

# 粉体工学を基としたセラミックス製造科学の基盤構築

## New Approach Towards Establishment of Science for Processing of Ceramics Through Powder Technology

植松 敬三

Keizo UEMATSU

長岡技術科学大学

Nagaoka University of Technology

### Abstract

Two of the most important problems in ceramics are the large variation of properties and the shape deformation of products in processing. Packing structures of particles were examined to clarify their origins in various intermediate products appearing in production process of ceramics. As a model system, processing of alumina ceramics through compaction forming was selected, and the structures of granules, green compacts and ceramics were examined with unique optical methods developed by the present author. A variety of interesting structure was discovered, directly showing their clear relationship to various problems caused by them. A very interesting defect size distribution was found in an alumina ceramic for the first time. It successfully explained the strength variation of the ceramics quantitatively for the first time in the history of fracture mechanics. The importance of particle orientation on deformation during sintering was emphasized.

### 1. はじめに

セラミックスは多くの先端技術を支える極めて重要な材料であり、また素晴らしい潜在能力をもつ材料でもある。一方、セラミックスの品質や特性は製造、特に粉体やその処理プロセスにより非常に強い影響を受ける。現在でも製造における季節変動が報告されるなど、その製造プロセスには多くの課題を含んでいる<sup>1)</sup>。また今でも性能は潜在能力には遙かに及ばない。製造の科学的な解明を一層推進し製造プロセスを設計することにより、セラミックスの安定的な製造が可能になると共に、その潜在能力のさらなる発現が期待できる。

セラミックスの特性を決める要素は微構造であるから、製造科学の構築も微構造の詳細かつ正確な評価・解析に基づいて進めるのが最適である。しかしながら現実的には、このアプローチはしばしば微構造的な評価法が存在しないため実行が非常に困難であった。最近開発された、光学顕微鏡を用いる簡単な微構

造評価法は、この状況に変化を及ぼし、製造プロセスの評価・改善に直接利用可能な微構造情報が得られ始めている<sup>2)</sup>。この評価法はセラミックスでは薄片試料内部を、また成形体ではそれを適切な浸液で透明化後に透過観察するもので、粗大傷や粒子配向等、他の方法では評価困難な構造が詳細に調べられるものである。

ここでは代表的なセラミックスであるアルミナセラミックスを取り上げ、その製造で最も広く用いられる加圧成形法を例として、原料・プロセス・構造・特性の間の関係を明らかにする。中心テーマはセラミックスの強度特性とその変動、ならびに焼成時の材料変形とその原因解明とし、粉体プロセスとの関連を説明する。これらの対象は、セラミックスにおいて永年のあいだ非常に重要な課題であったが、今でも具体的には多くの不明な点を残しているものである。

## 2. セラミックスのモデル的製造プロセス

図1にモデル系のアルミナセラミックス製造プロセス流れ図を示す。原料には一般の工業原料用アルミナを用い、工業プロセスに準じた機器とプロセスにしたがって加圧成形法により試料調製を行った。すなわち、原料粉体はまずボールミルあるいはビーズミルを用いて水、分散剤、バインダーと共にスラリーとする。これをロータリーディスク型アトマイザー付スプレードライにより顆粒化し、さらに金型中で加圧して成形体とする。この成形体は必要に応じてCIP処理を行い、構造の均質化を図る。得られた成形体は高温で処理してセラミックスとした。

図2は原料粉体のSEM写真である。一次粒子は平均粒径0.6ミクロン程度で、やや延伸した形状をもつ。写真の解析によると、平均アスペクト比は1.6程度である。粒子が延伸しているのはアルミナが六方晶で、a-b軸(c-面)方向に伸びる傾向をもつためである。

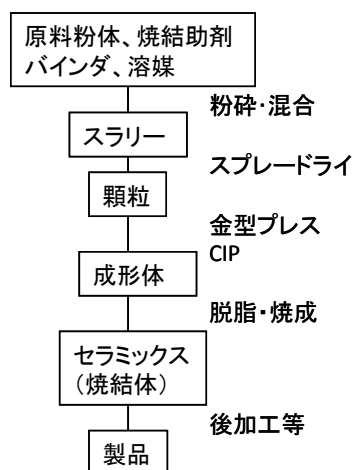


図1 アルミナセラミックス製造の流れ図

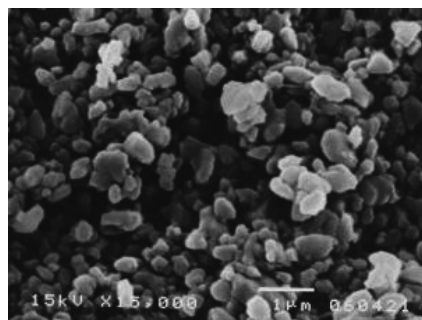


図2 アルミナ粉体

## 3. セラミックスにおける強度特性の支配要因

セラミックスのもつ潜在的な強度は現在の一般的な値と比べて100倍程度高い。その高い潜在強度を著しく下げる原因は材質中の傷である。一般に、傷はその周辺に応力集中を生じ、局所的に平均値より遙かに高い応力を発生させる。そのため、外部応力が低くても局所的応力は非常に高く、セラミックスの潜在的強度に達してしまうため破壊が生じるのである。

破壊力学によるとセラミックスの強度は、破壊源と靱性で決定される<sup>3)</sup>。

$$\sigma = K_{Ic}/Y c^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 $2c$ は破壊源の寸法、 $K_{Ic}$ は破壊靱性である。 $Y$ は傷の形状による因子であり、1.5程度の値をもつ。一般に破壊靱性は物質を構成する原子やイオンの間の結合力と密接に関係し、したがって材質を構成する物質によりほぼ決定される。また粒径等の微構造による影響はせいぜい数十%程度であり、一定の条件で製造された材料ではほぼ一定値をもつ因子である。一方、破壊源の寸法は材料製造に用いられた原料粉体や製造プロセスにより大幅に変化する可能性がある。従って、理論的には材料の強度やその変動を生じる主因は破壊源の特質、特に寸法の変動にあると推定される。

高強度セラミックスの開発では、強度向上における方針にしばしば混乱があるように思われる。まず、経験的にはセラミックスの強度と粒径の間には密接な関係が存在し、粒径が小さいほど強度が高いことが知られている。この関係は金属材料におけるホール・ペッチの関係と類似しており、セラミックス開発における非常に重要な指標とされている。そのため、しばしば粒径の低減がそのまま高強度に直結するとさえ考えられている。しかしながら、セラミックスは脆性破壊し、延性破壊を前提とするホール・ペッチの関係に基づく説明には科学的な根拠がない。また上で説明したとおり、破壊理論では粒径による影響は靱性に及ぼす影響として間接的にしか現れず、粒径は単なる材料構造の一要素以上の意義はもたない。このような粒径の意義についての混乱を解消する必要がある。

健全な材料開発を進めるには、まず破壊源、粒径、強度の関係について整理する必要がある。これには材質中の傷、特に破壊源の候補となる得る大形の傷、すなわち悪質な傷を調べることが必要である。しかし、悪質な傷の特徴は当然ながら、寸法的には大だが、数的には極めて希なことである。そのため悪質傷は一旦

見つければ評価自体は容易であるが、検出が極めて難しい。これが悪質傷の評価を非常に困難なものとしている。そのため従来は、破壊後の材料表面を調べて破壊源となった傷を見つけ、その強度との関連を研究してきた。しかしこの傷は破壊過程を経たものであり、元の傷とは特質が異なる可能性もある。また時には、目立った傷が見つからないのに強度が低いことさえあり、研究上の混乱を生じる原因ともなっていた。

ここでは殆どのセラミックス材料が透明物質から構成されている点に着目し、大形傷の検出・評価を光学顕微鏡の透過モードで行った。すなわち、セラミックス試料から薄片を切り出し、その両面を鏡面研磨して内部を観察する。この方法だと、1ミクロン程度以上の傷がすべて検出・評価可能である<sup>4)</sup>。

図3はアルミナセラミックス中の粗大傷を薄片透光法により調べた写真である。材質中には気孔と推定される黒い多数の構造が認められる。気孔は代表的な破壊源の候補であるため、それらの特質を調べるのは重要である。

図4は同様の多数の写真についての解析から求めた気孔サイズの分布曲線である<sup>5)</sup>。気孔のサイズは同じ面積の円の直径で表した。評価対象の体積はほぼ200立方ミリであり、これはJISの4点曲げモードでの強度測定時に実際に応力の加わる体積、すなわち有効体積に比べて数十倍である。この図で極めて興味あるの

は、両対数プロットにおいて欠陥密度と寸法の間に関係が存在することである。この関係が存在する理由は、これが今回初めて発見されたため明確ではないが、粉体の分布でもしばしば同様に認められることから興味深い。粉体粒子を空間の中の物質粒子、気孔を物質の中の空間粒子と考えると、両者は丁度写真の陰画と陽画の関係にある。類似した関係が存在してもよいかもしれない。

材質中の粗大傷の寸法分布が明らかになったため、その強度との関係が初めて調べられる<sup>5)</sup>。4点曲げ試験を想定しパソコン内の試験片中に欠陥を寸法分布は図4に基づき、また位置はランダムに配置させ、そこに曲げ応力を加えた。各欠陥周囲には欠陥の位置とサイズに従って応力が発生する。それらの中で最大の応力を発生させる傷が破壊源となりその試験片の強度を決める。同様の作業を繰り返すことにより、このセラミックスの強度分布が求まる。

図5はこうして求めた強度と実測強度値のワイブルプロットである。両者は非常によく一致している。同様の検討を数種類のアルミナセラミックスについて行ったが、ほぼこれと同様の結果が得られた。予測される強度と実測値の差は最大でも10%以下であった。

図6は市販品を含めた種々のアルミナについて材質中の傷から求めた平均強度の推定値と実測値の比較である。すべての試料で両者は極めてよく一致する。以

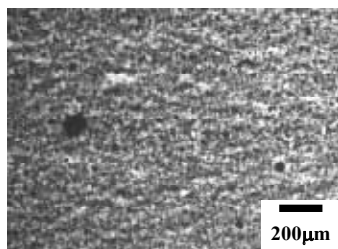


図3 アルミナセラミックス中の粗大欠陥

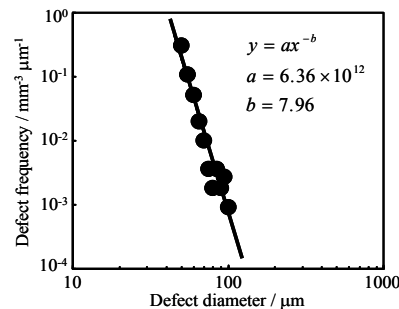


図4 アルミナセラミックス中欠陥の寸法分布

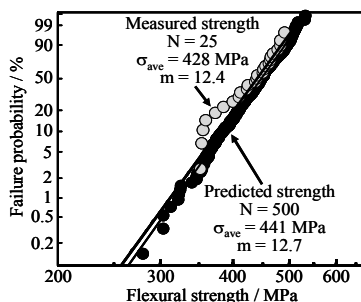


図5 欠陥の寸法分布から求めた強度分布と実測強度分布

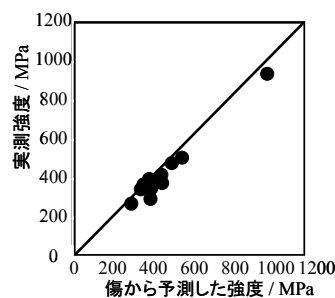


図6 種々のアルミナセラミックスについて欠陥の寸法分布から求めた強度分布と実測強度分布

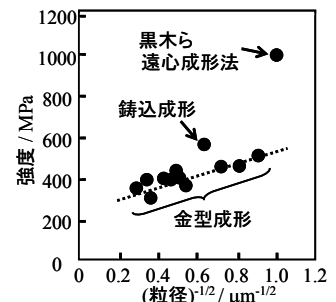


図7 アルミナセラミックスの粒径と強度との関係

上の結果は、これらのアルミナセラミックスの強度が材料中に存在する傷で支配されること、またそれ以外の要素とは無関係であることを示している。

図7は強度と粒径の関係を示すプロットである。加圧成形法でつくった試料では、強度が粒径 $1/2$ 乗とともに直線的に減少することが認められる。しかし、他の成形法でつくったものは、この直線上に乗らない。この結果は次の2点を示唆する。まず、第一に成形法が同じ時、欠陥のサイズが粒径に比例する。これは焼結時の欠陥形成プロセスで説明可能である。第二に、成形法が異なると欠陥の生成が影響される。例えば図において鑄込み成形や遠心成形法などでは欠陥形成が著しく抑制される。以上の結果から強度は理論どおり傷により支配され、粒径は間接的な影響しかもたないことが明らかとなった。

#### 4. セラミックスにおける焼結時の変形

図8はセラミックス焼成時の収縮を一軸加圧方向およびその垂直方向で求めたものである<sup>9)</sup>。両方向での収縮は明らかに異なり、加熱途中および焼成温度到達後の温度保持期間のいずれにおいても、加圧方向が常に大きい。最終的には焼成収縮は両方向で2~3%程度異なる。同様の収縮差は、セラミックスの製造では一般に認められる問題である。

焼成変形が生じると、目的の製品形状を得るために修正加工が必要となる。それにはダイヤモンド工具を用いて長時間の研削加工が必要であり、多大の経費がかかる。加工が難しい複雑形状品では、焼成変形は製造自体を不可能とすることすらある。さらに、この変形が成形体の各部で異なると、その境界域では多大の応力が発生し、セラミックスのき裂等を発生させる。以上のとおり、焼成変形はセラミックスの製造において非常に重要な問題である。そのため従来、焼成変形の解消に向けて多大の研究が行われてきているが、依然として未解決である。

上の試料は一軸成形後にCIP処理を施して粉体充?密度を均一化したものである。また従来の研究では密度不均質を変形原因とみなして均一収縮を目指しているが、満足な成果が得られていない。これは変形原因を密度分布だけに求めるのは無理があることを示唆する。明らかに変形原因としてさらに別の要因を検討する必要がある。

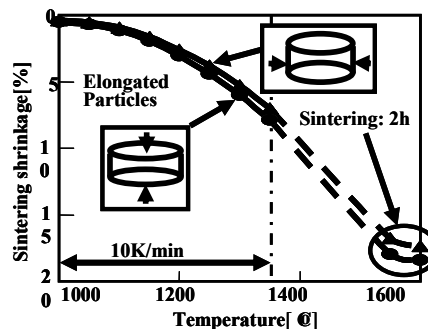


図8 アルミナセラミックスの2方向における焼成収縮

#### 5. 構造の観点からのプロセス検討

上で説明したとおり、アルミナセラミックス中には多数の傷が存在し、その中の最悪のものが強度とその変動を支配する。一定かつ高い強度をもつセラミックスを得るには、傷の形成原因を明らかにする必要がある。また焼成変形の解消には、変形原因として成形体中の密度分布以外の因子を求める必要もある。そこで次に、粉体からセラミックスに至る間のプロセスについて、種々の中間形成物の構造を調べ、傷形成や焼成変形の原因を明らかにする。併せて、各プロセスで生じる種々の未解析の現象等についても各原因等を示すこととする。

##### 5.1 顆粒の構造

図9はアルミナ顆粒のSEM写真である。顆粒には球形のものと、窪み付きのものがある。この写真では一部の顆粒が窪み付きに見えるが、別に行った浸液透光写真ではすべての顆粒に窪みが含まれることが明らかである。顆粒における窪みの形成はその製造用スラリーの特質と密接に関係し、分散スラリーからは窪みをもつ顆粒、凝集スラリーからは中実球形の顆粒が得られることが知られている。またそれら顆粒の形成メカニズムも明らかにされている<sup>1)</sup>。

図10は球形顆粒の脱脂前後における浸液透光写真である。脱脂前には顆粒周囲に暗い領域が認められるが、脱脂後にはそれは失われている。この暗い領域はスラリーに添加されたバインダーの偏析層である。スプレードライ時にはスラリー滴表面から水分が蒸発し、内部の水分が表面に移動する。その際、バインダーも共に移動し、水分蒸発後には表面に残される。このプロセスが繰り返されて顆粒表面にバインダーが残されたものである。バインダーは成形時の顆粒間の良好な接着、またこれによる成形体への強度付与を狙っ

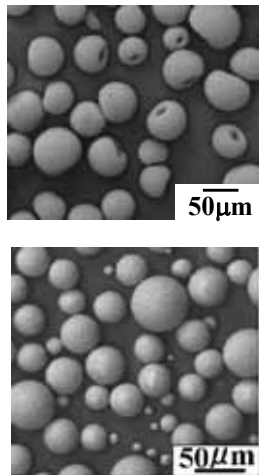


図9 二種類のアルミナ粉体顆粒

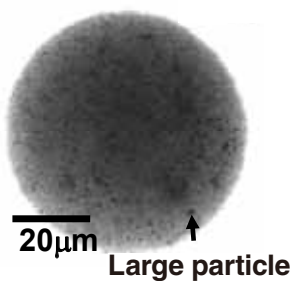


図11 アルミナ顆粒の浸液透光共焦点レーザー蛍光顕微鏡写真

て添加されたものであり、顆粒表面のバインダー層は加圧成形時に顆粒間の接着を促す点でプラスの効果をもつ。

図11は顆粒の共焦点レーザー蛍光顕微鏡写真である。この顕微鏡は対象の構造を光学的に薄切りにして高解像度で観察する能力をもつ。顆粒はビーズミル処理したスラリーから調製したものであるが、画像中に黒い点状の構造が多数認められる。それらは粗大粒子であり、ビーズミルを数回以上とおしても粗大粒子が完全には除去されないことを示している。

図12は分散スラリーから調製した顆粒の脱脂後の浸液透光偏光顕微鏡写真である。顆粒中央を中心とする十字状のパターンが認められる。これは延伸形状をもつアルミナ粒子が図中に示すとおり、その長軸を顆粒表面に平行に配列することを示す。実際、高倍率の観察では大きな粒子については予想どおり配列が観察された。これは顆粒形成時にスラリー滴表面で粒子が再配列する直接の証拠である。従来の窪み付き顆粒の形成でも粒子の再配列が提案されているが、そのメカニズムと一致するものである。

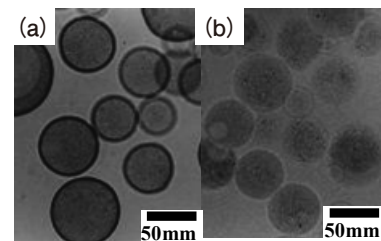


図10 アルミナ顆粒の浸液透光写真 (a) 脱バインダー前 (b) 脱バインダー後

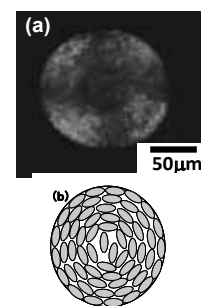


図12 アルミナ顆粒の偏光顕微鏡写真 (a) と顆粒内の粒子配向構造模式図 (b)

## 5.2 成形体の構造

### セラミックス中欠陥形成と関係する構造

上の検討から、セラミックスの強度支配因子が製造プロセス中に形成された材質中の傷であることが明確となったため、はじめに、それら傷の形成を調べることとする。

図13は窪み付き顆粒からつくられた成形体の浸液透光写真である。写真中には多数の円形の構造と、それぞれの中心に存在するき裂状の構造が認められる。明らかにそれらは成形用顆粒相互の界面に形成された構造と、顆粒中の窪みが潰されて形成された構造である。

図14は同様の構造についての共焦点レーザー蛍光顕微鏡写真である。この写真では画像の濃淡は粉体充填密度と関係し、密度が高いほど暗い。この高倍率の写真から、顆粒中央の窪みからは成形体のき裂欠陥が形成されること、また成形後の顆粒中には粉体充填密度の著しい分布のあることが認められる。この局所的密度分布は焼成時に内部応力やき裂を生じる可能性のあることが考えられる。つまり、焼成時の収縮は、高密度充填領域では低温から始まるが、収縮完了までの

全収縮量は少ない一方、低密度の領域では収縮開始温度は高いが、全収縮量は大きい。写真のとおり、それらの領域が近接して存在すると、焼結時の局所的な収縮の違いが構造形成に著しい影響を及ぼすことは容易に想像される。今後、内部応力発生状況等について詳細に検討を行うことにより、亀裂発生や粗大傷の形成等が解明されると期待される。

### 成形体の焼成時の変形と関係する構造

図15は成形体の浸液透光偏光顕微鏡写真である。加圧方向からの観察では画像は常に暗いが、これに垂直方向からの観察では試料ステージの回転にともない角度45度ごとに明暗の変化を繰り返す。これは成形体中で微細かつ延伸形状をもつアルミナ粒子が図(b)示すとおり配列することを示唆する。実際、大形の粒子はこの通り並ぶことが高倍率での観察で確認される。

この粒子配向構造が成形体の焼成変形を生じることが当然想像し得る。一方、これが焼成時に等方的に収縮すると考えるのは極めて不自然である。そこで別

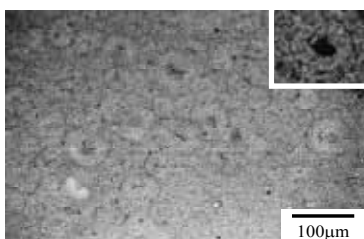


図13 アルミナ粉体成形体とセラミックスの透過顕微鏡写真

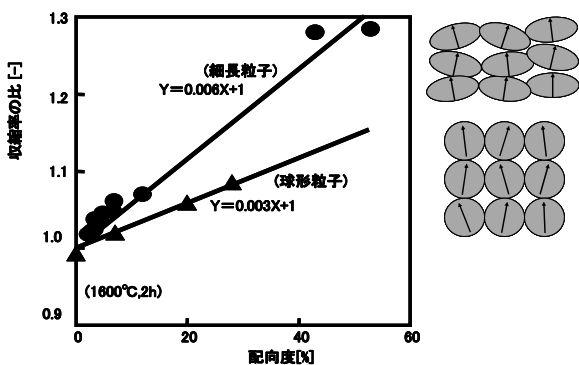


図15 アルミナ粉体成形体の浸液透光共焦点レーザー顕微鏡写真

に、鋳込み成形やドクターブレード等、他の成形法で調製した成形体について同様に収縮異方性を検討した結果、収縮異方性と構造との間には同様の関係があることが明らかになった。さらにまた磁場中粒子配向法により球形粒子を含めて、種々の粒子配向構造をもつ成形体を調製し、それらの粒子配向を偏光顕微鏡による粒子配向評価法を開発して定量的に求め、収縮異方性との関係を調べた。

図16は粒子配向と焼成収縮異方性との関係である。縦軸には、粒子配向方向に対して平行および垂直の2方向での収縮率の比を示してある。比の値1は、収縮が等方的に生じることを意味する。図において、収縮の異方性は粒子配向の程度と共に直線的に変化すること、また粒子形状による影響も受けることがわかる。配向構造が収縮異方性を生じる原因については、現在理論的な検討が進められているが、シミュレーション結果が実験結果と逆の場合があるなど、まだ十分には解明されていない。

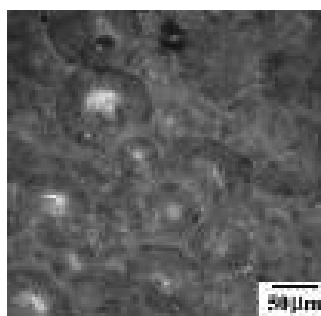


図14 アルミナ成形体の浸液透光共焦点レーザー顕微鏡写真

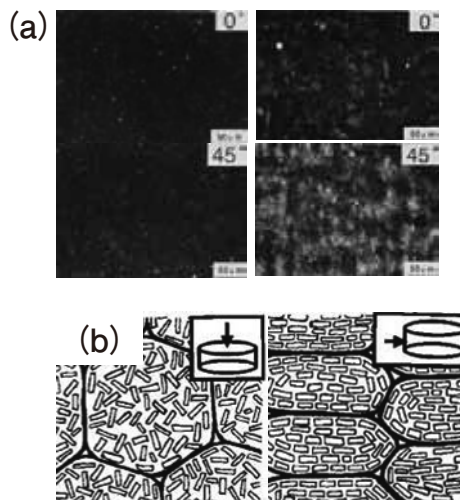


図16 アルミナ粉体成形体の2方向からの偏光顕微鏡写真 (a) と粉体充填構造の模式図 (b)

## 6. まとめ

成形体の構造を解析することにより、その中の傷が焼結体中の傷を形成して特性を支配すること、また焼成時の収縮異方性を生じて生産性を阻害することが明らかとなった。それらの構造は図17のとおりまとめられる。紙面の都合で一部については具体的に触れていないが、現実の成形体ではこれらがしばしば共存して種々の問題を生じている。構造の解析により不均質構造を防止することにより、セラミックスの製造は容易となり、同時に特製の大幅な向上が期待される。

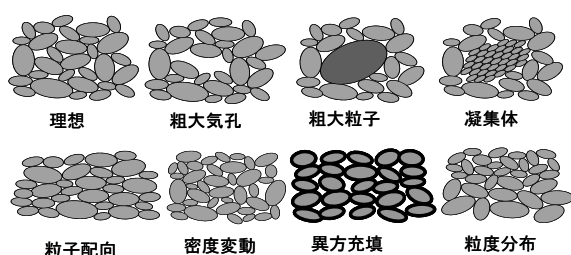


図17 成形体中における種々の粉体粒子充填構造模式図

### 参考文献

- 1) 日本学術振興会高温セラミックス材料124委員会編, 先進セラミックスの作り方と使い方, 日刊工業新聞(2005).
- 2) 植松敬三, 微粒子工学大系, 第2巻応用編, p.6-10, フジテクノシステム(2002).
- 3) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, セラミックスの機械的性質、窯業協会(1979).
- 4) JIS R1666 ファインセラミックスの粗大不均質構造評価方法
- 5) S. Nakamura, et. al, J. Am. Ceram. Soc., 92[3], 688-693 (2009)
- 6) 税 安澤, 他, J. Ceram. Soc. Japan, 106 [9] 873-76(1998).

### Captions

- Fig.1 Flow chart for processing of alumina ceramics
- Fig.2 Alumina powder
- Fig.3 Macro-defects in alumina ceramics
- Fig.4 Defects size distribution in alumina ceramics
- Fig.5 Strength distributions of alumina ceramics determined experimentally and from the defect size distribution
- Fig.6 Strengths of various alumina ceramics measured directly and predicted from the defect size distribution
- Fig.7 Relationship between strength and grain size of alumina ceramics
- Fig.8 Shrinkage in two directions during sintering of alumina ceramics
- Fig.9 Two types of alumina granules
- Fig.10 Liquid immersion micrographs of alumina granules (a) as-spray dried (b) after debinder
- Fig.11 Alumina granule examined by Confocal Laser Fluorescent Microscope
- Fig.12 Alumina granules observed by polarized light microscope (a) and packing structure of particles (b)
- Fig.13 Alumina powder compact and ceramics observed by transmission optical microscope
- Fig.14 Alumina compact examined by Confocal Laser Fluorescent Microscope before (a) and after (b) debinder
- Fig.15 Alumina compact examined by Confocal Laser Fluorescent Microscope
- Fig.16 Alumina compact observed by polarized light microscope from two directions (a) and the packing structures (b)
- Fig.17 Various packing structures in powder compact (schematic)