

研究報告 2020 (KISTEC Annual Research Report,2020)

【研究開発部】

有望シーズ展開事業

「革新的高信頼性セラミックス創製」プロジェクト	
◆ 総括.....	101
	プロジェクトリーダー 多々見 純一
◆ 常温緻密化プロセスによるEu賦活CaAlSiN ₃ 粒子分散MgOバルク体の開発.....	104
	高橋 拓実、高橋 絵美、多々見 純一、李 穎、横内 正洋
◆ メソスケール破壊特性評価法の確立.....	107
	高橋 拓実、矢矧 東穂、飯島 志行、多々見 純一
◆ 光コヒーレンストモグラフィ観察による一軸加圧下の粉体層中の空隙形態変化過程の4次元定量解析.....	110
	高橋 拓実、多々見 純一
◆ 業績.....	113

「革新的高信頼性セラミックス創製」プロジェクト

プロジェクトリーダー 多々見 純一

【基本構想】

本プロジェクトは、平成 25 年 4 月より実施した戦略的研究シーズ育成事業の成果をさらに展開し、革新的な機能と信頼性を有するセラミックス材料を創製し、これを低炭素社会の実現に大きく貢献する分野を中心に応用展開することを目的としたものである。具体的には、

○高効率高出力 LED 照明の社会実装を推進するための透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の開発、および、これを含めた各種セラミックスの機械的信頼性の向上するための

○材料のメソスケール破壊特性評価法と

○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形成過程のリアルタイム 3 次元観察法の確立と広範な実部材への適用に関する研究

を進める。本研究で得られる成果は、エネルギー供給に伴う温室効果ガスの発生抑制とともに、分散型エネルギーシステムの推進に大きく貢献すると期待される。

1. 2019 年度の研究目的

電池、フィルター、断熱材、風力発電、医療など非常に広範な分野を支えるセラミックス材料が開発されているが、これらを実用化するためには、機能と機械的信頼性の両立が重要である。本プロジェクトは、革新的で高い機械的信頼性を有するセラミックスを創製することを目的として、プロジェクト 3 年目となる 2019 年度は、以下の各項目を重点項目として研究開発を進めた。

(1) 透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の開発

照明の LED 化は、神奈川県地球温暖化対策計画（2016 年 10 月改訂）にあるように低炭素社会実現のために有効な手段であることは言うまでもない。また、2016 年 5 月に閣議決定された地球温暖化対策計画においても、LED 等の高効率照明を 2030 年までにストックで 100%普及することを目指すこととなっている。現在、白熱電球や蛍光灯の代替として LED 照明が普及しつつあるが、高出力 LED 照明は普及が十分に進んでいるとはいえない。現在の最も典型的な LED 照明では、UV、紫色あるいは青色 LED を励起光源として、これに樹脂に分散させたサイアロン蛍光体からの赤や緑、黄色の発光を併せて白色を実現している。LED 照明においては、励起光源から発生した熱や光に起因した樹脂の劣化により光束減少が生じて寿命となる。特に、高天井用照明や屋外インフラ用照明、スタジアムなどの投光器、大型プロジェクターなどの高出力 LED 照明の発熱量は大きく樹脂の劣化は顕著であり、蛍光体関連部材の耐久性の欠如が高出力 LED 照明の社会実装のボトルネックとなっていた。これを解決するためには、耐熱性の高いセラミックスを利用することが極めて有効である。

2019 年度は、透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体開発のための冷間静水圧加圧装置を導入した成形条件の最適化、粉体プロセスの高度化について引き続き検

討を進め、黄色に発光するセラミックスバルク体の透光性向上について検討した。さらに、高熱伝導率マトリックスとしての AlN セラミックスの透光性向上、および、低融点ガラスをマトリックスとした蛍光体粒子分散ガラスの開発、常温緻密化プロセスによる蛍光体粒子分散 MgO セラミックスの開発も進めた。

(2) メソスケール破壊特性評価法の確立と高信頼性材料設計の研究

環境エネルギー分野や安心・安全な社会を支える重要な各種構造用セラミックスや機能性セラミックスの研究開発が進められている。これらの材料は社会実装が近づくにつれて、機械的信頼性の向上や耐久性の確保への要求が高まっているが、現時点で、高信頼性化のための材料設計やその基礎となる破壊現象の理解は十分なされていない。セラミックスの破壊の素過程はこれを構成する要素の破壊である。従って、セラミックスの機械的信頼性や耐久性は、結晶粒子や粒界といった構成要素と同程度のサブ

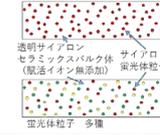
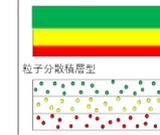
	全蛍光体型	粒子分散型	積層型
	各色 単一サイアロン 	蛍光体粒子 1種 	全蛍光体積層型 
特長	<ul style="list-style-type: none"> 単一相で作製可能 工程数が少なく簡便 α-SiAlON、β-SiAlON、CaAlSiN₂で実績あり 蛍光体濃度が高い 	<ul style="list-style-type: none"> 蛍光体濃度調整による励起光（青色・UV光）の透過率・反射率を制御可能 多種類のサイアロン蛍光体粒子の分散も可能 	<ul style="list-style-type: none"> 構成する各層を薄くできる 高熱伝導窒化物（例えば AlNセラミックス）層の導入も可能
課題	<ul style="list-style-type: none"> 励起光（青色・UV光）透過型では、励起光透過のため薄くする必要あり α-SiAlON、β-SiAlON、CaAlSiN₂以外での検討 さらなる透光性の向上 	<ul style="list-style-type: none"> サイアロン蛍光体粒子の均一分散 ミクロスケールも含めた焼結挙動の制御 蛍光体粒子の分散形態設計による励起光透過率と発光特性の制御 	<ul style="list-style-type: none"> ドクターブレード成形などの湿式成形が必要 同時焼成のための焼結挙動の制御 左記全蛍光体型と粒子分散型と同じ 光源を含めた色度調整のための各層の厚み制御

図 1 本研究で研究を進める透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の概念図

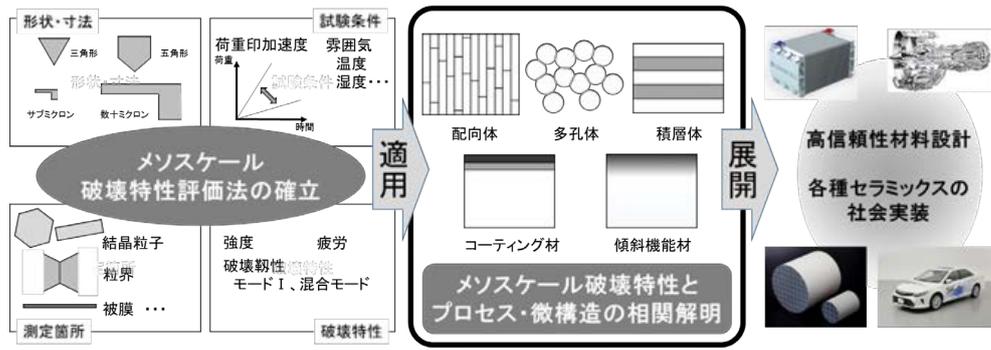


図2 メソスケール破壊特性評価法の確立と高信頼性材料設計の研究の概念図

μm から数十 μm スケールの領域、すなわち、メソスケールでの破壊特性に支配される。しかし、その実測データはなく高信頼性材料の設計と創製の足かせとなっていた。これまでに研究を進めてきたマイクロカンチレバー法によるメソスケール破壊特性評価法の確立を目指した研究を行う。

平成 30 年度は、単結晶 Si および各種 SiC を試料として用いてマイクロカンチレバー試験片を加工し、この破壊試験を行い、マイクロカンチレバー試験片の寸法や材料の結晶性とメソスケール力学特性の相関を明らかにすることを目的とした。また、多孔質 SiC に関しては、メソスケール破壊特性とバルク体の強度の相関についても検討した。

(3)光コヒーレンストモグラフィーによるセラミックスの構造形成過程のリアルタイム3次元観察

セラミックスの各種機能はその構造に強く依存することから、優れた特性と高い信頼性を有するセラミックスを開発するためには、内部構造の理解と制御に関する知見を得なければならない。セラミックスの内部構造は、原料粉体からスラリー、成形体、焼結体に至るまでプロセス中に大きく変化することが知られており、その内部構造の形成

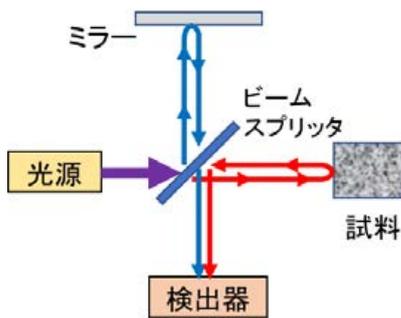


図3 光コヒーレンストモグラフィーの概略図

表1 光コヒーレンスと他の観察手法の比較

手法	3D	非破壊	深さ	速度	分解能	価格
光学顕微鏡	×	×	×	ビデオレート○	数μm○	○
共焦点顕微鏡	○	○	×	数min△	数μm○	○
X線CT	○	○	○	数十min~10h×	数μm○	×
超音波CT	○	○	○	ビデオレート○	約100μm×	○
FIB-SEM	○	×	×	破壊観察×	<1μm○	×
OCT	○	○	○	ビデオレート○	数μm○	○

過程を観察することが重要である。これまでに、光学顕微鏡、X線CTなどの手法でこれらの内部構造観察が行われてきたが、製造プロセス中に3次的に刻々と変化する構造を観察できる手法がなく、内部構造の形成過程に関する知見は十分ではなかった。光コヒーレンストモグラフィー(OCT)は、光の干渉を利用して内部構造の観察が可能な手法であり、他の内部構造観察手法と比較して、3次元、非破壊、高速、安価、高分解能と高い優位性を有している。

平成 30 年度は、OCT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手法の確立を目指して、乾式成形過程、脱脂過程、焼結過程、スラリーへのせん断場印加時の内部構造のその場観察を進めた。

2. 2019年度の研究成果

以下に挙げるのは、2019年度の具体的な研究成果である。

(1) 透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の開発

透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の開発
サイアロンセラミックスバルク体の透明化は、超高压静水圧加圧成形による成形体の均質性向上を中心に研究を進めた。その結果、150℃に温度を上げた静水圧加圧により、ガス圧焼結のみの焼成で95%以上の高い密度の焼結体が得られた。得られたEu賦活Ca-α-サイアロンセラミックスをレーザー励起で発光させたところ、強い白色発光が確認された。また、ビーズミルによる原料粉体の微細化についても検討した。原料のうち、Si₃N₄粉体のみをビーズミル処理することにより、優れた蛍光特性を示しながら、従来よりも低温での緻密化できることを明らかにできた。さらに、各種希土類添加物を変化させた実験も行い、HoからLuにかけての原子番号の大きな希土類元素の酸化物を添加することが、サイアロンセラミックスの透明化に非常に有効であることも見いだすことができた。特に、Ho、Er、Tm、Ybを添加した透明体はレーザー光源等への展開も期待され、引き続き検討を進めていく。

高い熱伝導率を有するAlNについても透光性の向上に関する検討を行い、分極率の大きな希土類元素としてDyやGdの酸化物を焼結助剤として用いることで透光性が向上することやMnを共添加することで、紫外線だけでなく、熱や機械的刺激によっても発光する透明バルク体

を得ることに成功した。低温での焼結を目指して、窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラス複合材料を作製し、分散した蛍光体が劣化しないこと、および、h-BN の配向により熱伝導率が向上することを確認した。また、MgO をマトリックスとして、高い静水圧印加と水の添加による化学反応を利用した常温緻密化プロセスにより蛍光体粒子の固定化を行った。得られた窒化物蛍光体粒子分散 MgO は原料と変わらない発光特性と高い熱伝導率を示すことが明らかとなった。特に、従来にない材料である後者の窒化物蛍光体粒子分散 MgO セラミックスは企業からの引き合いも多く、2社に対して有償にてサンプル提供を行った。

(2) メソスケール破壊特性評価法の確立と高信頼性材料設計の研究

単結晶 SiC の機械的特性を評価したところ、単結晶 Si と同様に塑性変形が生じること、引張応力下でも転位に起因していると考えられる結晶格子の不整合を生じること、および、小さな試験片では理論強度と同程度の曲げ強度が得られることを明らかにした。また、この考え方を単結晶ダイヤモンドにも適用し、100GPa 程度の高い曲げ強度の実測に成功するとともに、塑性変形も生じている可能性を示した。

本手法でのメソスケール破壊特性の測定環境を拡張するために、水中での破壊試験も実施した。その結果、使用する圧子の径を小さくすることで水中においても正確に荷重と変位を測定できること、および、マイクロカンチレバー試験片を用いて測定したシリカガラスの水中でのメソスケールの強度は空気中よりも 30% 増加することを発見した。

(3) 光コヒーレンストモグラフィーによるセラミックスの構造形成過程のリアルタイム 3次元観察

スラリーのせん断場印加に伴う構造の変化、成形体中の空隙の変化、焼結体中の OCT 信号の減衰曲線についての検討、脱脂過程における成形体内部構造と重量変化、および、生成ガス分析の同時評価を行い、OCT の適用範囲を拡大した。また、アルミナセラミックスの OCT 信号の減衰曲線から密度分布を可視化することにも成功した。特に、平成 30 年度に導入した 3次元構造解析ソフトウェアを利用した OCT 像の定性的・定量的評価は、セラミックスのスラリー、成形体、焼結体の内部構造に関する知見を得る上で重要であることが確認された。さらに、新たに導入した中心波長 1.7 μm の OCT を用いて、アルミナセラミックスの内部構造を観察したところ、中心波長 1.3 μm の OCT と比較して、深部まで不均質構造を観察可能であることを明らかにした。また、微構造観察を行ってきた YSZ 成形体の荷重印可下での MSC についても検討し、一軸応力によらず密度に関する MSC を作成できることを明らかにした。

常温緻密化プロセスによる

Eu 賦活 CaAlSiN₃ 粒子分散 MgO バルク体の開発

高橋 拓実、高橋 絵美、多々見 純一、李 穎、横内 正洋

1. はじめに

本プロジェクトでは、高出力半導体照明向けの高熱伝導率蛍光部材として、高い透明性を有する Eu 賦活の Ca- α SiAlON など、セラミックスを基とする新規蛍光部材の開発を様々なアプローチで進めてきた。マトリックスとしてセラミックスを採用する場合、励起光の深達や蛍光の効率的な取り出しなどに直接的に係るマトリックス部の透明化は解決すべき課題である。従来、セラミックスの透明化は、光学的不均質領域の生成を抑制しなければならず、このために高温焼結が不可欠とされてきた。我々もこれまで、SiAlON 系セラミックスの透明化のために粉体プロセスに立脚した成形体中の粒子集合構造制御と、高温での熱間等方圧 (Hot Isostatic Press: HIP) 焼結などでサブミクロン級の微細な粒子径の粒子からなる緻密な微構造を実現してきた。他方、高温焼結は蛍光体粒子を変質、劣化させる原因となるため、材料設計を制約し、一部の蛍光体 (Eu 賦活 CaAlSiN₃ など) への応用が困難だった。

近年、米国の Randall らによって、酸化物系の機能性材料をメインターゲットに Cold sintering 法で作製した緻密なセラミックスが様々報告されている。その基本的なメカニズムは 1000°C 以下の加温と最大 500 MPa の一軸加圧で促進された液相を介した物質移動による緻密化である。液相へ溶解する物質という制限があるものの、1000°C を超える高温焼成なしに相対密度 95% 以上を達成するなど、有望な低温焼結技術である。他方、加圧が一軸方向であるため、異方的な加圧に起因する不均質領域の生成が本質的な課題としてある。また、1000°C 以下の加温や、ペースト調製のために大量の液相を必要とする点も、蛍光体粒子の変質や劣化の観点で課題である。

そこで本研究では、成形体内の粒子充填構造の均質性向上により不均質領域の生成を抑制しつつ、常温で化学反応を促進するために、少量の液相添加と最大 1 GPa の冷間静水圧プレス (Cold Isostatic Pressing: CIP) からなる常温緻密化プロセスにより、各種サイアロン蛍光体を分散固定させた MgO セラミックスを実現することを目的とした。MgO は、①高出力半導体照明として利用することを想定した材料特性 (可視光域で透明で、かつ本質的に 10 W/m²・K 以上の高熱伝導性) と、②常温緻密化プロセスへの適用性 (液相に対する溶解性) の観点から選定した。本稿では、①マトリックスとなる MgO の緻密化を達成するための基礎的検討として行った、粒子径が異なる MgO 粉体の混合

割合が成形体、常温緻密化体の相対密度に及ぼす影響と②赤色蛍光体である Eu 賦活 CaAlSiN₃ 粒子の固定化に関する成果について報告する。

2. 実験と結果

2. 1 常温緻密化による MgO バルク体の作製

原料粉体として、平均粒子径が異なる 2 種類の MgO (A 粉: 11 μ m、B 粉: 50 nm) を用いた。粗大な A 粉と微細な B 粉は、重量比で 0:10~10:0 の所定の比率になるよう秤量した後、自転公転ミキサーで乾式混合した。その後、一軸プレス法 (50 MPa、30 秒) で予備成形を行い、さらに 1 GPa (比較として 200 MPa) で 1 分保持の条件で CIP 成形を行って成形体を得た。さらに、反応前後の体積増加率を踏まえ、粉体全量に対して 10 wt% の蒸留水を成形体中含浸させた後、1 GPa で 60 分保持の条件で常温緻密化のための CIP 処理を行った。

作製した試料の相対密度は、寸法変化と重量測定により算出した。この時、基準となる理論密度は、含浸させた蒸留水が全て反応に寄与したものと仮定して計算した。

2. 2 Eu 賦活 CaAlSiN₃ 粒子分散 MgO バルク体の作製

原料粉体として、平均粒子径が 50 nm の MgO 粉体と市販の Eu 賦活 CaAlSiN₃ 粉体を用いた。これらを乳鉢で 3 分乾式混合した後、一軸プレス法で 50 MPa、30 秒の条件で予備成形し、200 MPa で 1 分の条件で CIP 処理を行った。さらに、粉体全量に対して 10 wt% の蒸留水を成形体中含浸させた後、1 GPa で 60 分保持の条件で常温緻密化のための CIP 処理を行った。

作製した試料の相対密度は、寸法変化と重量測定により算出した。この時、基準となる理論密度は、含浸させた蒸留水が全て反応に寄与したものと仮定して計算した。蛍光スペクトルは量子効率測定システム (QE-2000、大塚電子 (株) 製) で測定 (反射モード) した。

3. 結果と考察

3. 1 常温緻密化による MgO バルク体の作製

図 1 は、原料粉体の混合割合と相対密度の関係である。図 1 (A) は、一般的な CIP 成形圧力である 200 MPa との比較である。まず、粗大な A 粉の重量割合が 70 wt% の時、最も密度が高くなる傾向が一軸プレス法による予備成形の段階でみられ、本傾向を踏襲するように CIP 成形後の密

度が変化した。これは、粗大な A 粉の粒子の間隙を微細な B 粉が埋めるように密に充填した結果と考えられる。また、CIP 圧力については、200 MPa よりも 1 GPa の方が、相対密度を大きく向上させることがわかった。これは、高圧を印加することにより粒子の再配列が促進され、より密に粒子が詰まったためと考えられる。以上の結果より、相対密度の観点から最適と考えられる原料粉体の混合割合は、粗大な A 粉と微細な B 粉の重量比が 7:3 で、さらに常温緻密化前の CIP 条件は 1 GPa がより好ましいことがわかった。本知見を踏まえ、さらに水含侵後に 1 GPa で 60 分保持した結果を図 1 (B) に示す。水含侵後の CIP 処理でさらに相対密度が向上し、高温焼結を経ることなく、90%以上の緻密化を達成した。図 2 は、作製した MgO バルク体 (粗大な A 粉が 70wt%) の外観写真である。本写真は、水含侵後に 1 GPa で 60 分保持の条件で CIP 処理した試料を手研磨で 0.5mm まで薄片化 (鏡面研磨なし) し、背面から白色光を照射している状態である。図 2 より、背面の黒線が視認できる程度の透光性を有していることがわかる。しかしながら、本条件では緻密化が不十分で、内部に散乱源となる不均質領域が多数存在していることがわかった。また、図 1 (B) に示すように、同程度の相対密度を達成した粗大な A 粉が 100 wt% の試料では、透光性はなかった。本結果は、水含侵前の CIP 処理後の成形体中の粒子集合構造が重要な制御因子であることを示唆しており、より精緻な制御でさらなる高密度化が期待できる。

3. 2 Eu 賦活 CaAlSiN₃ 粒子分散 MgO バルク体の作製

図 3 は、Eu 賦活 CaAlSiN₃ 粒子を 1、5、10 wt% の各濃度で添加し、分散固定化した MgO バルク体の外観である。図中に相対密度も示した。図 2 に示したような、粗大な MgO 粒子と微細な MgO 粒子を組み合わせたと比べて相対密度は 80% と低いものの、添加した Eu 賦活 CaAlSiN₃ 粒子が全体的に分散し、MgO マトリックスと一体化して固定されている様子がわかる。また、添加濃度が高くなるにつれて Eu 賦活 CaAlSiN₃ に起因する赤色が明瞭になっていることがわかる。

図 4 は、Eu 賦活 CaAlSiN₃ 粒子分散 MgO バルク体の蛍光スペクトルである。励起光は 460nm の青色光とした。図 4 より、添加濃度が高くなるにつれて蛍光強度が高くなっていることがわかる。他方、5 wt% と 10 wt% で蛍光強度の差が小さい。これは、緻密化が十分でないために、内部での散乱の影響が大きく、①励起光の内部への深達度が低下し、さらに②表面より深部に存在する Eu 賦活 CaAlSiN₃ 粒子由来の蛍光が系外に出てこなかったことに起因すると思われる。

4. 今後の展望

本稿では、開発している高出力半導体照明向けの高熱伝導率蛍光部材の一例として、常温緻密化プロセスによる Eu 賦活 CaAlSiN₃ 粒子分散 MgO バルク体の開発の基盤的成果について報告した。本研究に関連する最先端の成果は、

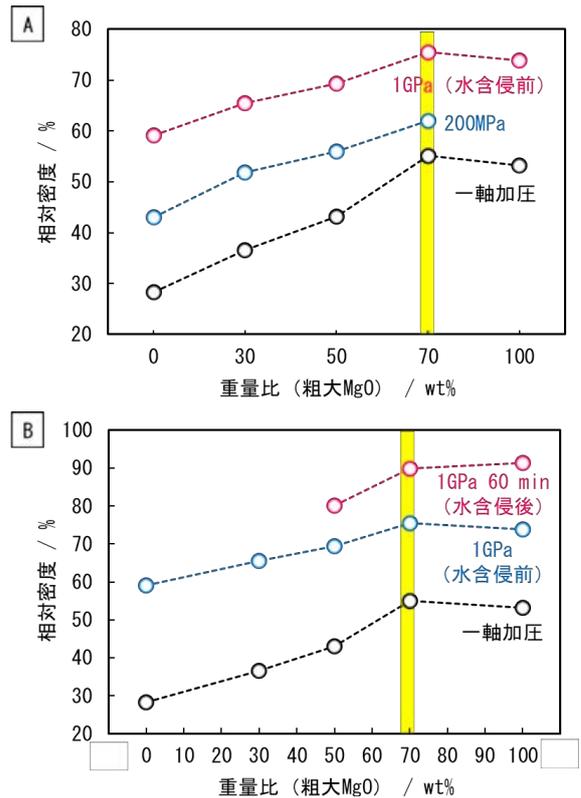


図 1 原料粉体の混合割合と相対密度の関係



図 2 MgO バルク体の外観 (粗大 MgO 70wt%)



図 3 Eu 賦活 CaAlSiN₃ 粒子分散 MgO バルク体の外観

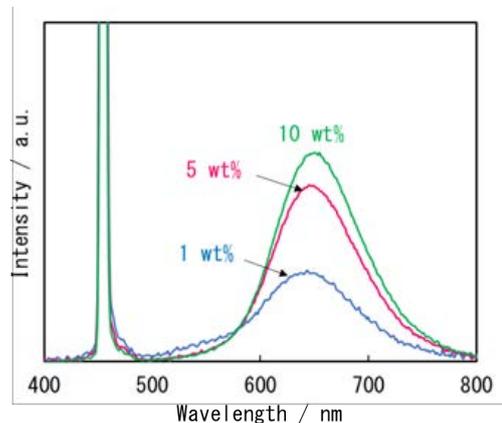


図 4 蛍光スペクトル (励起光: 460nm)

【研究開発部】革新的高信頼性セラミックス創製

学術論文誌に投稿する都合により控えたが、本稿で示したいくつかの解決すべき問題はすでに踏破（例えば、相対密度は95%を達成している）しており、材料メーカーや部材メーカーから具体的な問い合わせがあるなど、社会実装化に大きく近づいている状況である。他方、常温緻密化プロセスのメカニズム解明にも着手しており、技術的な課題はいくつかあるものの、化学反応場と応力場の重畳により実

現されるユニークな焼結機構の一端が、徐々に見え始めてきている。今後も引き続き、精力的に研究を進めたい。

【参考文献】

1. M. Ohtsu, *Optoelectronics*, **10**, 147 (1995).

メソスケール破壊特性評価法の確立

高橋 拓実、矢矧 東穂、飯島 志行、多々見 純一

1. はじめに

環境エネルギー分野や安心・安全な社会を支える重要な各種構造用セラミックスや機能性セラミックスの研究開発が進められている。これらの材料は社会実装が近づくにつれて、機械的信頼性の向上や耐久性の確保への要求が高まっている。しかし、現時点で、高信頼性化のための材料設計やその基礎となる破壊現象の理解は十分なされていない。

セラミックスの破壊の素過程はこれを構成する要素の破壊である。従って、セラミックスの機械的信頼性や耐久性は、結晶粒子や粒界といった構成要素と同程度のサブ μm から数十 μm スケールの領域、すなわち、メソスケールでの破壊特性に支配される。これまでに、有限要素法によるき裂進展シミュレーションや理論解析などが行われ、材料の強度や破壊靭性を予測する試みがなされている。この計算を妥当に行うためには、メソスケールの強度や破壊靭性を用いなければならないが、使用可能な信頼できるデータは限られていた。また、量子力学計算等による結晶粒子や粒界の破壊現象の理解の試みも行われているが、計算結果の妥当性を検証するためには実験値と比較しなければならない。単結晶やバイクリスタルを擬似的な結晶粒子や粒界と見なして実験的に破壊特性を評価することが検討されている。しかし、バルクな単結晶やバイクリスタルで実験できる物質系はわずかであり、セラミックスの計算科学を支援するには多様な材料系での破壊特性に関する情報が必要であった。これらの課題はメソスケールの破壊特性の実測で解決できると考えられる。しかし、これまでそのような研究はなく、セラミックスの破壊現象の理解と高信頼性材料設計は不十分なままであった。

これを受けて我々のグループでは、集束イオンビーム加工装置を利用して断面が縦横数 μm 、長さが約 $10\mu\text{m}$ のマイクロカンチレバー試験片を加工し、これをナノインデントで破壊試験することで、微小領域の強度や破壊靭性を測定できる革新的手法を提案した。これまでに、バルクな単結晶やバイクリスタルを作製することができない Si_3N_4 セラミックス中の単一粒子(=単結晶)および粒界の破壊靭性の実測に世界で初めて成功し、定性的な議論に留まっていた Si_3N_4 セラミックス中の粒界破壊靭性の希土類添加物依存性も実験的に解明するなど研究を進めている。この新規な方法は現時点で一部の材料での検討であるが、従来得ることのできなかった領域の強度と破壊靭性を実際の部材を用いて実測できる点で極めて有用である。この手法を拡張し、多様な構造の部材に対して、他の破壊特性も含めてメソスケールで評価可能になれば、破壊現象の理解に

基づく高信頼性設計による各種セラミックスの社会実装に大きく貢献することができる。

そこで本プロジェクトでは、セラミックスの破壊を支配するメソスケール破壊特性の評価法確立と微構造因子との相関解明、および、これを活用した高信頼性材料の設計と創製を行うことを目的として研究を進めている。令和元年度は、シリカガラスの水中での機械的特性評価、および、典型的な機能性セラミックスである単結晶 BaTiO_3 を対象としてマイクロカンチレバー試験片を用いたメソスケール破壊特性を行った。

2. 実験と結果

2. 1 シリカガラスの水中でのメソスケール破壊特性評価

シリカガラスは水中と空气中で異なった機械的特性を示すことが知られている。例えば水中でバルクなシリカガラスは応力腐食割れを生じる。一方シリカガラスに水蒸気処理を行うと応力緩和と強度向上が起こることも報告されている。このような現象は室温ではわずかにしか表れないかもしれないが、数ミクロン程度のマイクロカンチレバー試験片を用いた曲げ試験では、機械的特性に顕著な影響が表れると期待される。本研究では、マイクロカンチレバー試験を水中に適用する妥当性を評価したのちマイクロカンチレバー法で測定されるシリカガラスの機械的特性に及ぼす水の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 1. 1 実験方法

水中でマイクロカンチレバー試験片にダイヤモンド圧子で荷重を印加する際には、測定される荷重は圧子支持部の周囲に沿って働く水の表面張力の影響を受けると考えられる。そこでまず、圧子支持部の太さが異なるダイヤモンド圧子を用いて市販のシリカガラス表面に水中および空气中で圧子圧入試験を行い、測定される荷重の妥当性を評価した。次に、 $5\times 5\times 1\text{ mm}$ 市販のシリカガラスの表面に集束イオンビーム加工装置を用いて、断面が約 $2.5\times 1.5\mu\text{m}$ の五角形で長さが約 $12\mu\text{m}$ のマイクロカンチレバー試験片を作製した(図1)。これを直径 20 mm 、厚さ 3 mm の容器に固定し、その中を水で満たしたものを水中、水を入れていないものを空气中、及び、水に浸漬したのち空气中で試験したものを水 \rightarrow 空气中として、マイクロカンチレバー試験片支持部からの距離が $10\mu\text{m}$ の位置を荷重点とする破壊試験を行い、機械的特性を評価した。

2. 1. 2 実験結果と考察

水中と空気中でガラス平板に圧子圧入試験を行った結果を比較すると、支持部が細い圧子を使用した場合に、水中での表面張力に起因した力は無視できるほど小さくなることが確認された。図2にマイクロカンチレバー試験片の応力ひずみ曲線を、表1に機械的特性を示す。応力印加直後の応力とひずみは比例関係にあり線形弾性変形をしていることが確認された。この領域の応力ひずみ曲線の傾きから算出したヤング率は測定環境によらず約 71 GPa となり、ブリュアン散乱測定法で報告されているヤング率である 71.5 GPa とよく一致した。これより本研究で行ったマイクロカンチレバー試験片を用いた曲げ試験は妥当であることがわかった。応力をさらに印加すると、ひずみが約 6.5%までは測定環境によらず応力ひずみ曲線はほぼ一致した。しかし、空気中、水→空気中で測定した場合には、それぞれ約 4.4 GPa、4.3 GPa の曲げ応力で破壊したのに対して、水中で測定した曲げ応力は約 5.7 GPa となり、マイクロカンチレバー試験で測定される曲げ強度は水中で高い値となった。このような水中での高強度化は、引っ

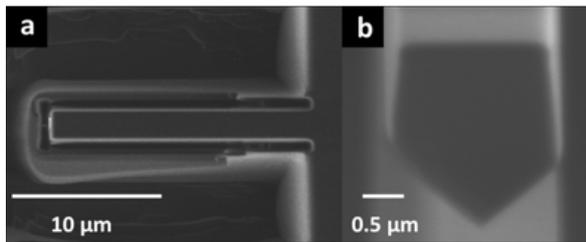


図1 (a) 上方から、および(b)前方から観察したシリカガラスのマイクロカンチレバー試験片

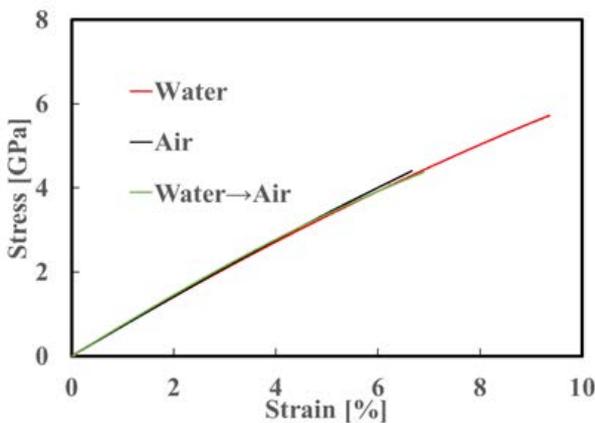


図2 水中および空気中で測定したシリカガラスのマイクロカンチレバー試験片の応力ひずみ曲線

表1 マイクロカンチレバー試験へを用いて作製したシリカガラスの機械的特性

測定環境	水中	空気中	水浸漬後→空気中
ヤング率 / GPa	70.9	71.2	74.1
曲げ強度 / GPa	5.72	4.40	4.34

張り応力印加下で、水分子がシリカガラスに拡散した結果、格子緩和や体積膨張が生じたことに起因すると考えられる。

2. 2 単結晶 BaTiO₃ のメソスケール破壊特性評価

優れた電気特性を持つセラミックス部品やデバイスが広く普及しており、機器の小型化に伴いその寸法は年々小さくなっている。誘電特性を持つ BaTiO₃ を使用した電子セラミックス部品の一つである積層セラミックスコンデンサ(MLCC)の層の厚さは 1 μm 以下である。このような機能性セラミックスからなる微小な部品における機械的信頼性の向上は構造用セラミックスと同様非常に重要であり、その機械的特性の測定の測定が求められる。そこで、本章では単結晶 BaTiO₃ にマイクロカンチレバー試験片を作製し、そのメソスケール破壊特性を評価した。

2. 2. 1 実験方法

試料には、5×2×0.5 mm の単結晶 BaTiO₃ 基板 (株式会社ネオトロン製) を用いた。ただし、5×2 mm の面が BaTiO₃ の(0 0 1)面、2×0.5 mm の面が(1 1 0)面である。FIB-SEM を使用して、単結晶 BaTiO₃ 表面に試験片の長手方向の結晶方向が<1 1 0>と<1 0 0>となるように2種類のマイクロカンチレバー試験片を作製した (以下、それぞれ<1 1 0>試験片および<1 0 0>試験片)。試験片寸法は、長手方向が<1 0 0>の試験片では 1.8×2.9×11.3 μm、<1 1 0>の試験片では 1.8×2.9×11.1 μm とした。破壊試験における荷重印加点は、試験片端から 9.5 μm の位置とし、応力印加速度が同一になるように、30 nm s⁻¹ の速度でキューブコーナー圧子を圧入した。機械的特性の算出には片持ち梁の場合の梁理論を仮定した。

2. 2. 2 実験結果と考察

図3に単結晶 BaTiO₃ のマイクロカンチレバー試験片の破壊試験から得られた荷重変位曲線を示す。低荷重側では荷重と変位は線形関係であったが、高応力側では特徴的な非線形関係が現れた。線形的な応力とひずみの関係を示した低応力領域のヤング率は、正方晶の BaTiO₃ の弾性コンプライアンス定数から算出した単結晶 BaTiO₃ の<1 0 0>方向のおよび<1 1 0>方向のヤング率(それぞれ 125 GPa および 157 GPa) とよく一致した。応力印加開始時には応力とひずみは線形関係であったが、0.2 GPa 付近ではほぼ応力一定のままひずみのみ増加する完全弾塑性変形を示した。<1 0 0>試験片、<1 1 0>試験片ともに約 0.15%変形した後応力とひずみは再び非線形的に増加したが、時折離散的にひずみが増加する様子も確認された。応力ひずみ曲線の非線形関係の要因を考察するために、それぞれの方位の試験片について破壊前に荷重を除荷する未破壊試験を行った。この時、それぞれの方位に対して最大応力の異なる3本のマイクロカンチレバー試験片を用意した (最大応力は 0.15 – 0.25 GPa、0.40 – 0.60 GPa および 4.5 – 5.5 GPa、それぞれ未破壊試験片 (低応力)、未破壊試験片 (中応力) および未破壊試験片 (高応力) と表記)。その結果、完全弾塑性変

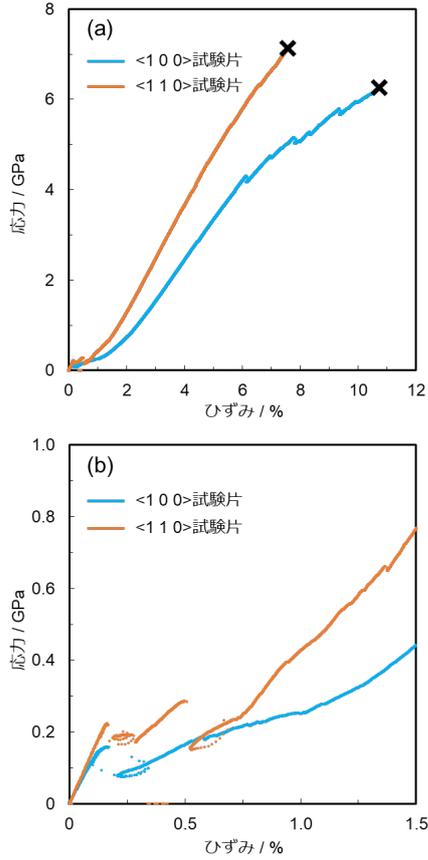


図3 単結晶 BaTiO₃のマイクロカンチレバー試験片の応力ひずみ線図

形までで応力を除荷した未破壊試験片（中応力）と（低応力）については除荷後に永久ひずみが確認されなかった（図4および図5）。一方、離散的なひずみの増加が現れるまで応力を印加した未破壊試験片（高応力）には永久ひずみが確認された。

さらに各種分析法を駆使して、破壊過程を解析することで、このような特異な破壊挙動のメカニズムを明らかにすることができると思われる。

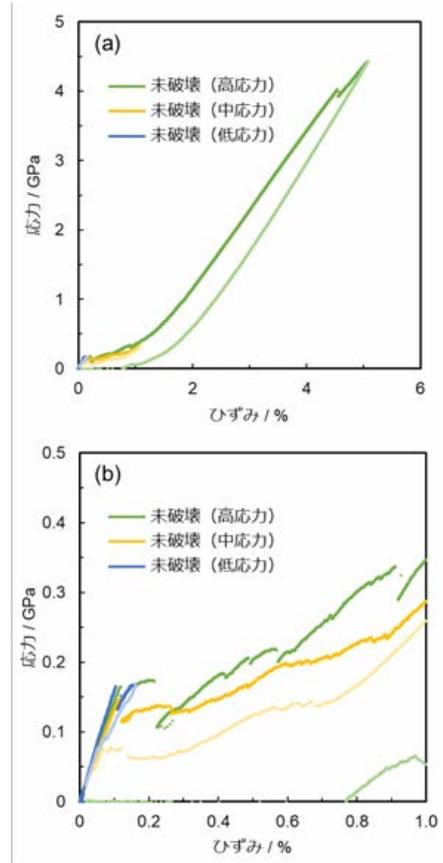


図4 単結晶 BaTiO₃の<100>試験片の未破壊試験時の応力ひずみ線図 (b)は(a)の拡大図

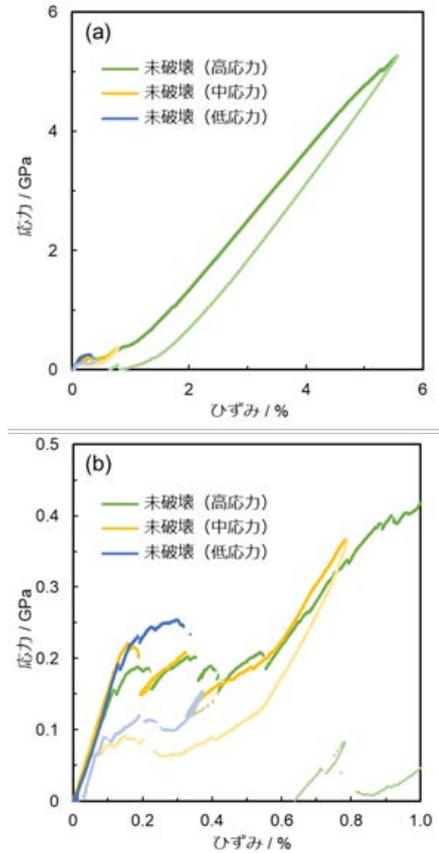


図5 単結晶 BaTiO₃の<110>試験片の未破壊試験時の応力ひずみ線図 (b)は(a)の拡大図

光コヒーレンストモグラフィー観察による

一軸加圧下の粉体層中の空隙形態変化過程の4次元定量解析

高橋 拓実、多々見 純一

1. はじめに

顆粒を型に充填し、一軸方向の圧力を加えて圧粉する一軸プレス法は、その簡便さからセラミックスのみならず、身近な医薬品や機能性食品などの錠剤成形にも広く用いられている汎用的な粉体成形法の一つである。成形体の特性は粒子の充填構造と密接に関係するため、成形中の粒子の充填過程を明らかにすることは製品開発、品質管理の高度化のための重要な知見である。他方、一軸プレス法では異方的な応力場の作用や粉体層中の応力分布に起因して粒子充填が不均質になることが報告されているものの、その過程で内部構造がどのように変化するかは直接的に明らかにされていない。我々はこれまで、先駆的に開発を進めてきた波長掃引型光コヒーレンストモグラフィー (Swept Source Optical Coherence Tomography: SS-OCT) を基軸とする非破壊観察技術の成果の一つとして、一軸加圧下の粉体層中の空隙を3次元的に可視化できることを報告してきた。本報告では、これを発展させた一軸加圧下の粉体層中の空隙形態変化過程の4次元定量解析について述べる。

2. 実験方法

2.1 観察試料

原料粉体は市販の Al_2O_3 顆粒 (平均粒径 $50\mu\text{m}$ 、DS-25、大明化学工業 (株) 製) を用いた。図1は、浸液透光法で透過観察した Al_2O_3 顆粒である (図1)。顆粒径は約 $10\text{-}50\mu\text{m}$ 、中央部の窪みは約 $5\text{-}40\mu\text{m}$ である。顆粒を構成する一次粒子径は $1\mu\text{m}$ 未満 (カタログでは $0.1\mu\text{m}$) である。

2.2 OCT 観察

市販の Al_2O_3 顆粒を観察治具であるアクリル樹脂製の透明成形型 ($\phi 7.77\text{mm}$) 内に充填し、これを材料試験機中に設置した。圧縮試験は、 $0.1\text{mm}/\text{min}$ で最大 250N の条件で圧縮試験を実施した。

試験中の粉体層の観察は、SS-OCT 装置 (IVS-2000-WR、santec (株) 製) のプローブを型の側面に設置し、A-scan は型の径方向、B-scan は加圧方向に対応させた。観察時の OCT 像の空間分解能は $3.7\mu\text{m}/\text{pixel}$ とした。3次元撮像は変位 0.2mm ごとにマニュアルで行った。1回あたりの撮像に要する時間は約4秒 (計算上は3.6秒) だった。

2.3 画像処理・解析

SS-OCT は物質透過性の高い近赤外レーザーを光源とし、プローブに戻ってきた光の内、光源と同じ位相と波長をも



図1 浸液透光法で観察した Al_2O_3 顆粒の透過像

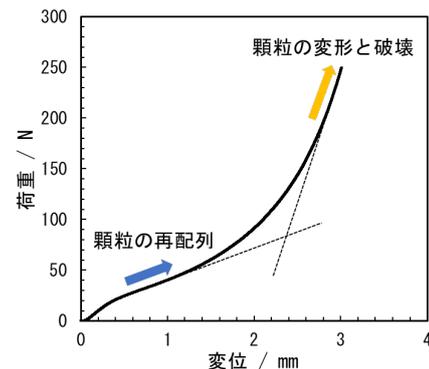


図2 3次元観察中の荷重-変位曲線

つ信号光 (反射直進光) のみを干渉で検出する。他方、信号光同士でも干渉を起こすため、OCT 像には構造を直接反映していない粒状パターン (スペックルパターン) が全体に現れる。構造観察の観点で、スペックルパターンはノイズでしかないので、これを除去するために Image J を使った画像処理を行った。

OCT 像の3次元構築、ならびに定量評価は、市販の3次元画像解析ソフトウェア (Exfact VR、日本ビジュアルサイエンス (株) 製) にて行った。

3. 結果と考察

図2は、3次元観察中の荷重-変位曲線である。顆粒からなる粉体層の圧縮試験で見られる顆粒の再配列に対応する変化と、続く顆粒の変形と破壊に対応する変化が確認された。粉体成形のためには本来、さらに高い荷重を印加する必要があるが、今回は観察のためにアクリル樹脂製の透明成形型を用いている都合上、型そのものの変形や破壊が

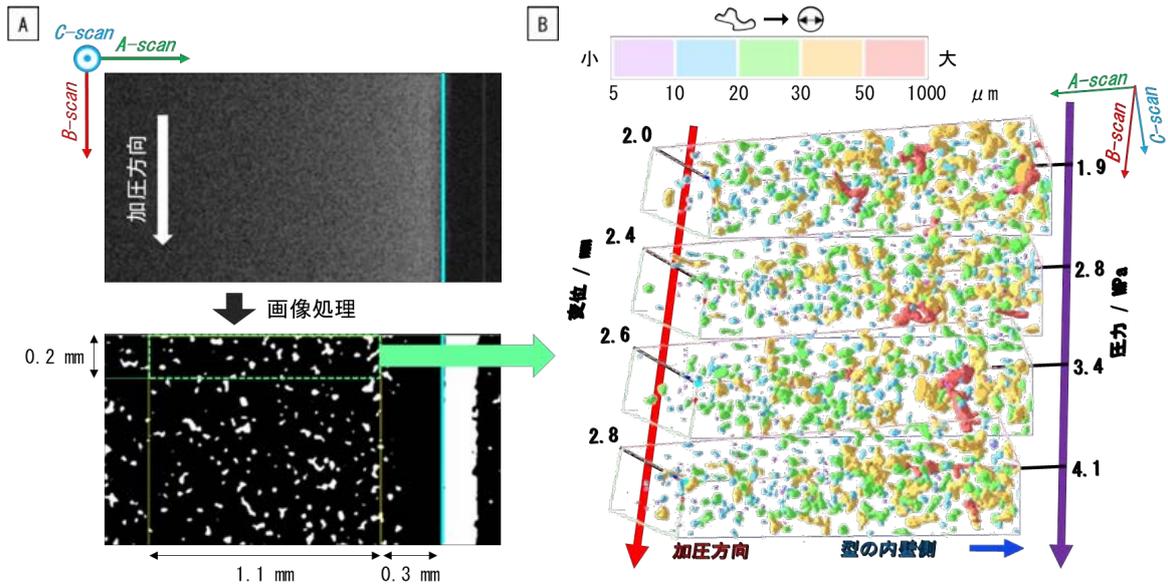


図3 (A) OCT 原画像から画像処理で空隙部を抽出した二値化像と (B) 同一空間内の空隙形態の変化過程の3次元可視化

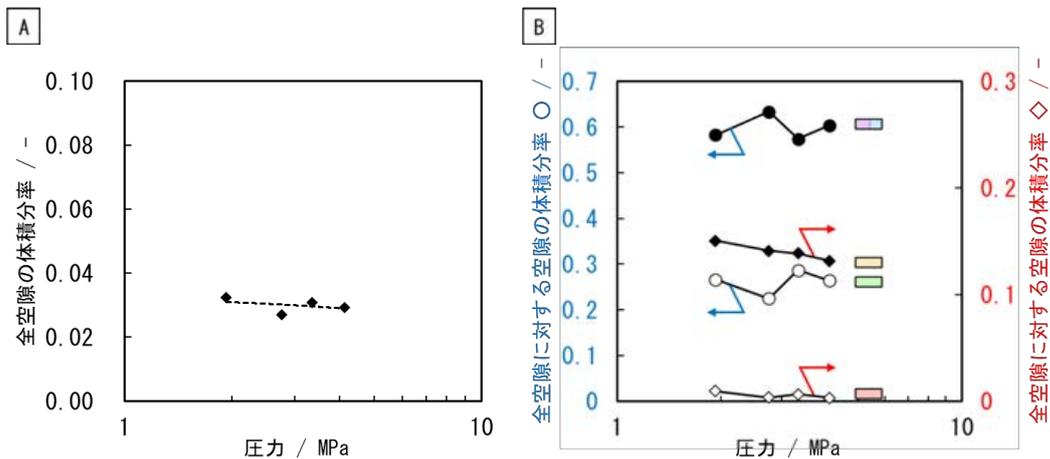


図4 一軸加圧下における同一空間内の (A) 全空隙の体積分率の変化と (B) 全空隙に対する空隙の体積分率の変化

懸念されたため、図2の範囲とした。

図3は、(A) OCT 原画像から画像処理で空隙部を抽出した二値化像と、これを元に構築した (B) 同一空間内の空隙形態の変化過程を3次的に可視化した結果である。空隙部の抽出は、OCT 原画像で信号強度がバックグラウンドと同等の暗領域が対応すると考え、散乱による A-scan 方向の信号強度の減衰に起因するコントラストの分布を平坦化し、その上でスペックルパターンを除去するために Median フィルター等を適用して二値化処理を行った。型の内壁と粉体層の界面から 0.3mm 深さの範囲については、壁効果の影響で特異的な挙動を示すことが想定されたため、本解析ではそれ以降の深さ (図中、1.1mm の範囲で示した) を対象とした。さらに、同一空間に限定して解析を行うため、図中、緑色破線の領域について3次元可視化を行い、各変位における空隙形態を比較した。図3(B)において、各空隙の色は同図の上部に示す球近似径の範囲に対応する。本解析より、OCT 観察で抽出できている空隙の大きさはその殆どが 10μm よりも大きいことがわかる。図1に示したように、本実験で用いた顆粒の大きさは約

10-50μm、中央部の窪みは約 5-40μm である。さらに、顆粒を構成する一次粒子径は 1μm 未満 (カタログでは 0.1μm) である。また、本観察においては、空間分解能を 3.7μm/pixel に設定した。以上を鑑みて、抽出された空隙は、①顆粒間の空隙、または②顆粒の窪みに対応する顆粒内空隙に対応するものと考えられる。次に、空隙の分布に着目してみると、黄色や赤色で示された粗大な空隙は、おおむね型の内壁側に多く存在し、より細かい空隙は全体にわたって散在している様子がわかる。さらに、加圧による粒子充填は、空隙の形や大きさといったドラスティックな形態変化を伴って進行することが定性的に理解できる。本結果を元に、さらに空隙変化の定量解析を試みた。

図4は、一軸加圧下における同一空間内の空隙率の変化である。(A) が全空隙の体積分率、(B) は全空隙に対する各大きさ (分類は図3(B)に対応) の空隙の体積分率の変化である。まず図4(A)より、圧力の増加に伴い、全空隙の体積分率が徐々に減少したことから、粒子充填に対応する粉体層中の内部構造変化を捉えられたと考えられる。他方、本解析で算出された全空隙の体積分率が全体

の体積に対して1%にも満たないことについては、顆粒間、あるいは顆粒内の空隙よりも、OCT 観察の空間分解能よりも小さな一次粒子間の空隙が支配的であるためと考えられる。しかしながら、成形体の強度や焼結性の観点で、直接的に悪影響を及ぼす因子は顆粒間や顆粒内の空隙に起因する粗大な空隙であることから、OCT 観察は一軸プレス法による成形プロセス条件の最適化に力強く貢献できるものと考えられる。

4. 今後の展望

本実験により、OCT 観察が一軸加圧下における粉体層

中の粗大空隙の形態変化過程の直接的な理解に有効であることが示された。本成果の詳細は、論文誌「粉体および粉末冶金」に掲載予定である。今後は本知見をもとに、同様の粒子集合構造体（スラリーなど）へ横断的に展開し、OCT 観察の新たな応用展開の拡大を狙う。

5. 謝辞

本研究は、科学技術振興機構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 AS282I001e の支援を受けて行われた。記して謝意を示す。

業 績

【原著論文】

1. T. Takahashi, J. Tatami, H. Nakano, S. Tanaka
Anisotropic sintering shrinkage and microstructural evolution of c-axis-oriented Si₃N₄ ceramics
Journal of the ceramics society of Japan, 127(6), 435-442 (2019)
2. F. Sakamoto, T. Takahashi, J. Tatami, M. Iijima
Prediction of strength based on defect analysis in Al₂O₃ 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. 虎瀬なつみ、多々見純一、飯島志行、高橋拓実
窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラス複合体の作製
Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 57(3), 137-143 (2020)
4. 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 Al₂O₃ 焼結体の内部構造観察
セラミックス (CERAMICS JAPAN)、55(2), 103-107 (2020)
5. H. Yamaguchi, J. Tatami, T. Yahagi, H. Nakano, M. Iijima, T. Kondo
Dislocation-controlled microscopic mechanical phenomena in single crystal silicon under bending stress at room temperature
Journal of Materials Science, 55(17), 7359-7372 (2020)

【口頭発表】

1. 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
2. 多々見純一、井本由美、矢矧束穂、高橋拓実、飯島志行
Mechanical properties of SiC measured using microcantilever beam specimens
Engineering Ceramics 2019, 2019 年 5 月
3. 多々見純一、矢矧束穂、高橋拓実、飯島志行
Mesoscale characterization of mechanical properties of ceramics using microcantilever beam specimens
CICC11, 2019 年 5 月
4. 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
5. 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

6. 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
7. 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 回夏期シンポジウム、2019 年 8 月
8. 高橋拓実、多々見純一
光コヒーレンストモグラフィー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
9. 鷹羽絃希、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 Al₂O₃ 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
10. 虎瀬なつみ、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、広崎尚登
窒化物蛍光体粒子分散ガラスの作製
粉体工学会第 55 回夏季シンポジウム、2019 年 8 月
11. 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
12. 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
13. 多々見純一、山口拓志、中野裕美、飯島志行、矢矧束穂、高橋拓実
単結晶シリコンの微粒子スケールでの強度と変形
粉体工学会第 54 回技術討論会、2019 年 9 月
14. 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
15. 高橋絵美、高橋拓実、多々見純一
蛍光体粒子分散 MgO バルクセラミックスの常温緻密化
粉体工学会 2019 年度秋季研究発表会、2019 年 10 月
16. 高橋拓実、高橋絵美、多々見純一
応力場と化学反応場を重畳させた室温緻密化プロセス

- による蛍光体粒子分散高熱伝導 MgO セラミックスの作製
粉体粉末冶金協会 2019 年度秋季大会、2019 年 10 月
17. 多々見純一、高橋拓実
セラミック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
18. 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
19. 鷹羽紘希、多々見純一、飯島志行、高橋拓実
Observation of Internal Structure of Al₂O₃ Slurry under Shear by Optical Coherence Tomography
PACRIM13、2019 年 10 月
20. 秋元勇人、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、奥田徹也
Influence of rare earth oxide as a sintering aid on translucency of aluminum nitride ceramics
PACRIM13、2019 年 10 月
21. 山口拓志、多々見純一、飯島志行
Mechanical properties of single crystal BaTiO₃ measured using microcantilever beam specimens
PACRIM13、2019 年 10 月
22. 虎瀬なつみ、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、広崎尚登、Preparation of nitride phosphor particle dispersed glass、PACRIM13、10月29日
23. 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
24. 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
25. 李穎、高橋拓実、横内正洋、多々見純一
Preparation of Transparent and Fluorescent Ca- α -SiAlON:Eu²⁺ Bulk Ceramics
PACRIM13、2019 年 10 月
26. 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 Al₂O₃ ceramics using optical coherence tomography
PACRIM13、2019 年 10 月
27. 多々見純一、井本有美、山口拓志、中野裕美、矢矧東穂、高橋拓実、飯島志行
Mechanical properties of single crystal, bicrystal and amorphous SiC measured using microcantilever beam specimens
PACRIM13、2019 年 10 月
28. 高橋拓実、多々見純一、飯島志行、杉本奈菜子、佐渡万里子、相原伊吹
多層グラフェン被覆粒子の低磁場配向
第 14 回日本磁気科学会年会、2019 年 11 月
29. 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
30. 多々見純一、井本由美、矢矧東穂、高橋拓実、飯島志行
Mechanical properties of silicon carbide in mesoscale measured by bending using microcantilever beam specimens
MRM2019、2019 年 12 月
31. 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 Al₂O₃ ceramics by optical coherence tomography
MRM2019、2019 年 12 月
32. 秋元勇人、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、奥田徹也
Influence of rare earth oxide as a sintering aid on translucency of aluminum nitride (AlN) ceramics
MRM2019、2019 年 12 月
33. 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
34. 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
35. 山口拓志、多々見純一、飯島志行
Mechanical properties of single crystal BaTiO₃ measured using microcantilever beam specimen
MRM2019、2019 年 12 月
36. 鷹羽紘希、多々見純一、飯島志行、高橋拓実
Observation of Internal Structure of Al₂O₃ Slurry under Shear by Optical Coherence Tomography
MRM2019、2019 年 12 月
37. 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
38. 秋元勇人、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、横内正洋、奥田徹也
窒化アルミニウムセラミックス(AIN)の透光性に及ぼす希土類添加物の影響
第 14 回セラミックフェスタ in 神奈川、2019 年 12 月
39. 鷹羽紘希、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

40. 山口拓志、多々見純一、飯島志行
 マイクロカンチレバー試験片を用いて測定した単結晶 BaTiO₃ の機械的特性
 第 14 回セラミックフェスタ in 神奈川、2019 年 12 月
41. 多々見純一、高橋絵美、高橋拓実
 窒化物蛍光体粒子分散 MgO セラミックスの常温緻密化
 2019 年度第一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、2019 年 12 月
42. 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
43. 多々見純一、高橋絵美、高橋拓実
 Room temperature densification of nitride phosphor particle dispersed MgO ceramics
 ICACC2020、2020 年 1 月
44. 多々見純一、鷹羽紘希、飯島志行、高橋拓実
 Direct observation of alumina slurry under applying shear field by optical coherence tomography
 ICACC2020、2020 年 1 月
45. 多々見純一、高橋絵美、虎瀬なつみ、高橋拓実、飯島志行
 蛍光体粒子分散高熱伝導プレートの開発
 第 379 回蛍光体同学会、2020 年 2 月
46. 李穎、多々見純一、高橋拓実、横内正洋
 Lower temperature densification of Ca- α SiAlON:Eu²⁺ ceramics using bead milled raw materials
 日本セラミックス協会 2020 年年会、2020 年 3 月
47. 高橋絵美、高橋拓実、多々見純一
 MgO の常温緻密化による窒化物蛍光体粒子分散高熱伝導セラミックスの作製
 日本セラミックス協会 2020 年年会、2020 年 3 月
48. 宇田充伸、多々見純一、飯島志行、高橋拓実
 マイクロカンチレバー試験片を用いて測定されるシリカガラスの水中高強度化
 日本セラミックス協会 2020 年年会、2020 年 3 月
49. 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
50. 網中康平、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、横内正洋
 低温焼結による透明 Lu- α -SiAlON の作製
 日本セラミックス協会 2020 年年会、2020 年 3 月
51. 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
52. 多々見純一、井本有美、山口拓志、中野裕美、矢矧東穂、飯島志行、高橋拓実
 4H-SiC 単結晶の室温におけるメソスケールでの曲げ

強度と変形挙動

日本セラミックス協会 2020 年年会、2020 年 3 月

【特許】

- (1) 国内特許出願 2 件
 (2) 国外特許出願 1 件