことから、残存するガラス相は少ないと推定される。その結果、これらの試料では吸収率が低くなったと考えられる。

全反射率については、先ほど考察した吸収率を除くと、各試料の全透過率と全反射率の割合は図 7-6 のようなグラフとなる。これより、規格化した反射率は Ho あるいは Er を添加した試料で低いことがわかる。試料の反射は屈折率の異なる気孔、第二相、屈折

率に異方性のある α -SiAlON 粒子自身での散乱で生じる。このうち気孔と β -SiAlON については相対密度と β -SiAlON の割合が希土類に依存せず同程度であったことから、希土類元素依存性は少ないと考えられる。一方、 α -SiAlON 粒子の粒径は添加した希土類元素に依存しており、その粒径と反射率をプロットしたところ、粒径が小さい Ho や Er を用いたものは α -SiAlON では反射率が小さくなっていた。これは、Mie 散乱の影響が小さくなったためであると考えられる。前述の吸収率の考察も併せて考えると、Ho を添加した α -SiAlON では、ガラス相が少なく粒径も小さいことにより、最も高い全透過率、すなわち、最も高い透明性を示すことが明らかになった。これらの結果から、イオン半径が小さな希土類を用いると広い α -SiAlON 単相領域によって α -SiAlON 率と相対密度が向上し、高い透明性を示すこと、特に、Ho を添加した α -SiAlON では α -SiAlON 粒子の微細化とガラス相の低減により、高い透明性を示すことが明らかとなった。この場合、粒径の微細化は均一で多数の核生成と結晶成長の抑制が必要であり、粉体を原料とするプロセスでは、この現象を意識した粒子集合構造制御、成形体の均質化と高密度化、焼成温度の低減が必要である。原料調製から成形・脱脂までの OCT 観察、粒子界面設計によるスラリーの分散安定化と成形性向上などの、本研究でこれまでに得られた知見を駆使して、散乱源の低減による超透明 α -SiAlON セラミックスの実現を図っていきたいと考えている。

(2) 配向セラミックスの作製

セラミックスプロセスチェーン最適化のための一つの例として、配向体の作製を行った。配向体は、その焼結収縮挙動が方向によって異なることが考えられることから、焼結過程の理解と制御が重要である。そこで、ここでは、磁場配向法により作製した配向成形体の焼結収縮挙動をマスターシタリングカーブ理論で解析した。市販のアルミナ粉体(AA-03、住友化学製)に分散剤を添加して水を分散媒としてボールミルによりスラリーを調製した。これに、バインダーを添加した後、スラリーを型に注入し、超電導マグネットによる 10T の高磁場中に設置し、乾燥させて成形体を得た。得られた成形体を磁場に垂直方向(以下 ab 軸方向)と平行方向(以下c軸方向)が長手方向となるように加工して、TAM 中で焼結収縮挙動を測定した。このときの昇温速度は 5~20°C/min である。磁場中で焼結した試料は緻密化に伴って配向が進行していく様子が確認された。得られた焼結収縮曲線から、マスターシタリングカーブを得た。作成されたマスターシタリングカーブを図 7-7 に示す。いずれの成形体も一つのマスターシタリングカーブを得ることができた。焼結の活性化エネルギーは磁場配向体において配向方向に寄らないが、磁場を印加してないものよりもやや高い値となった。これは、存在する粒界により拡散係数が異なることに起因している可能性が示唆される。これらの磁場成形体を用いて、シミュレーションに展開していく。

図 7-7 配向アルミナ成形体のマスターシタリングカーブ 図非公開

6. 研究実施状況

本研究の目標を達成するために、セラミックスを専門とするプロジェクトリーダーを中心に、セラミックスプロセッシングと構造評価に長けた神奈川県立産業技術総合研究所の高橋研究員、矢矧研究員らがそれぞれの長所を活かして、OCT 観察方法の確立を進めた。また、粒子界面設計を得意とする飯島准教授と、NMR が専門の川村准教授、トライボロジーが専門の中野教授がグループとなり、セラミックス製造プロセス中に生じる粒子界面に関わる諸現象を解明するべく研究を行っている。得られた成形体内部構造を神奈川県立産業技術総合研究所のグループが解析しながら、プロジェクトリーダーが長く研究してきたマスターシンタリングカープリ理論による焼結の解析に関連づけて、研究を実施してきた。これらの研究には、各研究室の学生も本プロジェクトに参画している。さらに、令和元年度から、画像処理を得意とする長尾教授、及び、有限要素シミュレーションが専門の松井准教授にもプロジェクトに酸化してもらって、研究の推進を図った。

これまでに、プロジェクトリーダーと高橋研究員および飯島准教授は、1週間に一度の割合で研究のディスカッションを行ってきている。また、他の研究参加者とも必要に応じて随時議論しながら研究を進めてきた。特に、矢矧研究員は平成 30 年度から横浜国立大学に社会人博士として入学しており、本研究に関係した内容もテーマとして実験・議論することで、本研究の加速化に貢献している。研究費については、平成 30 年度までは、OCT に関わる設備を導入するところに重点を置いて配分してきたが、内部構造解析や構造形成過程の制御因子の解明についても、必要な消耗品を適宜購入しながら研究を実施している。

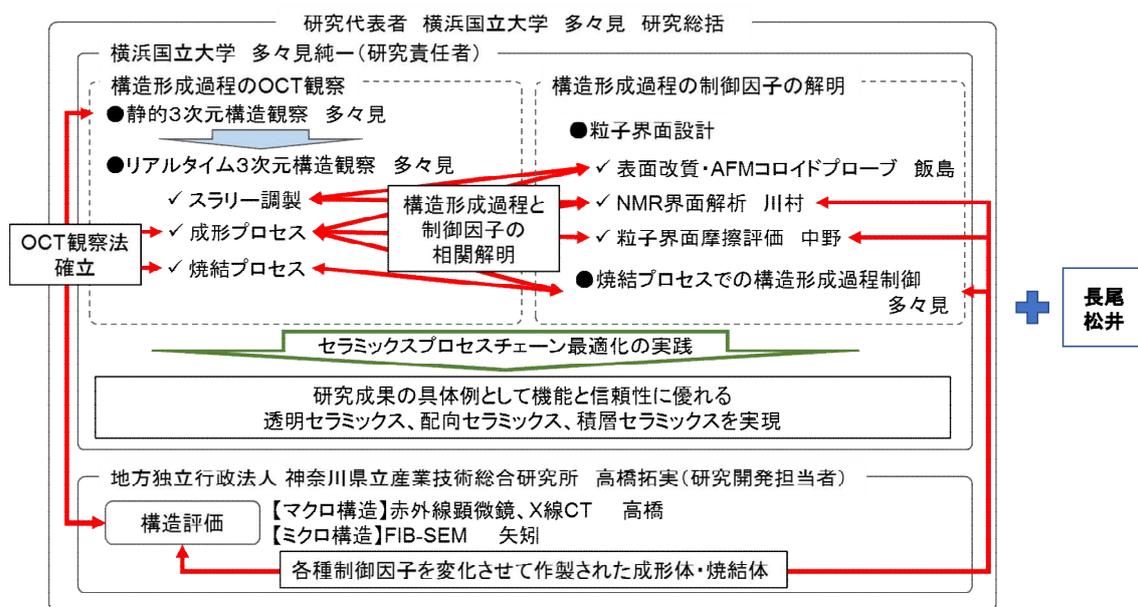


図 本研究の研究体制

7. 産学の対話の活用状況

産学共創の場およびサイトビジットにてOCTの実力を示すための数値目標の設定に関するコメントがあり、これに基づいてマイルストーンに数値目標を追加した。前述の通り、本研究ではクリアし、さらにOCT像の明瞭化のための機械学習による画像処理にも発展させることができ、OCT観察の意義を明確にすることができた。また、意見交換にて企業研究者から提示された意見に基づいて、鋳込成形過程および脱脂過程のOCT観察も計画変更して本研究の内容に追加し、OCT研究の幅を広げることができた。これらの内容は、他の企業からも好評であった。さらには、産学共創の場で意見交換した企業、国際セラミックス展に参加した企業、神奈川県立産業技術総合研究所のものづくり交流会で行ったセミナーに参加した企業とOCTに関する共同研究を進めるに至っている。OCTの焼成過程の観察については、サイトビジットの時に企業のアドバイザーからいただいた考え方に基づいて、特許出願に至っている。

以上のように、本研究では、OCT 研究を中心に産業界と活発に意見交換を行うことができており、本研究のレベルアップを達成することができた。研究期間終了後も、このような活動を精力的に進め、産業界の要求に資する研究につなげていきたいと考えている。

8. 創出された研究成果(企業との共同研究、特許、論文など)のリスト

①-1企業との共同研究等(共同研究、サンプル・ノウハウの提供など) 非公開

①-2企業との共同研究によって得られた研究開発成果 非公開

②-1論文・著書(査読付き)

(国内)

1. 高橋拓実、多々見純一、坂本文香、伊東秀高、飯島志行、光コヒーレンストモグラフィによるセラミックス焼結体とスラリーの内部構造観察、粉体および粉末冶金、65、10、659-663、2018
2. F. Sakamoto, T. Takahashi, J. Tatami, M. Iijima, Prediction of strength based on defect analysis in Al_2O_3 ceramics via non-destructive and three-dimensional observation using optical coherence tomography, Journal of the Ceramic Society of Japan, 127(7), 462-468 (2019).
3. T. Takahashi, Control of the Particle-Assembled Structure and a Novel Evaluation Technique for High-Performance Ceramics, Journal of the Ceramics Society of Japan, in press (2020)
4. 高橋拓実、多々見純一、光コヒーレンストモグラフィによる Al_2O_3 顆粒の一軸加圧下における粉体層中の空隙の形態変化過程のその場観察、粉体および粉末冶金、67(11), in press (2020)

(海外)

1. T. Takahashi, J. Tatami, H. Nakano, S. Tanaka, Anisotropic sintering shrinkage and microstructural evolution of c-axis-oriented Si_3N_4 ceramics, Journal of the ceramics society of Japan, 127(6), 435-442 (2019)

②-2論文・著書(査読無し)

(国内)

1. 高橋拓実、多々見純一、飯島志行、伊東秀高、田口勇、セラミックスプロセスチェーンの最適化のための光コヒーレンストモグラフィ観察、FC Report春号、36、2018
2. 高橋拓実、多々見純一、光コヒーレンストモグラフィによる Al_2O_3 焼結体の内部構造観察、セラミックス(CERAMICS JAPAN)、55(2)、103-107 (2020)

③学会発表(招待講演含む)

(国内)

1. 多々見 純一、高橋 拓実、光コヒーレンストモグラフィによるセラミックススラリー、成形体、焼結体の内部構造観察、日本セラミックス協会 2017 年年会、東京、2017 年 3 月 18 日
2. 多々見純一、高橋拓実、光コヒーレンストモグラフィによるセラミック粉体、スラリー、成形体、焼結体内部構造観察、粉体工学会春季研究発表会、東京、2017 年 5 月 17 日(口頭)
3. 高橋拓実、微構造制御に立脚した高性能セラミックスの開発、バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ、熱海、2017 年 9 月 7 日(口頭)
4. 高橋拓実、坂本文香、多々見純一、飯島志行、矢矧東穂、光コヒーレンストモグラフィによる Al_2O_3 セラミ

クスの内部構造観察～他の内部構造観察法との比較～、第 30 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、神戸、2017 年 9 月 20 日(口頭)

5. 多々見純一、高橋拓実、飯島志行、赤外線を利用したセラミックスの内部構造観察、第 30 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、神戸、2017 年 9 月 20 日(口頭)
6. 坂本文香、高橋拓実、多々見純一、飯島志行、矢矧東穂、光コヒーレンストモグラフィによる Al_2O_3 セラミックスの内部構造観察～人工欠陥の 3 次元観察と強度予測～、第 30 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、神戸、2017 年 9 月 20 日(口頭)
7. 高橋拓実、多々見純一、飯島志行、Particle and powder designs for graded microstructure in advanced ceramics、JSPM 60th anniversary、2017 年11月7日(招待)
8. J. Tatami, T. Tatami, M. Iijima, Observation of internal structure of ceramic slurry, green body and sintered body using optical coherence tomography、第34回日韓セラミックスセミナー、浜松、2017 年 11 月 24 日(口頭)
9. K. Kajii, J. Tatami, M. Iijima, T. Takahashi, Analysis and control of sintering behavior of NiO/GDC porous ceramics by master sintering curve theory、第34回日韓セラミックスセミナー、浜松、2017年11月24日(口頭)
10. 坂本文香、高橋拓実、多々見純一、飯島志行、3次元光コヒーレンストモグラフィ観察によるセラミックス焼結体の強度予測第56回セラミックス基礎科学討論会、つくば、2018年1月11日(口頭)
11. 瀧 直也、飯島 志行、多々見 純一、各種脂肪酸を会合したポリエチレンイミンの吸着が球形 SiO_2 微粒子の圧密挙動に及ぼす影響、日本セラミックス協会2018年年会、仙台、2018年1月11日3月15日(ポスター)
12. 高橋拓実、多々見純一、光コヒーレンストモグラフィによる Al_2O_3 スラリーの内部構造観察、日本セラミックス協会 2018 年年会、仙台、2018 年 3 月 17 日(口頭)
13. 多々見純一、スラリー、成形体、焼結体内部構造のリアルタイム3次元 OCT 観察、第4回関西高機能セラミックス展、大阪、2018年5月11日(招待)
14. 多々見純一、高橋拓実、飯島志行、セラミックススラリー、成形体、焼結体の内部構造の光コヒーレンストモグラフィ観察、粉体粉末冶金協会平成 30 年度春季大会、京都、2018 年 5 月 14～16 日(招待)
15. 多々見純一、高橋拓実、飯島志行、セラミックススラリーのリアルタイム光コヒーレンストモグラフィ観察、粉体工学会春期研究発表会、京都、2018 年 5 月 15～16 日(口頭)
16. Naoya Taki, Motoyuki Iijima, Junichi Tatami, Consolidation behavior of spherical SiO_2 fine particles adsorbed with polyethyleneimine complexed with different fatty acids、ICCCI2018、倉敷、2018/7/9-12、(ポスター)
17. T. Takahashi, J. Tatami, H. Ito, Y. Taguchi, Internal structure observation in Al_2O_3 ceramics using optical coherence tomography、ICCCI2018、倉敷、2018 年 7 月 9～12 日(口頭)
18. J. Tatami, T. Takahashi, M. Iijima, In-situ observation of slurry, green body and sintered body using OCT、ICCCI2018、倉敷、2018 年 7 月 9～12 日(口頭)
19. F. Sakamoto, T. Takahashi, J. Tatami, M. Iijima, Three-dimensional observation of internal structure for Al_2O_3 ceramics by optical coherence tomography、ICCCI2018、倉敷、2018 年 7 月 9～12 日(ポスター)
20. 多々見純一、高橋拓実、飯島志行、光コヒーレンストモグラフィによるセラミックスプロセスチェーン最適化を目指したリアルタイム観察、日本学術振興会第 124 委員会第 155 回会議、東京、2018 年 8 月 2 日(口頭)

21. 瀧 直也、飯島 志行、多々見 純一、高分子分散剤の分子量が SiO₂粉体の圧密挙動に及ぼす影響の巨視的／微視的手法に基づく評価、日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム、名古屋工業大学、2018/9/5-7、(口頭)
22. 飯島 志行、重田 安里寿、川村 出、瀧 直也、Batsaikhan Mijiddorj、多々見 純一、機能性高分子分散剤を吸着したアルミナ微粒子の固体 NMR 分光法による表面構造評価、日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム、名古屋工業大学、2018/9/5-7、(口頭)
23. 高橋拓実、多々見純一、伊東秀高、Al₂O₃ セラミックスの不均質構造の OCT 観察、日本セラミック協会秋季シンポジウム、名古屋、2018年9月5-7日(口頭)
24. 坂本文香、高橋拓実、多々見 純一、飯島志行、光コヒーレンストモグラフィによるアルミナ成形体の 3 次元リアルタイム焼結過程観察、日本セラミック協会秋季シンポジウム、名古屋、2018年9月5-7日(口頭)
25. 加藤真由、多々見純一、飯島志行、高橋 拓実、光コヒーレンストモグラフィによるセラミックスの脱脂過程のその場観察、日本セラミック協会秋季シンポジウム、名古屋、2018年9月5-7日(口頭)
26. 梶井健司、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、矢矧束穂、様々なプロセスで作製した YSZ 成形体の焼結収縮挙動、日本セラミック協会秋季シンポジウム、名古屋、2018年9月5-7日(口頭)
27. 多々見純一、飯島志行、高橋拓実、粒子集合構造の理解と制御に立脚したセラミックスエラボレーション、日本セラミック協会秋季シンポジウム、名古屋、2018年9月5-7日(招待)
28. 梶井健司、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、矢矧束穂、様々なプロセスで作製した YSZ 成形体の焼結収縮挙動、日本セラミック協会秋季シンポジウム、名古屋、2018年9月5-7日(口頭)
29. 加藤 真由、多々見 純一、飯島 志行、高橋 拓実、TG/OCT 複合システムによる成形体の脱脂に伴う重量と内部構造のその場同時観測、第 56 回粉体に関する討論会、2018年9月25-27日(口頭)
30. 坂本 文香、高橋 拓実、多々見 純一、飯島 志行、光コヒーレンストモグラフィによるアルミナの焼結過程のオペランド観察、第 34 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2018年9月26日(口頭)
31. 坂本 文香、高橋 拓実、多々見 純一、飯島 志行、光コヒーレンストモグラフィによるアルミナの焼結過程のオペランド観察、日本セラミックス協会 2019 年年会関西支部 第 21 回若手フォーラム、2018年10月25日(口頭)
32. 梶井 健司、多々見 純一、飯島 志行、高橋 拓実、矢矧 束穂、YSZ の焼結収縮挙動に及ぼす成形体の粒子集合構造の影響、若手研究発表交流会、2018年12月1日(ポスター)
33. 多々見 純一、高橋 拓実、セラミックスの構造形成過程のリアルタイム 3 次元 OCT 観察、第 3 回高機能セラミックス展、2018年12月5-7日(口頭)
34. 鷹羽 紘希、多々見 純一、高橋 拓実、飯島 志行、光コヒーレンストモグラフィによる Al₂O₃スラリーのせん断場下における内部構造観察、日本セラミックス協会 2019 年年会、2019年3月24-26日多々見純一、光コヒーレンストモグラフィによるセラミックス内部構造の高分解能・高速・三次元観察、3 次元可視化研究会、2019年3月29日(ポスター)
35. 高橋 拓実、多々見 純一、光コヒーレンストモグラフィを用いた一軸加圧中の粒子集合構造変化過程のその場観察、日本セラミックス協会 2019 年年会、2019年3月24-26日(ポスター)
36. 高橋拓実、セラミックス製造プロセス中の構造変化過程のオペランド観察、センシング技術応用研究会第 207 回研究例会、2019年4月19日
37. 高橋拓実、多々見純一、光コヒーレンストモグラフィを用いた乾式成形過程における粒子集合構

造変化のその場観察、粉体工学会第55回夏季シンポジウム、2019年8月6日

38. 多々見純一、梶井健司、飯島志行、高橋拓実、矢矧束穂、YSZ成形体の粒子集合構造と焼結収縮挙動の相関、粉体工学会第55回夏季シンポジウム、2019年8月6日
39. 鷹羽紘希、多々見純一、高橋拓実、飯島志行、光コヒーレンストモグラフィーによるせん断場下における Al_2O_3 スラリーの内部構造観察、粉体工学会第55回夏季シンポジウム、2019年8月6日
40. 相原伊吹、多々見純一、高橋拓実、飯島志行、3次元動的その場観察による多層グラフェン被覆ガラスファイバーの磁場配向挙動評価、粉体工学会第55回夏季シンポジウム、2019年8月6日
41. 瀧 直也、飯島 志行、多々見 純一、高分子分散剤を吸着したシリカ粉体の巨視的・微視的手法に基づいた圧密挙動評価、粉体工学会第55回夏季シンポジウム、2019年8月6日
42. 加藤真由、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、TG-OCT複合システムによるセラミックス成形体の脱脂過程のオペランド観測、2019年度エンジニアリングセラミックス若手セミナー、2019年8月29日
43. 多々見純一、高橋拓実、セラミックススラリーおよび成形体の外場印加による内部構造変化のOCTその場観察、粉体粉末冶金協会2019年度秋季大会、2019年10月24日
44. 瀧 直也、飯島 志行、多々見 純一、巨視的／微視的評価に基づく変性ポリエチレンイミンを修飾した SiO_2 微粒子のトルエン中における分散挙動の解析、粉体工学会2019年度秋期研究発表会、2019年10月16日
45. 相原伊吹、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、Evaluation of rotation behavior of multilayer graphene coated glass fibers in magnetic field via in situ three-dimensional dynamic observation、PACRIM13、2019年10月28日
46. 鷹羽紘希、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、Observation of Internal Structure of Al_2O_3 Slurry under Shear by Optical Coherence Tomography、PACRIM13、2019年10月28日
47. 高橋拓実、多々見純一、坂本文香、伊東秀高、田口勇、飯島志行、Internal structure observation of Al_2O_3 ceramics using optical coherence tomography、PACRIM13、2019年10月29日
48. 加藤真由、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、In-situ observation of dewaxing process of ceramic powder compacts by optical coherence tomography、PACRIM13、2019年10月29日
49. Naoya Taki, Motoyuki Iijima, Junichi Tatami, Surface Interactions and Flow Curves of SiO_2 /Toluene Dense Slurry Treated by PEI Complexed with Different Fatty Acids、PACRIM13、2019年10月29日
50. 多々見純一、坂本文香、高橋拓実、飯島志行、Real-time and 3-dimensional observation of sintering behavior of alumina by optical coherence tomography、PACRIM13、2019年10月29日
51. 相原伊吹、多々見純一、高橋拓実、飯島志行、Evaluation of rotation behavior of multilayer graphene coated glass fibers in magnetic field via in situ three-dimensional dynamic observation、MRM2019、2019年12月13日
52. 高橋拓実、坂本文香、伊東秀高、田口勇、飯島志行、Observation of internal structure of Al_2O_3 ceramics by optical coherence tomography、MRM2019、2019年12月13日
53. 加藤真由、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、In-situ observation of dewaxing process of ceramic powder compacts by optical coherence tomography、MRM2019、2019年12月13日
54. 鷹羽紘希、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、Observation of Internal Structure of Al_2O_3 Slurry under Shear by Optical Coherence Tomography、MRM2019、2019年12月13日

55. 相原伊吹、多々見純一、高橋拓実、飯島志行、異なる機械的処理条件で作製した多層グラフェン被覆複合粒子の磁化率異方性、第14回セラミックフェスタin神奈川、2019年12月14日
56. 鷹羽紘稀、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、Al₂O₃スラリーのOCTオペランド観察～せん断場下におけるスラリーの内部構造と粘度の相関～、第14回セラミックフェスタin神奈川、2019年12月14日
57. 高橋拓実、多々見純一、光コヒーレンストモグラフィーによる外場印加状態の粒子集合構造変化過程の3次元観察、第58回セラミックス基礎科学討論会、2020年1月9日
58. 高橋拓実、セラミックスの高機能化のための粒子集合構造制御と新規評価法、日本セラミックス協会2020年年会、2020年3月19日
59. 田島充稀、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、光コヒーレンストモグラフィー観察によるAl₂O₃セラミックスの密度分布の可視化、日本セラミックス協会2020年年会、2020年3月18日
60. 飯島 志行、瀧 直也、多々見 純一、非水系高濃度スラリーの分散安定化におけるオレイン酸変性ポリエチレンイミンの作用機構、日本セラミックス協会2020年年会、2020年3月20日
61. 多々見純一、加藤真由、飯島志行、高橋拓実、成形体の脱脂挙動その場観測のための TG/FT-IR/OCT 複合システムの開発、日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム、オンライン開催、2020年9月2日
62. 多々見純一、梶井健司、飯島志行、高橋拓実、成形プロセスの異なる 8YSZ 形成体のマスターシタリングカーブ、日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム、オンライン開催、2020年9月4日
63. 高橋拓実、多々見純一、1.7μm の長波長光コヒーレンストモグラフィーによる Al₂O₃ 成形体、焼結体の内部構造観察、日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム、オンライン開催、2020年9月3日
64. 田島充稀、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、高橋絵美、光コヒーレンストモグラフィーによるアルミナセラミックスの焼成過程における密度分布の可視化、日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム、オンライン開催、2020年9月2日
65. 網中康平、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、横内正洋、α-SiAlON セラミックスの透明性に及ぼす希土類添加物の影響、日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム、オンライン開催、2020年9月3日
66. 多々見純一、新規計測による材料設計、一般社団法人粉体工学会 2020 年度秋期研究発表会、東京ビッグサイト、2020年11月17日
67. 多々見純一、セラミックス製造プロセス中における 内部構造変化のその場観察 ～光コヒーレンストモグラフィーを例として、スーパーファインセラミックス開発に関するワークショップ、オンライン開催、2020年11月24日
68. 高橋拓実、波長掃引型光コヒーレンストモグラフィーによるセラミックス内部構造の非破壊評価技術、2020 年度第 1 回バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ、オンライン開催、1 月 21 日
69. 黒田啓真、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、OCT-TG 複合システムを用いたアルミナスラリーの乾燥過程のリアルタイム観察、日本セラミックス協会 2021 年年会、オンライン開催、3 月 23 日
70. 南真利子、多々見純一、飯島 志行、高橋拓実、Al₂O₃ 成形体の脱脂過程における内部構造と機械的

特性のその場観測, 日本セラミックス協会 2021 年年会, オンライン開催, 3 月 23 日

71. 高橋拓実, 多々見純一, 波長掃引型光コヒーレンストモグラフィによる Al₂O₃ 成形体と焼結体の光学的な構造均質性の定量可視化, 日本セラミックス協会 2021 年年会, オンライン開催, 3 月 23 日

(海外)

1. 飯島志行、岡村直樹、末安志織、多々見純一, PEI-fatty acid complex as dispersants for multi-component non-aqueous slurries and lubricants for Si₃N₄ based spray dried granules, The 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 2017年5月21日(口頭)
2. 多々見純一、高橋拓実、Observation of internal structure of ceramic slurry, green body and sintered body by optical coherence tomography, ICACC2018、2018 年 1 月 23 日(招待講演)
3. 多々見純一、坂本文香、高橋拓実、飯島志行、Non-destructive analysis and strength prediction of ceramics using optical coherence tomography, ICACC2018、2018年1月25日(招待講演)
4. J. Tatami, T. Takahashi, M. Iijima, Observation of Internal Structure of Ceramic Slurry, Green Body and Sintered Body by Optical Coherence Tomography, CMCEE2018, Singapore, 2018年7月22~27日(口頭)
5. J. Tatami, F. Sakamoto, T. Takahashi, M. Iijima, In-situ observation of internal structure of alumina during sintering by optical coherence tomography, KJ-Ceramics35、11月22日
6. M. Kato, J. Tatami, M. Iijima, T. Takahashi, In-situ observation of dewaxing process of ceramic powder compacts by optical coherence tomography, ICACC2019, 1月30日(ポスター)
7. J. Tatami, F. Sakamoto, T. Takahashi, M. Iijima, In-situ observation of sintering behavior in a ceramic powder compact by optical coherence tomography, ICACC2019, 1月30日(口頭)
8. 高橋拓実、多々見純一、坂本文香、伊東秀高、田口勇、飯島志行、Observation of Internal Structure of Ceramics and Slurry by Optical Coherence Tomography、ECerS2019、2019 年 6 月 20 日
9. 多々見純一、坂本文香、高橋拓実、飯島志行、Real-time and 3-dimensional observation of sintering behavior of alumina green body by optical coherence tomography, ECerS2019, 2019 年 6 月 16-20 日
10. 多々見純一、坂本文香、高橋拓実、飯島志行、In-situ observation of internal structure of ceramic slurry, green body and sintered body by optical coherence tomography, GFMAT-2019, 2019 年 7 月 21-26 日
11. Naoya Taki, Junichi Tatami, Motoyuki Iijima, Consolidation behavior of SiO₂ powder treated with polyethyleneimine based dispersants: macroscopic and microscopic evaluations, EUROMAT2019, 2019 年 9 月 3 日
12. 多々見純一、坂本文香、高橋拓実、飯島志行、In-situ Observation of the Internal Structure of an Alumina Green Body during Sintering by Optical Coherence Tomography、MS&T19、2019 年10月2日
13. 多々見純一、坂本文香、加藤真由、高橋拓実、飯島志行、In-situ observation of internal structure of ceramics during dewaxing and sintering by optical coherence tomography, ISSPAC, 2019 年 11 月 22 日
14. J. Tatami, M. Tajima, M. Iijima, T. Takahashi, Visualization of density distribution of alumina ceramics during sintering estimated by optical lcoherence tomography, ICACC2021, オンライン開催, 2021 年 1 月 30 日

④知的財産(特許権、実用新案権など)

(i)特許出願

(国内)

1. セラミックスの内部構造観察方法、セラミックスの製造方法、セラミックスの製造システム、特願 2017-037446, 2017 年 2 月 28 日, 高橋拓実, 多々見純一, 公益財団法人神奈川科学技術アカデミー, 国立大学法人横浜国立大学
2. セラミックスの内部構造観察装置及び内部構造解析システム、セラミックスの内部構造観察方法及び内部構造解析方法、並びにセラミックスの製造方法、出願番号: 特願 2018-157784 出願日: 平成 30 年 8 月 24 日、高橋拓実、多々見純一、坂本文香、加藤真由、神奈川県立産業技術総合研究所、横浜国立大学
3. 2019年2月28日, 特願2019-36998, 流動体試料の内部構造観察装置及び内部構造解析システム、流動体試料の内部構造観察方法及び内部構造解析方法、並びにセラミックスの製造方法, 高橋拓実, 多々見純一, 鷹羽 紘希, 神奈川県立産業技術総合研究所, 横浜国立大学

(海外)

1. セラミックスの内部構造観察方法、セラミックスの製造方法、解析システムおよびセラミックスの製造システム、出願番号:PCT/JP2018/7541 出願日:平成30年2月28日、高橋拓実、多々見純一、神奈川県立産業技術総合研究所, 国立大学法人横浜国立大学
2. 2020 年 2 月 25 日、PCT/JP2020/007504、『流動体試料の内部構造観察装置及び内部構造解析システム、流動体試料の内部構造観察方法及び内部構造解析方法、並びにセラミックスの製造方法』、発明者:高橋拓実、多々見純一、鷹羽紘希、出願人:国立大学法人横浜国立大学、神奈川県立産業技術総合研究所

(ii)特許登録

(国内)

1. 2021年3月16日, 特許6853446, 流動体試料の内部構造観察装置及び内部構造解析システム、流動体試料の内部構造観察方法及び内部構造解析方法、並びにセラミックスの製造方法, 高橋拓実, 多々見純一, 鷹羽 紘希, 神奈川県立産業技術総合研究所, 横浜国立大学

⑤他制度への展開 非公開

⑥その他(受賞、新聞報道、展示会等の招待講演・出展など)

(受賞)

1. Ceramographic Competition Award, 米国セラミック学会(2019年)
2. 日本セラミックス協会学術写真賞優秀賞、脱脂に伴う Al_2O_3 成形体内部構造と重量変化の同時その場観察、加藤真由、多々見純一、飯島志行、高橋拓実(2019年)
3. 米国セラミック学会フェロー、多々見純一(2020年)
4. 一般社団法人粉体粉末冶金協会論文賞、光コヒーレンストモグラフィーによる Al_2O_3 顆粒の一軸加圧下における粉体層中の空隙の形態変化過程のその場観察、高橋拓実、多々見純一(2021年)

(新聞報道)

1. 光コヒーレンストモグラフィーを用いたセラミックス内部構造観察、日本経済新聞、7月18日取材(7月20日

掲載)

2. 1600℃焼成中セラミックス、光コヒーレンストモグラフィーで内部計測、日刊工業新聞、9月11、12日取材(9月13日掲載)

(プレスリリース)

1. 世界初！高温焼成中のセラミックスの内部構造を可視化光コヒーレンストモグラフィー(OCT)を応用

(シンポジウム開催)

1. KISTECものづくり技術交流会、『セラミックス製造を革新する観察技術の紹介』を開催(講演+技術マッチング)、11月10日、海老名
2. 2017年度産学連携シンポジウム、「粉砕プロセスと粉体材料設計 — これまでの歩みとこれから」、5月15日、東京
3. 2017年第1回先進セラミックスセミナー、10月3日、横浜

(展示会出展)

1. セラミックス及びセラミックスプロセスチェーンを革新する新観察方法、JST 新技術説明会、2017年6月22日、東京
2. テクニカルショウヨコハマ、2018年2月7～9日、横浜
3. 高機能セラミックス展、2018年12月5～7日、東京
4. nanotech 2020 第19回国際ナノテクノロジー総合点・技術会議、2020年1月29～31日、東京

9. その他特記事項

本研究では、企業との共同研究の他に、本技術テーマ内の他の研究課題(藤 PL、加納 PL、森 PL の各研究グループ)とも OCT に関連して共同研究を進めており、これまでに具体的な研究治あわせを行っている。特に、加納グループからは粉碎されたスラリーなどの提供があり、OCT 観察を行っている。また、森グループとは感想に関する共同研究を行っている。

Ⅲ. 今後の展開

10. 成果の今後の展開

これまでに、セラミックスの構造形成過程を理解し、制御するために、OCTによるリアルタイム3次元観察、粒子界面設計、MSCによる焼結研究を進めており、多岐にわたる多くの成果が得られている。これらをさらに発展させることにより、これまでブラックボックスとしてきたセラミックスの構造形成過程に関する科学的な知見を深化させることが可能になるだけでなく、セラミックスのプロセスチェーン最適化による各種機能材料の創出をはかることが可能になる。特に、OCTによるセラミックスの内部構造の動的観察は産業界からも高い期待が寄せられており、研究開発関連部署でのセラミックスプロセスの本質解明だけでなく、製造プロセスのインラインモニタリングへの展開など広く展開が可能となると考えている。これを確固とするためには、現在の成果に基礎研究を積み上げて骨太のシーズとすることが重要である。その結果として、本技術テーマで上げられている多くの課題に新たな切り口から解決をもたらすことが可能になると考えている。さらに、OCT研究と粒子界面設計・焼結研究を合わせた研究はセラミックスプロセスチェーンを科学的・総合的に最適化するという観点から極めて重要で新規な知見を創出することとなり、その帰結として得られるセラミックスの製造コスト低減や高信頼性化は我が国のセラミックス産業の競争力強化の礎となるものである。

本研究は、これまでに産学の対話を通じて、産業界からの要望を取り入れながら、研究内容の追加、具体的な目標設定等を行い、セラミックスのプロセスチェーン最適化のための非競争領域の研究を充実させてきた。またOCT研究に関しては、各企業の試料の評価を基本とする個別の競争領域の成果を得るための共同研究に発展しており、基礎研究から実際の系の応用研究まで幅広く関与できている。このような産学連携を生み出す産学の対話は本研究を発展させるために重要であると認識しており、プロジェクト終了後も、積極的に行っていきたいと考えている。