

研究報告2021 目次

【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	69
◆透明蛍光Ca- α SiAlON: Eu ²⁺ バルクセラミックスの作製	73
◆常温緻密化プロセスによる窒化物蛍光体粒子分散MgOバルクセラミックスの作製	80
◆マイクロカンチレバー曲げ試験によるLNKNセラミックスのメソスケール機械的特性評価	84
◆波長掃引型光コヒーレンストモグラフィーを基軸とする内部構造の非破壊観察・評価システムの開発	87
◆業績	96

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
- 自動車やスマートグリッドなどで利用される大電流電力変換用パワーモジュールを実現するための高熱伝導性配向材料の開発

および、これら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の開発
- 光コヒーレンストモグラフィー (OCT) 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。

令和 2 年度末で本プロジェクトが終了したため、これまでの主な研究成果を本稿にまとめるとともに、今後の展望について述べる

1. プロジェクトの研究目的

前述の通り、本プロジェクトでは、以下のような計画で 4 つの研究を遂行した。

(1) 透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の開発

高出力 LED 照明等に適用するための、高密度・均質成形体および焼結体製造技術を開発する。本研究のために、冷間静水圧加圧装置による成形条件の最適化を軸に粉体プロセスの高度化を進め、透明蛍光サイアロンセラミックス、AlN セラミックス、ガラスセラミックス、無焼成セラミックスについても研究を進め、実用レベルの完成度を目指す。

(2) 高熱伝導配向材料の開発

高い信頼性を有する放熱基板材料に適用することを目指して、機械的特性に優れる Si_3N_4 セラミックスを対象とした研究を進める。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の熱伝導率は、 c 軸方向が高い値を有することが知られていることから、その c 軸を配向させた $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ セラミックスを作製することが高熱伝導率化に有効である。このために、グラフェンを被覆した複合種粒子を利用した低磁場配向プロセスを開発して、 c 軸配向 Si_3N_4 セラミックスを実現する。

(3) 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

戦略的研究シーズ育成事業で見いだし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。各種セラミックス、単結晶、コーティング材料を対象としたマイクロカンチレバー試験を行

うと共に、実材料の使用環境を念頭に置いた雰囲気の影響についても検討する。最終的に本手法の KISTEC 機械材料技術部と川崎技術支援部に技術移転を進める。

(4) 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

眼科等で利用が進んでいる OCT を利用した内部構造観察とその 3 次元構造解析をセラミックスに適用する。さらには、この知見を活用して、これまでブラックボックスとしてきたセラミックスの製造プロセス中の内部構造の動的変化過程を明らかにする。得られた成果を KISTEC 機械材料技術部および KISTEC 全体に展開する。

2. これまでの成果

(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。

本プロジェクトでは、まず、透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体（図1）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検討を進め、黄色に発光するセラミックスバルク体

	全蛍光体型	粒子分散型	積層型
	各色 単一相サイアロン 例：Ca:AlSiN ₃ : Eu ²⁺ 例：Ca:α-SiAlON : Eu ²⁺ 例：β-SiAlON : Eu ²⁺	蛍光体粒子 1種 透明サイアロンセラミックスバルク体 サイアロンセラミックスバルク体 複相サイアロン系バルク体 蛍光体粒子 蛍光体粒子 多量	全蛍光体積層型 粒子分散積層型
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、CaAlSiN₃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
プロセス	<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 	<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 	<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収縮挙動の制御
性能上	<ul style="list-style-type: none"> α-SiAlON、β-SiAlON、CaAlSiN₃以外での検討 さらなる透光性の向上 	<ul style="list-style-type: none"> 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"> 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 透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の概念図

の透光性向上について検討した。また、低温での緻密化を目指した窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラス複合体について、ガラスと蛍光体、高熱伝導フィラーの反応性検証を行い、高熱伝導で光学的特性にも優れる波長変換部材の開発に成功した。さらに、透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体開発のために導入した冷間静水圧加圧装置を活用して、セラミックスの常温緻密化プロセスを開発した。これにより、蛍光体粒子が分散した MgO セラミックスを作製することができた。このプロセスと材料は、従来のセラミックスで大きなエネルギー消費プロセスである焼成を行うことがないという点で省エネルギーであることと、室温でのプロセスであることで蛍光体が劣化しないこと、従

来の樹脂やガラスと比較してマトリックスがセラミックスであることに起因して高熱伝導率であると言うことで、極めて革新的な成果であり、照明用途をはじめとした各種用途で活用できる重要な知見を得ることができた。

(2) 低磁場中成形法による高熱伝導配向材料の開発
パワー半導体は、低炭素社会を実現するためのキーと

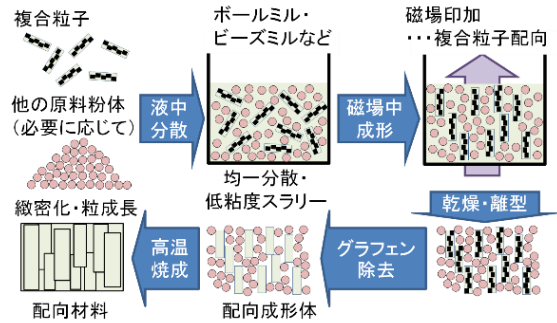


図2 グラフェン被覆粒子を用いた低磁場配向プロセス

なる電力変換素子として、家電などから HV・EV やパワーレインなどの車両、さらには再生可能エネルギーを利用したスマートグリッドのためのインフラまで多岐にわたり応用が期待されている。特に、自動車関連のパワーデバイスでは CO₂ 削減効果とともに市場も大きい分野である。このような SiC や GaN パワー半導体デバイスを実現するためには、それを構成する材料の高度化が克服すべき課題である。このうち、パワーチップについては多数の企業、大学、研究機関などにおいて研究開発が活発になされている。一方、周辺技術、特に樹脂や絶縁セラミックスなどの耐熱サーマルマネジメントに必要な高熱伝導材料の開発は進展していないのが現状である。

本プロジェクトでは、巨大な反磁性磁気異方性を有する多層グラフェンを被覆した種粒子を用いた低磁場配向プロセス（図2）を Si₃N₄ セラミックスの作製に適用した。その結果、Nd 磁石程度の低磁場中で湿式成形することで、多層グラフェンを被覆したβ-Si₃N₄ 粒子が回転して配向し、さらにこれを起点とした粒成長によって、c 軸配向 Si₃N₄ セラミックスを得ることができた。得られた材料は、配向していないものと比較して高い熱伝導率となった。

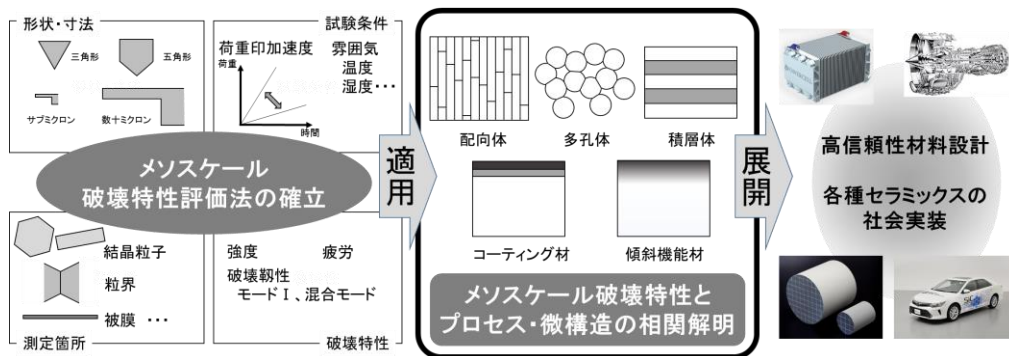


図3 メソスケール破壊特性評価法の確立と高信頼性材料設計の研究の概念図

(3) 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かった。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。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。

Al 合金の casting に利用されつつある Si₃N₄ セラミックスの信頼性向上を目指して、Al 融液に浸漬した Si₃N₄ セラミックス表面にマイクロカンチレバー試験片を作製し、トライポインデンターにて曲げ試験を行うことで機械的特性をピンポイントで測定した。その結果、Al 融液と短時間接触させたことにより、Si₃N₄ 表面の強度と破壊靱性、ヤング率が低下することを明らかにすることができた。また、MEMS 等に利用されている単結晶シリコンに対しても、マイクロカンチレバー試験片を用いた曲げ試験により機械的特性評価を行い、微小領域では非線形変形があらわ

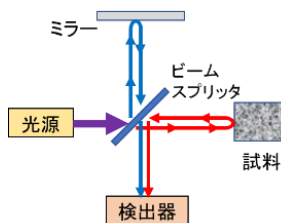


図4 光コヒーレンストモグラフィーの概略図

れると共に理論強度に近い強度があらわれることがわかった。荷重印加後の試験片の TEM 観察を行ったところ、曲げ応力下にて単結晶シリコンに転位の発生・運動に起因した塑性変形が生じていることを明らかにした。また、この手法をディーゼルパーティキュレートフィルターに用いられる多孔質 SiC セラミックスの粒界強度測定に適用し、粒界強度がバルクな多孔質セラミックスの強度を支配する大きな要因であることを明らかにした。

(4) 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

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 ○	○

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(図4)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(表1)。

本プロジェクトでは、OCT観察により強度を支配する欠陥を非破壊で高速、3次元で抽出可能であることから、非破壊検査として有用であることや、セラミックスの焼結過程、乾式成形過程、脱脂過程、スラリーの混合過程など、従来の手法で観察することの難しかった内部構造の動的変化を、OCTを用いて観察することに成功した。特に、焼結に伴うセラミックス成形体の内部構造の変化を世界で初めてリアルタイムに3次元に観察することができ、高い信頼性を得るための強力なツールとして確立することができた。

3. 今後の展望

以上の成果を踏まえ、各研究における課題と今後の展望は以下の通りである。

- (1) 透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の開発
これまでに開発した透明蛍光サイアロンセラミックス、窒化物蛍光体粒子を分散したガラスセラミックス、常温緻密化セラミックスに関して、プロジェクト期間中に実施できなかったさらなる高熱伝導率化や材料の長期信頼性に関する研究をさらに進めることで、高出力照明への搭載をめざす。
- (2) 低磁場中成形法による高熱伝導配向材料の開発
低磁場配向のキーポイントは被覆したグラフェンの結晶性の維持であることが見いだされている。このためには、グラフェン被覆複合粒子の磁化率異方性の実測とプロセス因子との相関を科学的な視点から解明していくことが必要である。今後は、モデル粒子などを用いた検討やプロセスの改善により、プロセス面も含めた高信頼性化の検討を進めることが肝要であると考えている。
- (3) 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

本手法は、極めてユニバーサルな手法であることから、その適用範囲は極めて大きい。プロジェクト期間中に

KISTEC 機械・材料技術部と川崎技術支援部とともにラウンドロビン試験も行ったが、さらに協力機関を増やして、より精度の高い計測法として確立して国際標準化を進める。また、KISTEC で研究・開発を進める各種セコーティング材料、ガラスに対してマイクロカンチレバー試験を行うと共に、実材料の使用環境を念頭に置いた雰囲気の影響についてもさらに検討することが、実用面としては今後強く求められると考えられる。さらに、メソスケール破壊特性の発現原理を解明するための第一原理計算手法を進めると共に、得られた破壊特性をパラメーターとした有限要素解析手法を開発することで、マルチスケールな高信頼性材料設計手法として展開していくことで、ユーザーニーズに即応可能な体制を確立できると考えている。

(4) 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

画像処理は有効なツールであり、プロジェクト期間中に導入した画像処理ソフトウェアと中心波長 $1.7\ \mu\text{m}$ の OCT を利用して、X 線 CT 等と比較しながら同一視野観察を通じて得た教師画像セットによる機械学習などを進め、各種物質・材料に展開することで OCT 像データベースの構築を進めていくことが肝要である。また、OCT の特長を活かした外場印可下での内部構造観察は、本プロジェクトで対象としたセラミックス以外にも、ポリマー、複合材料、医薬品、バイオなど多岐にわたる分野で求められており、KISTEC 内部の連携と共に、外部にも広く周知していくことで、本プロジェクトで得た成果を展開していく。

透明蛍光 Ca- α SiAlON: Eu²⁺バルクセラミックスの作製 Fabrication of Transparent and Fluorescent Ca- α SiAlON: Eu²⁺ Bulk Ceramics

李 穎, 高橋 拓実, 横内 正洋, 多々見 純一
Ying Li, Takuma Takahashi, Masahiro Yokouchi, Junichi Tatami

1. はじめに (Introduction)

The white light-emitting diodes (LEDs) have attracted increasing attention as the new-generation light source in the recent years, which can replace conventional incandescent and fluorescent lamps due to their long lifetime, energy savings and positive environment effects [1, 2]. It was reported that the first white LED, which was commercialized in 1996, mainly composed of a blue LED chip and a yellow phosphor (Y_{1-a}Gd_a)₃(Al_{1-b}Ga_b)O₁₂:Ce³⁺ (YAG: Ce³⁺) [1]. Currently as shown in Fig. 1(a) [3], the most common approach for producing white LEDs has been to use a broadband yellow-emitting powder phosphor dispersed in epoxy resin with a blue LED chip, where YAG: Ce³⁺ yellow phosphor has been used in industry for general lighting [4–6]. In this kind of device, phosphors usually play a pivotal role because they down-convert the blue light from p-n chip to generate a whitish light. However, for high power LEDs lights we know that a large amount of heat (almost 70% of lighting energy) is produced in the process of luminescence, which results in the thermal degradation of resin. Over time the LEDs will become invalid gradually, such as degradation of luminous intensity and change of emission color. Therefore, a new kind of resin-free bulk ceramic plate phosphor is demanded in the high-power LEDs instead of the conventional powder phosphors as shown in Fig. 1(b). It is known that compared to the structure of powder phosphors dispersed in resin, the appropriate ceramic plate phosphor has many advantages, such as high mechanical properties and excellent temperature resistance, which can dramatically improve the service life of LEDs. Therefore, finding out a bulk ceramic that meets the phosphor's requirements: transparency, yellow light emission and high fluorescence intensity, is the key to solve the existing problem.

Competitive to the commercial YAG: Ce³⁺ yellow phosphors, α -SiAlON has been found to be excellent host lattices for Eu²⁺ showing yellow-orange light and high luminescence efficiency [7–12]. As well known, α -SiAlON is a solid solution isostructural with α -Si₃N₄, stabilized by the interstitial dissolution of a cation (M), such as Li, Ca, Mg, Y or some lanthanides [12, 13]. Its general formula can be given as M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n} ($x = m/v$, x and v are the solubility and valence of the M ion, respectively) in which (m+n) Si–N bonds are replaced by m Al–N and n Al–O bonds. Based on the strong covalent bonds of (Si, Al)–(N, O), α -SiAlON has been used as a promising engineering ceramic material as well as α -Si₃N₄ and has superior mechanical properties, chemical inertness, and thermal shock resistance [14]. Moreover, α -SiAlON has also been discovered as a promising host material for RE-doped phosphors (such as Eu²⁺, Ce³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺,

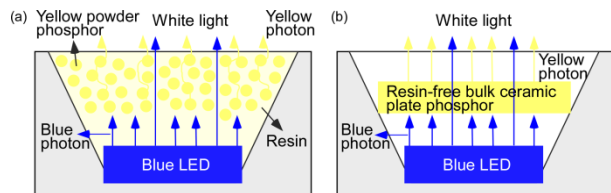


Fig. 1 (a) Schematic of a white LED with a conventional ceramic yellow powder phosphor; (b) Schematic of a new type of white LED using a transparent fluorescent ceramic phosphor plate.

Dy³⁺, Tb³⁺ and Yb²⁺) over conventional oxide phosphors due to their excellent mechanical properties and good fluorescence properties, such as visible light excitation, narrow half width, high durability, and a good temperature dependence for the emission intensity [7–13, 15–17].

Among these RE-doped α -SiAlON phosphors, a series of intense research on α -SiAlON: Eu²⁺ yellow phosphor has been carried out [8–12]. Xie et al. [10] developed a yellow Eu²⁺-doped Ca- α -SiAlON phosphor with the formula (Ca_xEu_y)Si_{12-2x-3y}Al_{2x+3y}O₃N_{16-y} ($x = 0.2-2.2$, $y = 0-0.25$) from the starting powders of α -Si₃N₄, AlN, Ca₃N₂ and Eu₂O₃ by gas-pressure sintering at 1800 °C for 2 h under 10 atm of N₂. The absorption edge shifted to longer wavelength with increasing Eu²⁺ concentration, resulting in changes in color from light yellow to orange. Xie et al. [11] also prepared a yellow Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ phosphor with compositions of Ca_{0.625}Eu_xSi_{10.75-3.0x}Al_{1.25+3.0x}O_{1.0x}N_{16-1.0x} ($x = 0-0.25$) by gas-pressure sintering at 1800°C for 2 h under 0.925 MPa N₂, showing a single intense broadband emission at 583–603 nm. Michalik and Pawlik et al. [12] synthesized a series of phosphor powders about Ca_{m(2-x)}Eu_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n} ($m = 1.6$, $n = 0.8$, x in the range of 0–0.08) in flowing nitrogen in a carbon resistant furnace and reported that the emission peak position shifted toward longer wavelengths with rising Eu²⁺ concentration from 565 nm (0.1 mol % Eu²⁺) to 585 nm (10 mol % Eu²⁺).

The objective of this research is to fabricate transparent and fluorescent Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ yellow phosphor plate. In order to achieve good properties (high transparency, high luminescent properties and so on) of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ bulk ceramics, scattering sources such as pores, grain boundaries and other defects should be removed as much as possible. Therefore, the preparation processing firstly should be optimized. For instance, cyclic high-pressure cold isostatic pressing (CIP) and hot isostatic pressing (HIP) before and after gas pressure sintering (GPS) were applied to improve packing structure of powder compact and achieve higher densification. Another is to use much finer raw powders with more uniform particle size distributions, which are

expected to improve the sinterability of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ ceramics. Ball milling was usually used to mix and grind ceramics powders, while bead milling is a well-known technique to pulverize ceramic powders to the size ranged from nanometer to sub-micron and to disperse nanoparticles using a fine grinding medium (<1 mm), which has been used in TiO₂, ZrO₂, CNT-dispersed Si₃N₄ and Si₃N₄ powders [18–21]. However, there is no research about preparation of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ ceramics using bead-milled raw powders. About bead-milling, we will investigate it systematically in the near future.

In this study, ball-milled raw powders of Si₃N₄, AlN, CaCO₃ and Eu₂O₃ were used to fabricate Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ ceramics with a composition of Eu_{0.1}Ca_{0.9}Si₉Al₃O₁N₁₅ by gas-pressure sintering (GPS) and hot isostatically pressing (HIP). The effects of preparation parameters (such as CIP pressure, the numbers of CIP replication and sintering temperatures) on the phase purity, microstructure, relative densities, optical and luminescent properties of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ were investigated in detail.

2. 実験 (Experimental procedure)

Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ with compositions of Eu_{0.1}Ca_{0.9}Si₉Al₃O₁N₁₅ were synthesized from the starting powders of Si₃N₄ (SN-E10, Ube Co., Ltd., Japan), AlN (H grade, Tokuyama Co., Japan), CaCO₃ (Particle size: 100 nm, Shiraishi Central Laboratories Co., Ltd., Japan) and Eu₂O₃ (Shinetsu Chemical Co., Japan). The composition of Eu_{0.1}Ca_{0.9}Si₉Al₃O₁N₁₅ was selected in this study to investigate because with increasing the contents of Ca ion in the M (Ca and Eu) ions of α -SiAlON from 0 to 0.9, the external quantum efficiency (EQE) of Eu_{1-x}Ca_xSi₉Al₃O₁N₁₅ increased from 14.8% to 38.4% as shown in Table 1. The four kinds of raw powders were ball-milled using Si₃N₄ balls as mixing media (Φ 5 mm; the weighting ratio of balls to powders: 3: 1) at a speed of 110 rpm in a polyethylene bottle with an added dispersant (Celuna E-503, Chukyo Yushi Co., Ltd, Japan) in ethanol for 48 h. In order to make granules, 4 mass% paraffin (melting point: 46–48 °C; Junsei Chemical Co., Japan), 2 mass% dioctyl phthalate (DOP, Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japan) and 3.5 ml/g cyclohexane (S grade, Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japan) were added to these mixed powders as binder and lubricant, respectively. After that, the powder mixture was obtained by sieving using a 250- μ m-mesh nylon sieve.

The sieved powder mixture was then molded into cylindrical pellets at the size of Φ 15 × 2 mm by uniaxial pressing at a pressure of 50 MPa for 30 s. Following, the pellets were isostatically cold pressed at pressure range of 200-1000 MPa for 60 s and then the process was repeated to 1-10 times using an ultra-high pressure CIP machine (Dr. CHEF, Highest pressure: 1000 MPa, Kobe Steel, Ltd., Japan). After binder burnout in air at 833 K for 3 h, the green bodies were fired at 1823-1923 K in 0.9 MPa N₂ atmosphere for 2-4 h using a gas pressure sintering furnace (GPS, Himulti 5000, Fujidenpa Kogyo Co., Japan). The sintered bodies were then hot isostatically pressed at 1873 K (according to the GPS temperature) for 1 h under 100 MPa mixed atmosphere of Ar and N₂.

The density of green bodies and sintered bodies was measured by weight-volume method and Archimedes method, respectively. The

phase present was examined by X-ray diffraction (XRD; θ -2 θ , CuK α ; RINT2000, Rigaku Co., Japan). All the samples were cut and mirror-polished for two sides and the final size was 6.5 mm × 6.5 mm × 0.1 mm in thickness. The images of appearance were photographed at visible light. The internal structures of green compact by CIP and sintered bodies after HIP were observed by infrared microscope (MX63/MX63L microscope system of Olympus and Light source: LA-100 IR, Hayashi-Repic Co., LTD.) The fracture surface of green compact and sintered bodies prepared at different CIP pressures were observed by SEM (JXA 8100, JEOL). The in-line transmittance, total transmittance, and reflection spectra of the prepared samples over the wavelength range from 200 to 800 nm were evaluated by a UV-VIS-NIR spectrophotometer (UV-3100PC, Shimadzu Co., Ltd., Japan). The absorption spectra were calculated by the following Equation 1:

$$\text{Absorption (\%)} = 100\% - \text{total transmittance} - \text{reflection} \quad (1)$$

A fluorescence spectrometer (QE-2000, Otsuka Electronics Co., Ltd., Japan) was used to test the emission and excitation spectra and the quantum efficiency.

3. 結果と考察 (Results and discussion)

Figure 2 shows the effect of CIP pressure (200-1000 MPa) on the XRD patterns of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ sintered by GPS at 1873 K for 4 h and by HIP at 1873 K for 1 h. With increasing the CIP pressure from 200 to 1000 MPa as shown in Fig. 2(a)–(d), no phase transformation and no secondary phase formation were observed and only peaks of α -SiAlON were identified after sintering. These suggested that Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ with compositions of Eu_{0.1}Ca_{0.9}Si₉Al₃O₁N₁₅ were successfully prepared in this study. Xie. et al. [9] prepared Eu²⁺-doped

Table 1 External quantum efficiency (EQE) of Eu_{1-x}Ca_xSi₉Al₃O₁N₁₅ (x = 0–1).

Ca content (x)	0	0.225	0.45	0.9
EQE	14.8%	24.4%	32.9%	38.4%

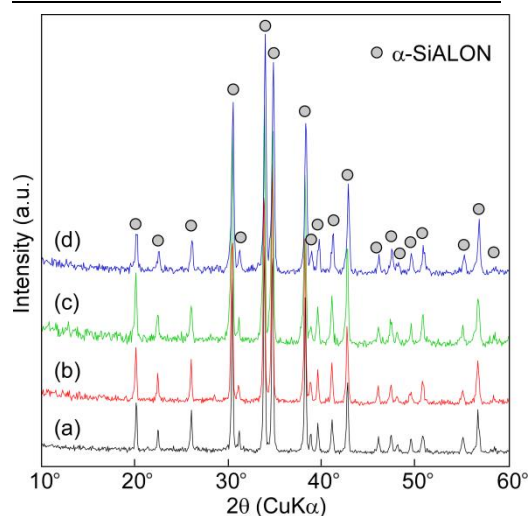


Fig. 2 XRD patterns of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ ceramics sintered at 1873 K by GPS and HIP, where before sintering the green body was prepared at different CIP pressure of 200 MPa (a), 500 MPa (b), 800 MPa (c) and 1000 MPa (d).

Ca- α -SiAlON powder phosphors with the composition of $\text{Ca}_{0.625}\text{Eu}_x\text{Si}_{0.75-3x}\text{Al}_{1.25+3x}\text{O}_n\text{N}_{16-x}$ (Ca- α -SiAlON: Eu, $x = 0-0.25$) and the XRD pattern showed the samples had the single-phase crystal structure of α -SiAlON (see JCPDS card No. 33-0261), which was similar with our results.

Figure 3 shows the effect of CIP pressure on the relative densities of green compacts and sintered bodies of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺. For comparison, the relative densities of sintered bodies at different GPS temperature and holding time were also included. The theoretical density of $\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Si}_9\text{Al}_3\text{O}_{15}\text{N}_{15}$ was 3.2852 g/cm³ calculated by the unit cell parameters from the XRD pattern. With increasing the CIP pressure from 200 to 1000 MPa, the relative density of green compacts prepared by CIP increased from 58% to 68%. Corresponding with this, the relative density of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ after sintering by GPS for 4 h and post-HIP for 1 h at 1873 K increased from 86% to 93% and from 88% to 98%, respectively. With increasing the GPS sintering temperature from 1823 to 1873 K and elongating the holding time from 2 to 4 h, the relative density also increased by 7% and 1%, respectively. This indicated for the density the sintering temperature is more important factor than the holding time. As shown in the insert appearance images of the sintered body after HIP photographed at visible light, the samples in Fig. 3(a) and (b) were yellow but not transparent because the relative density was below 90% even after post-HIP. While, the samples in Fig. 3(c) and (d) with high relative densities above 98% were transparent with yellow color.

Figure 4 depicts the effect of the number of CIP replications at 1000 MPa on the relative densities of green and sintered bodies of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺. The effect of different GPS sintering temperatures of 1873-1923 K on the relative densities was also shown for comparison. Similar to the effect of GPS sintering temperature on the relative density

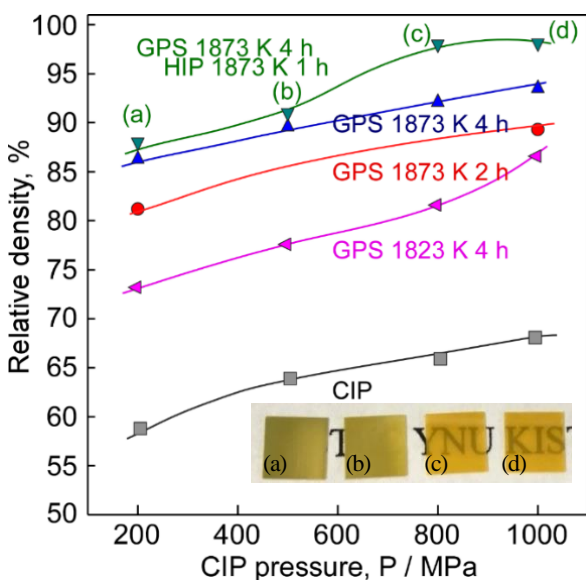


Fig. 3 Relationship between CIP pressure and relative density of compact/ceramics of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺, where the insert photograph is bulk ceramics sintered by GPS and HIP at 1873 K for 4 h and 1 h with different CIP pressure of (a) 200, (b) 500, (c) 800 and (d) 1000 MPa.

in Fig. 3, the higher GPS temperature, the higher relative densities. However, above 1898 K, no change in the relative density was observed with increasing sintering temperature. Compared with the effect of CIP pressure on the relative density in Fig. 3, the number of CIP replications had little influence on the relative density. With increasing the number of CIP replications from 1 to 10, the relative density slightly increased from 65% to 68%, from 91% to 93% after CIP and GPS at 1873 K, respectively. Moreover, the relative density almost kept constant at 98% after HIP at different numbers of CIP replications and at different GPS sintering temperature. As shown in the insert appearance images of the sintered body after HIP, all the samples in Fig. 4(a)-(d) were transparent with yellow color at different numbers of CIP replications of 1-10. Generally, the fully densified samples with transparency and yellow color were successfully prepared at a CIP pressure of 800-1000MPa where the CIP process repeated 1 to 10 times and sintered by GPS at 1873 K for 4 h and then by post-HIP at 1873 K for 1 h. Post-HIP is necessary for increasing the relative densities.

Figure 5 shows the internal structures ((a) and (b)) and fracture surface ((c) and (d)) of the green body of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ prepared by CIP at 200 MPa ((a) and (c)) and 1000 MPa ((b) and (d)) repeated 10 times, respectively. In the internal structure (Fig. 5 (a)) at 200 MPa (58% of relative density), a lot of small black pores were dispersed in the grain or grain boundary. While at 1000 MPa (Fig. 5(b)), the relative density increased up to 68%, and the internal structure showed less pores and more homogeneous as well as the grain size became smaller than the green body of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ at 200 MPa. Corresponding to the internal structures, small pores were clearly observed at the grain boundary of fracture surface and the grain size of green body at 200 MPa was about 1 μm (Fig. 5(c)). While at 1000 MPa (Fig. 5(d)), less pores and smaller grain size (below 0.7 μm) were observed.

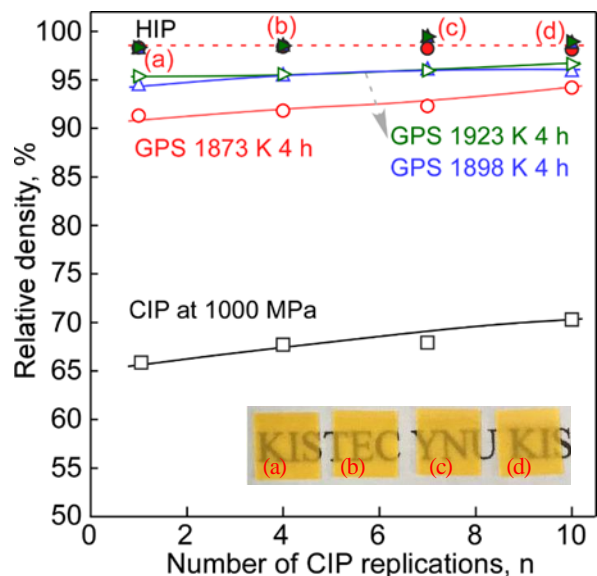


Fig. 4 Relationship between number of CIP replications at pressure of 1000 MPa and relative density of compact/ceramics, where the insert photograph is bulk ceramics sintered by GPS and HIP at 1873 K for 4 h and 1 h with different number of CIP replications of (a) 1, (b) 4, (c) 7 and (d) 10.

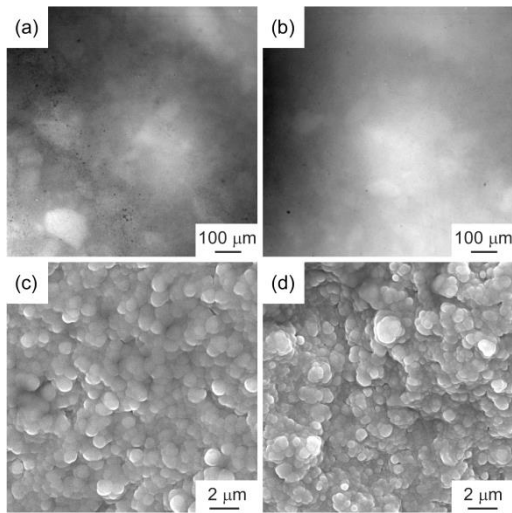


Fig. 5 Internal structures (Fig. 5(a) and (b)) and fracture surface (Fig. 5(c) and (d)) of the green body of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ prepared by CIP at 200 MPa (Fig. 5(a) and (c)) and 1000 MPa (Fig. 5(b) and (d)) repeated 10 times.

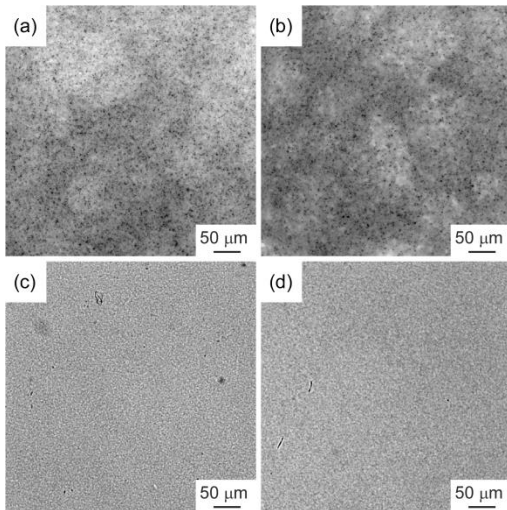


Fig. 6 Internal structures of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ sintered body after HIP at different CIP pressure of 200 (a), 500 (b), 800 (c) and 1000 MPa (d).

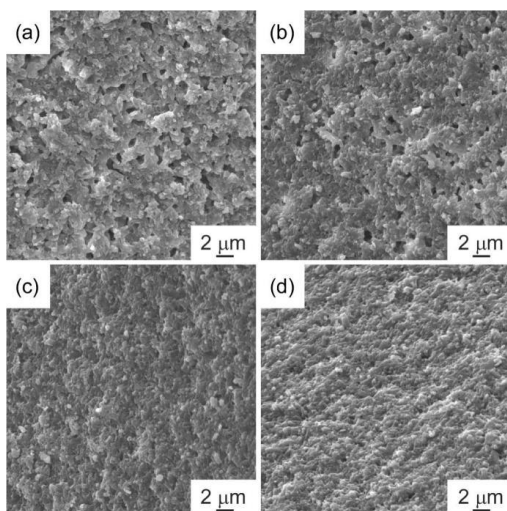


Fig. 7 SEM images of fracture surfaces of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ sintered body after HIP at different CIP pressure of 200 (a), 500 (b), 800 (c) and 1000 MPa (d).

Figure 6 shows the internal structures of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ sintered body after HIP at different CIP pressure of 200 (a), 500 (b), 800 (c) and 1000 MPa (d), respectively. When the CIP pressure was less than 500 MPa as shown in Fig. 6(a) and (b), a lot of small black pores were observed in the internal structures, which are the main reason for the low transparency with relative density below 90% as shown in the insert Fig. 3 (a) and (b). While with increasing the CIP pressure to 800 and 1000 MPa (Fig. 6(c) and (d)), pores were almost not observed, and the sintered body was almost fully densified with high relative density of 98% and was transparent as shown in the insert Fig. 3(c) and (d). With increasing the CIP pressure, the shape of pores changed from circle to line gradually, indicating that the CIP pressure had great influence on the densification of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ sintered bodies.

Figure 7 shows the SEM images of fracture surfaces of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ sintered body after HIP at different CIP pressure of 200 (a), 500 (b), 800 (c) and 1000 MPa (d), respectively. When the CIP pressure was 200 MPa in Fig. 7 (a), lots of pores in size of 2-3 μ m were observed. With increasing the CIP pressure to 500 MPa (Fig. 7 (b)), the number of pores slightly decreased, and the size of pores decreased into 1-2 μ m. With further increasing the CIP pressure to 800 and 1000 MPa (Fig. 7(c) and (d)), the microstructures were more homogeneous where pores were almost not observed, and the grain size dramatically decreased. Moreover, the fracture mode was mainly transgranular.

Figure 8 depicts the in-line transmittance at the wavelength of 200-800 nm of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ sintered body after HIP prepared at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa, respectively. For the samples at CIP pressure of 200 and 500 MPa, the transmittance was close to 0. For other transparent samples, the transmittance almost linearly increased from 2% to 33% with the wavelength increased from 490 nm to 800 nm. If the samples were fully densified, the CIP processing parameters did not have great influence on the in-line transmittance. Considering the measurement error, the effect of CIP processing parameters on the in-line transmittance can be negligible for the fully densified samples.

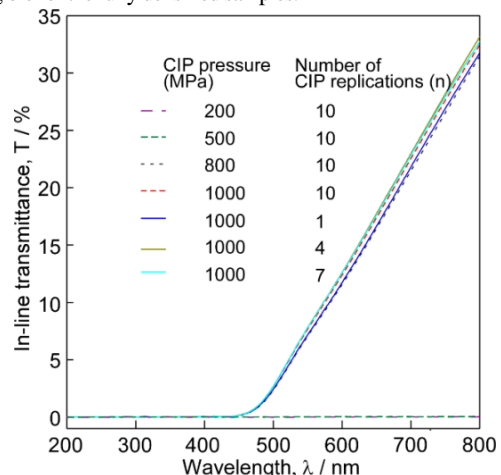


Fig. 8 In-line transmittance at the wavelength of 200-800 nm of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ sintered body after HIP prepared at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa.

Figures. 9-11 depict the total transmittance, reflection spectra and absorption spectra at the wavelength of 200-800 nm of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ sintered body after HIP at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa, respectively. At CIP pressure of 200 and 500 MPa, the sintered body was not fully densified with relative density below 90%, therefore there are lots of pores which are the main scattering sources for low transparency. In Fig. 9, the total transmittance of samples at 200 and 500 MPa was low which increased from 0 to 7% and 12% when the wavelength increased from 500 to 800 nm, respectively. Because of the open pores in the surface, the reflection of samples at 200 and 500 MPa in Fig. 10 was very high and increased from 30% to 58% and from 32% to 61% with increasing the wavelength from 400 nm to 800 nm. Therefore, the absorption of samples at 200 and 500 MPa in Fig. 11 decreased from 60% to 40% and 30% with increasing the wavelength from 400 nm to 800 nm, respectively. Because the relative density at 500 MPa is higher than that at 200 MPa, the total transmittance at 500 MPa is higher than that at 200 MPa. Because the number of open pores at 500 MPa in the surface is more than that at 200 MPa, the reflection at 500 MPa is higher than that at 200 MPa. Then the absorption at 500 MPa is lower than that at 200 MPa. While for the transparent samples, with increasing the CIP pressure from 800 to 1000 MPa and decreasing the number of CIP replications from 10 to 1, because of the slightly increasing of relative density in Fig. 3 and Fig. 4, the total transmittance in Fig. 9 gradually increased, where the highest value increased from 35% to 67% with increasing the wavelength from 500 to 800 nm. In Fig. 10, with increasing the CIP pressure from 800 to 1000 MPa and decreasing the number of CIP replications from 10 to 1, the reflection also increased because of the increasing of the number of open pores in the surface. The reflection increased from 35% to 45% with increasing the wavelength from 350 nm to 590 nm and further decreased to 40% with increasing the wavelength to 800 nm. Then, with increasing the CIP pressure from 800 to 1000 MPa and decreasing the number of CIP replications from 10 to 1 in Fig. 11, the absorption gradually decreased.

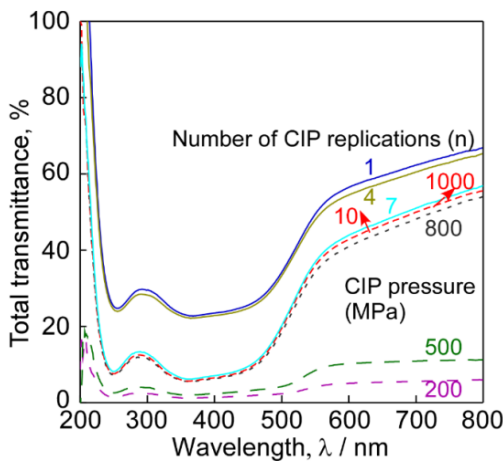


Fig.9 Total transmittance at the wavelength of 200-800 nm of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ after HIP prepared at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa.

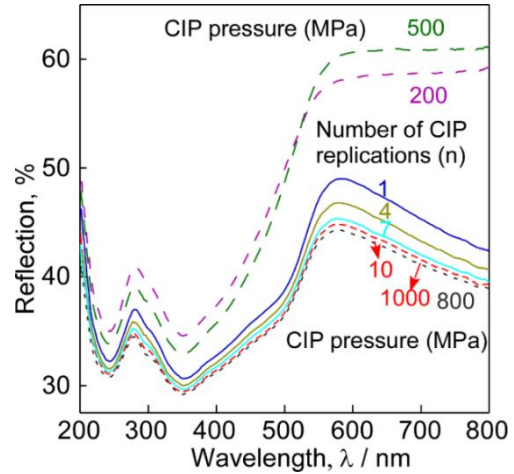


Fig.10 Reflection spectra at the wavelength of 200-800 nm of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ after HIP prepared at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa.

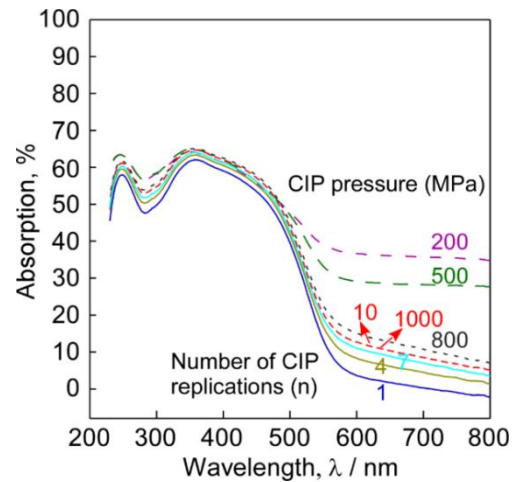


Fig.11 Absorption spectra at the wavelength of 200-800 nm of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ after HIP prepared at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa.

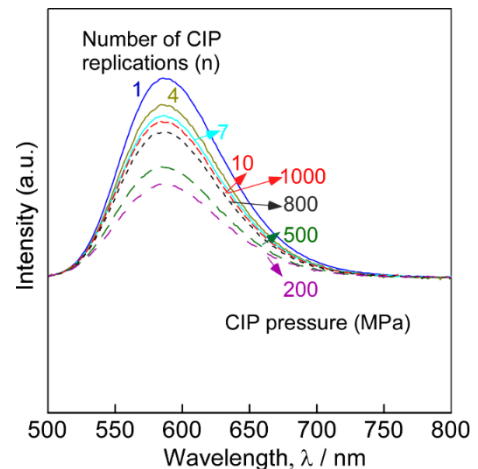


Fig.12 Emission spectra emitted by the blue light at wavelength of 455 nm of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ after HIP at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa.

Table 2 The internal quantum efficiency (IQE) of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ sintered body after HIP.

Samples		Internal quantum efficiency, IQE (%)
CIP pressure (MPa)	Number of CIP replications	
200	10	25.0%
500	10	28.3%
800	10	36.0%
1000	10	41.1%
1000	7	40.3%
1000	4	41.5%
1000	1	47.7%

Figure 12 shows the emission spectra emitted by the blue light at wavelength of 455 nm of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ sintered body after HIP at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa, respectively. The yellow light at wavelength of 585 nm was emitted by the blue light at wavelength of 455 nm. With increasing the CIP pressure from 200 to 1000 MPa and decreasing the number of CIP replications from 10 to 1, the intensity of emission spectra increased, and the peak position kept no change at 585 nm. Table 2 shows the internal quantum efficiency of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ sintered body after HIP. The IQE of transparent samples was above 40% at 455 nm. These indicated that Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ were successfully prepared for yellow phosphors.

4. 結論 (Summary)

A single α -SiAlON phase was identified at the composition of Eu_{0.1}Ca_{0.9}Si₉Al₃O₁₅N₁₅. The relative density of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ green compact was improved up to 68% by applying CIP over 800 MPa repeated 10 times and achieved over 98% after post-HIP sintering. With increasing CIP pressure from 200 MPa to 1000 MPa, the numbers and the size of pores in the microstructure decreased and the shape of pores changed from circle to line gradually. At the same time, the microstructure became more homogeneous with smaller grain size with increasing the CIP pressure. The in-line transmittance of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ was up to 30% in the visible range. For transparent Ca- α -SiAlON: Eu²⁺, with increasing the CIP pressure from 800 to 1000 MPa and decreasing the number of CIP replications from 10 to 1, the total transmittance increased, the reflection also increased, therefore the absorption gradually decreased at the wavelength of 500-800 nm. The yellow light at wavelength of 585 nm was emitted by the blue light at wavelength of 455 nm. With increasing the CIP pressure from 200 to 1000 MPa and decreasing the number of CIP replications from 10 to 1, the intensity of emission spectra increased, and the peak position kept no change at 585 nm. The internal quantum efficiency of transparent Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ was above 40% at 455 nm, which is promising served as yellow phosphor plate in the white LED.

5. 今後の展望 (Research in the future)

In order to obtain better properties, such as higher transparency and higher luminescent properties of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ bulk ceramics, much finer raw powders with more uniform particle size distributions should be used. Ball milling was usually used to mix and grind ceramics powders, while bead milling is a well-known technique to pulverize ceramic powders to the size ranged from nanometer to sub-micron and to disperse nanoparticles using a fine grinding medium (<1 mm). However, there is no research about preparation of Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ ceramics using bead-milled raw powders. Therefore, the bead milled raw powders mixture would be carried out to synthesize Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ ceramics at lower GPS sintering temperature, compared with those using the ball-milled raw powders.

Then, using the N-rich powders (EuN and Ca₃N₂) in a glove box replacing of Eu₂O₃ and CaCO₃ to reduce the oxygen contents in the starting powders would change the color of transparent sample, which is interesting and necessary for the future study.

【参考文献】 References

- [1] S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers*, Springer, Berlin, 1997.
- [2] D. Zhu, C.J. Humphreys, *Solid-State Lighting Based on Light Emitting Diode Technology*, (2016) 87–118, In: M.D. Al-Amri, M. El-Gomati, M.S. Zubairy (eds) *Optics in Our Time*, Springer, Cham.
- [3] J.B. Talbota, J. McKittrick, Review—Electrophoretic Deposition of Phosphors for Solid-State Lighting, *ECS J. Solid State Sc.* 5 (1) (2016) R3107–R3120.
- [4] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, and Y. Fujimoto, Properties of Transparent Ce:YAG Ceramic Phosphors for White LED, *Opt. Mater.* 33(5) (2011) 688–691.
- [5] N. Wei, T. Lu, F. Li, W. Zhang, B. Ma, Z. Lu, J. Qi, Transparent Ce:Y₃Al₅O₁₂ Ceramic Phosphors for White Light-Emitting Diodes, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 061902.
- [6] Q. Yao, P. Hu, P. Sun, M. Liu, R. Dong, K. Chao, Y. Liu, J. Jiang, H. Jiang, YAG: Ce³⁺ Transparent Ceramic Phosphors Brighten the Next-Generation Laser-Driven Lighting, *Adv. Mater.* 32 (19) (2020) 1907888.
- [7] R. Xie, H.T. Hintzen, Optical Properties of (Oxy)Nitride Materials: A Review. *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 665–687.
- [8] R. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F. Xu, Y. Akimune, Preparation and Luminescence Spectra of Calcium-and Rare-Earth (R = Eu, Tb, and Pr)-Codoped α -SiAlON Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 1229–1234.
- [9] K. Sakuma, K. Omichi, N. Kimura, M. Ohashi, D. Tanaka, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, R. Xie, T. Suehiro, Warm-White Light-Emitting Diode with Yellowish Orange SiAlON Ceramic Phosphor, *Opt. Lett.* 29 (2004) 2001–2003.
- [10] R. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, K. Sakuma, Optical Properties of Eu²⁺ in α -SiAlON, *J. Phys. Chem. B* 108 (32) (2004) 12027–12031.

- [11] R. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, M. Mitomo, Eu²⁺-Doped Ca- α -SiAlON : A Yellow Phosphor for White Light-Emitting Diodes, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 5404–5406.
- [12] D. Michalik, T. Pawlik, B. Kukliński, A. Lazarowska, T. Leśniewski, J. Barzowska, S. Mahlik, M. Grinberg, B. Adamczyk, M. Plawecki, M. Sopicka-Lizer, Dopant Concentration Induced Optical Changes in Ca, Eu- α -Sialon, *Crystals* 7 (11) (2017) 342.
- [13] L. Gan, Z. Mao, Y. Wang, F. Xu, Y. Zhu, Q. Huang, X. Liu, Photoluminescence Properties of Ca- α -SiAlON:Ce³⁺ Phosphors as Function of Composition and Microstructure, *Ceram. Int.* 39 (7) (2013) 8319–8326.
- [14] F.L. Riley, Silicon Nitride and Related Materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 245–265.
- [15] T. Chan, C. Lin, R. Liu, R. Xie, N. Hirosaki, B. Cheng, Photoluminescent and Thermal Stable Properties of Tb³⁺-Doped Ca- α -SiAlON under VUV Excitation, *J. Electrochem. Soc.* 156 (7) (2009) J189.
- [16] C. Liu, F. Ye, Y. Zhou, Y. Wang, J. Rao, Effect of Different Rare-Earth on Microstructure and Properties of α -Sialon Ceramics, *J. Mater. Sci. Technol.* 24 (2008) 878–882.
- [17] W. Chen, X. Su, P. Wang, D. Yan, Y. Cheng, K. Watari, Comparison of the Luminescence Properties of Dy³⁺ in α -Sialon and Oxynitride Glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2955–2956.
- [18] M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C.J. Hogan, K. Okuyama, Experimental Investigation of Nanoparticle Dispersion by Beads Milling with Centrifugal Bead Separation, *J. Colloid Interface Sci.* 304 (2006) 535–540.
- [19] G. Suárez, Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, X. Zhu, E. F. Aglietti, Effect of Starting Powders on the Sintering of Nanostructured ZrO₂ Ceramics by Colloidal Processing, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 025004.
- [20] M. Matsuoka, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, Improvement of Strength of Carbon Nanotube-Dispersed Si₃N₄ Ceramics by Bead Milling and Adding Lower-Temperature Sintering Aids, *J. Asian Ceram. Soc.* 2 (2014) 199–203.
- [21] J. Tatami, S. Fukuda, Fabrication of Si₃N₄ Ceramics Using Raw Materials Prepared by Bead Milling, *J. Soc. Powder Technol. Japan* 51 (2014) 430–435.

常温緻密化プロセスによる 窒化物蛍光体粒子分散 MgO バルクセラミックスの作製

高橋 絵美、高橋 拓実、多々見 純一

1. はじめに

高出力半導体照明の需要の高まりに伴い、従来の樹脂に代わる耐熱性と熱伝導性に優れた蛍光部材が望まれている。セラミックスは樹脂と比べて高い熱伝導性を有するため、代替マトリックスとして有望な材料の一つであるが、高熱伝導率の発現のためには高度な緻密化が必要である。他方、可視光透光性を発現するためには、所望の波長の光の散乱を極力低減しなければならず、粒子径の微細化と高度な緻密化の両立という精緻な微構造制御が求められる。このような観点から、本プロジェクトでは SiAlON を基軸とした透明蛍光バルクセラミックスの開発[1-2]を行ってきたものの、一部の蛍光体については高温下での変質や失活が起こるため[3]、1000℃を超える高温焼結を伴う従来のセラミックスプロセスでは解決の難しい課題があった。これらを解決するためには、低温、究極的には室温での緻密化というセラミックス=焼き物という既存概念を打ち破る新しいプロセスの確立が求められる。

セラミックスの低温緻密化は、エネルギー以外の外場エネルギーによって物質移動を促進すれば可能である。水熱ホットプレス法[4]や Cold sintering 法[5]は、化学反応場と応力場の重畳によって数百℃の低温で緻密化を図る手法である。既に、これらの手法については機能性セラミックス材料分野を中心に高温焼結に代わる有望性が多々示されている。他方、蛍光性、可視光透光性、高熱伝導率性という異なる機能を共発現させる観点で、光散乱の抑制と熱伝導パス形成の両立は必須である。すなわち、内在する気孔やき裂といった不均質構造を極力低減し、高緻密化しなければならないが、上述した手法はいずれも高緻密化のために数百℃の加温が必要であり、さらに多量の水が共存するなど、蛍光体が劣化や変質を起こす[6]過酷な環境への暴露を回避できない。加温が必要となる原因は、物質移動を促進するための駆動力が十分でないためである。すなわち、十分に大きな外場エネルギーが導入されれば、常温の高緻密化は実現できるはずである。また、最終的な焼結体の微構造形態の基盤となる成形体中の粒子集合構造を精緻に制御できない点も、不均質構造の生成抑制という観点で不利である。

本研究では、最大 1000 MPa の静水圧加圧 (Cold Isostatic Press: CIP) により①成形プロセスで粒子集合構造の高均質化を図るとともに、②緻密化に必要な十分な微量の液相を導入して粒子との化学反応を同時に促進する、独自の常温緻密化技術の基礎的知見 (原料粉体の正常、成形体の粒子径分布や密度、液相導入量などの相関関係) を得て、基盤

プロセスを確立させるとともに、常温で高密度な蛍光バルクセラミックスを実現することを目的とした。マトリックスとなる物質としては、可視光透過性と優れた熱伝導率を有する MgO を選定した。また、MgO は水に対して僅かに溶解性を示し、水酸化物を形成する、化学ポテンシャルの観点で、MgO と水がそれぞれ単独で存在するよりも Mg(OH)₂ を形成した方が系のモル体積としては小さくなることから、応力場印加により反応が促進され、高密度化に寄与するものと期待できる。

2. 実験と結果

2. 1 実験

2. 1. 1. マトリックスの緻密化

市販の酸化マグネシウム粉体 (DISPERMAG TN-1、タテホ化学工業株式会社製) と酸化マグネシウム顆粒粉体 (PUREMAG FNM-G、タテホ化学工業株式会社製) を原料粉体として用いた。図 1 に各粉体の粒子と顆粒の形態を示す。顆粒の割合が 0-100 wt% となるように秤量し、鉄心入りのナイロンボールとともに容器に入れ、自転・公転ミキサー (あわとり練太郎、株式会社シンキー製) で 2000 rpm、1 min の条件で遊星混合を行った。成形は、CIP 処理前の予備成形と本成形 (予備 CIP 処理) の二段階で行った。予備成形は、混合粉体を φ 15 mm の金型にいれ、一軸加圧 (50 MPa、30 sec) で行った。予備 CIP 処理は、静水圧加圧装置 (Dr.CHEF、株式会社神戸製鋼所製) で 1000 MPa、1 min 保持の条件で行った。緻密化のための水添加 CIP 処理は、MgO の重量に対して 9 wt% の水を成形体に添加し、1000 MPa、60 min の条件で行った。比較のため、水添加なしで CIP 処理を行ったサンプルも作製した。密度は寸法密度測定により算出した。微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM、JSM-6390LV、日本電子株式会社製) 及び、多機

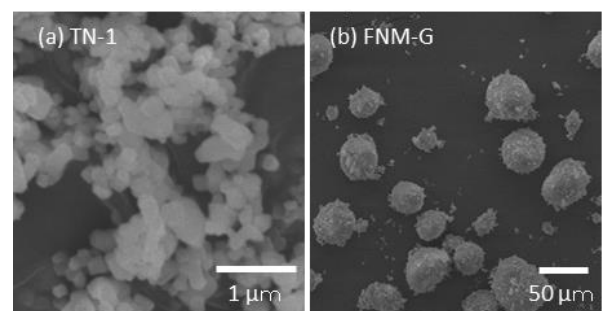


図 1 原料粉の SEM 写真
(a) TN-1 (b) FNM-G (顆粒)

能分析透過電子顕微鏡 (JSM-F200、日本電子株式会社製) で観察した。結晶相の同定は XRD 測定 (Multiflex、株式会社リガク製) により行った。熱伝導率はレーザーフラッシュ法熱定数測定装置 (TC-9000H、アドバンス理工株式会社製) で測定した。

2. 1. 2 蛍光体の添加

決定した顆粒添加率の混合粉に赤色蛍光体 (株式会社サイアロン製、 $\text{Eu}^{2+}:\text{CaAlSi}_3\text{N}_8$ 、以下 CASN) を内掛けで 10 vol% 添加し、乳鉢で混合した。その後、マトリックスと同様に予備成形、予備 CIP 処理、水添加 CIP 処理を行い、CASN 粒子分散 MgO バルクセラミックスを作製した。また、他の蛍光体でも同様に蛍光体分散型 MgO バルクセラミックスの作製が可能かを確かめるため、黄色蛍光体 (株式会社サイアロン製、 $\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 、以下 α サイアロン) 及び緑色蛍光体 (株式会社サイアロン製、 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 、以下 β サイアロン) を内掛けで 10 vol% 添加したサンプルの作製も行った。次に緻密化方法を比較するため、CASN を 10 vol% 添加した予備 CIP 処理体を本プロセス (常温緻密化) と 1300 °C、1 時間大気焼成したサンプルを作製した。また、CASN 粒子を同量添加したエポキシ樹脂マトリックスプレートも作製した。微構造は走査型電子顕微鏡 (JSM-IT200、日本電子株式会社製) で観察し、蛍光特性は、量子効率測定システム (QE-2000、大塚電子株式会社製) で、励起波長 455 nm、反射モードを用いて測定した。

2. 2. 結果と考察

2. 2. 1 マトリックスの緻密化

① 顆粒の添加率の決定と微構造観察
 最適な顆粒量を決定するため、添加量を変えて作製した予備 CIP 処理体と水添加 CIP 処理体の密度を図 2 に示す。予備 CIP 体の密度は、どの混合割合においても $2.37\text{--}2.43\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (相対密度 66-68 %) と高い値であった。また、水添加 CIP 処理後の密度が最も高い割合は顆粒が 30% の時で、その時の密度は $3.01\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (添加した水が全て反応したと仮定して計算した相対密度は 96%) と常温で緻密化させた場合でも極めて高い密度を有していた。比較のため、予備 CIP 体に水を添加しない以外は同じ方法で CIP 処理を行ったサンプルの密度は、予備 CIP 後と変わらず、緻密化していなかった。図 3 に (a) 予備成形体、(b) 予備 CIP 体 および (c) 水添加 CIP 体の破面の SEM 写真を示す。この写真から予備 CIP 後は、予備成形後と比較して個々の粒子が密に詰まっている様子が確認できた。また、水添加 CIP 後には高温焼成された焼結体のように緻密なファセットが観察された。SEM 写真から粒子径を測定した結果、予備成形体の粒子径 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ に対し、緻密化後の粒子径も $0.3\text{ }\mu\text{m}$ と変わらず、高温焼成を行った場合とは異なり、粒成長なく緻密化していた。以上の結果から、本プロセスにおける最適な顆粒添加量を決定し、常温で粒成長することなく高度に緻密化させることに成功した。また、本プロセス

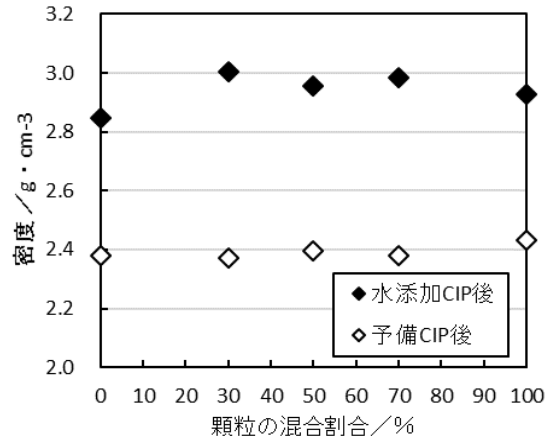


図 2 顆粒の添加率と密度

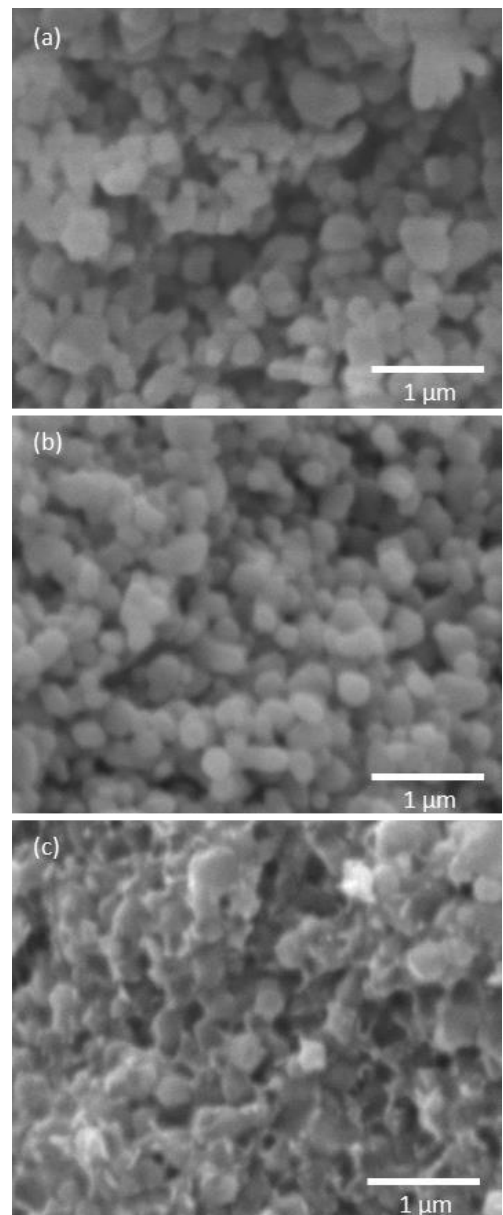


図 3 破面の SEM 写真

(a) 予備成形体 (b) 予備 CIP 体 (c) 水添加 CIP 体

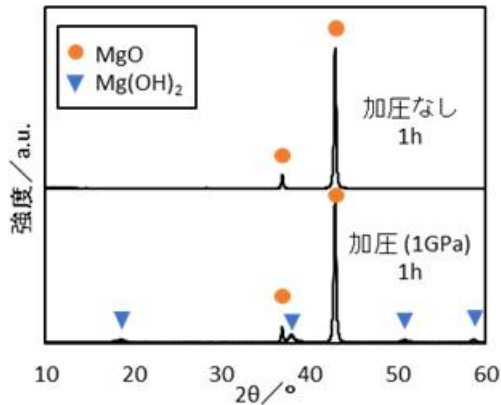


図4 水添加後のサンプルの構成相

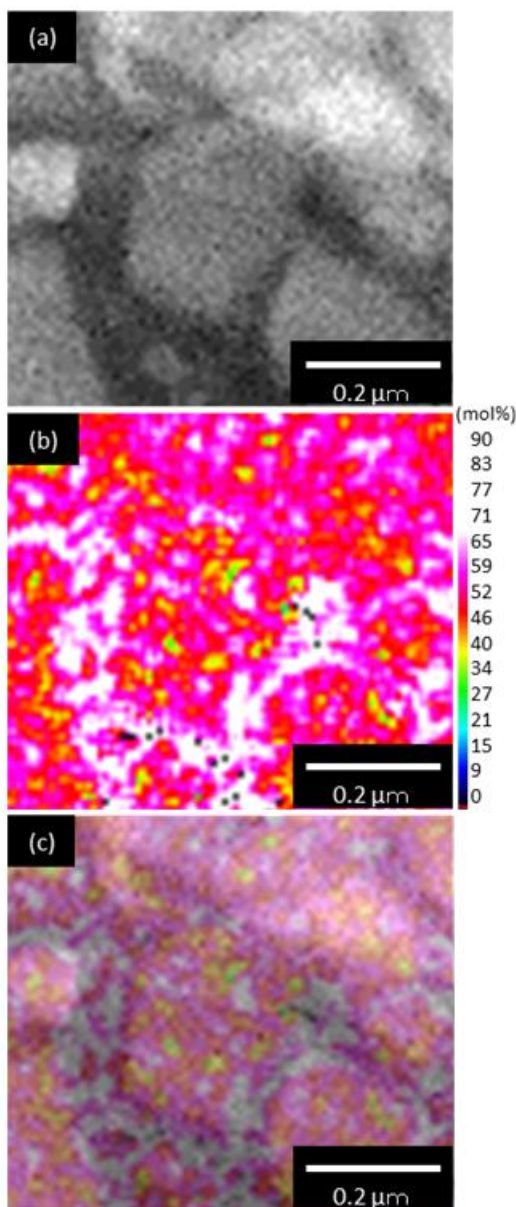


図5 水添加 CIP 体の TEM-EDX 結果
(a) HAADF-STEM 像 (b) 酸素マッピング
(c) (a)と (b)の合成画像

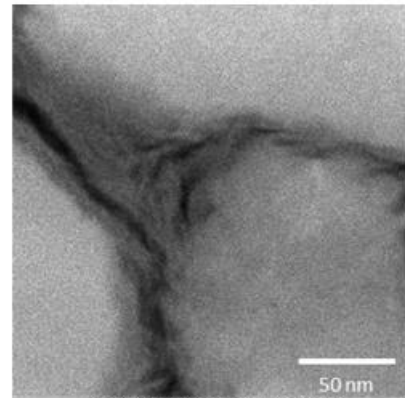





図6 粒界の HAADF-STEM 像

では水の添加が不可欠であり、水を添加しない場合は緻密化しないことが明らかとなった。

② サンプルの構成相の定性評価

水添加 CIP 後の構成相を明らかにするため XRD 測定を行った。図4に水添加 1GPa で CIP したサンプルと水添加後加圧しなかったサンプルの XRD 測定結果を示す。●は MgO を、▼は Mg(OH)₂ のピークをそれぞれ示している。図から、1GPa で加圧したサンプルは原料の MgO と Mg(OH)₂ のピークが確認された。一方、水添加後加圧なしで 1h 経過したサンプルからは Mg(OH)₂ のピークは確認できず、加圧により水和反応が促進したことが明らかになった。続いて、生成した Mg(OH)₂ の存在位置を明らかにするため、TEM-EDX 分析を行った。Mg(OH)₂ が存在している場所は、MgO より酸素が多いため、酸素分布を調べることで Mg(OH)₂ の存在位置を間接的に調べることができる。図5に HAADF-STEM 像(a)と、酸素マッピング分析結果(b)を示す。また、視認性をあげるために両者を重ね合わせた合成画像を(c)に示す。(a)で明るい灰色の部分は MgO の粒子を表しており、粒子と粒子の間の粒界や空隙等は粒子より暗く見えている。また、粒界は通常のセラミックス焼結体より粒界が広いことが分かる。(b)のマッピング画像では、黒から黄緑、黄色、赤、ピンク、白の順に酸素のモル濃度が高い領域を示している。合成画像(c)を見ると、粒界や三重点に顕著に酸素の多い白い部分が分布している。以上の結果から、粒界に Mg(OH)₂ が存在していることが分かった。続いて、粒界に存在する水酸化物の形態を観察するため、粒界部分の観察を行った(図6)。図5の HAADF-STEM 像と同様に、明るい灰色の部分は MgO 粒子を示している。少し色の濃い部分は板状に粒子表面にくっつくように存在している。つまり、生成した Mg(OH)₂ は粒界に板状で存在していることが明らかになった。以上のことから、緻密化プロセスは、外部応力により粒子接触点で MgO の溶解が促進し、粒子間の空隙に Mg²⁺ が移動して Mg(OH)₂ が析出して緻密化すると推測される。

表 1 サンプルの特性

マトリックス	蛍光体添加量 [vol%]	密度 [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	熱伝導率 [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	内部量子効率 [%]	外観 (UV365nm)
MgO	0	3.01	7.8	-	
	10 (CASN)	3.00	6.3	86	
	10 (α サイアロン)	2.97	5.6	73	
	10 (β サイアロン)	2.78	4.0	65	
エポキシ樹脂	0	1.12	0.2	-	

2. 2. 2 蛍光体の添加

常温での緻密化プロセスにより、マトリックスの緻密化が可能であることが明らかとなったので、蛍光体粒子を添加した実験を行った。図 7 に CASN を 10vol% 添加したサンプルの破面の SEM 写真を示す。CASN を添加した場合も、マトリックスは緻密化し (b)、蛍光体粒子を保持することに成功した。その時の密度は $3.00\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であった。表 1 に CASN、 α サイアロン、 β サイアロンをそれぞれ添加したサンプルの密度と熱伝導率、量子効率、および外観を示す。比較として、エポキシ樹脂の特性値も記載した。サンプルに 365nm の UV ライトを照射したところ、蛍光が確認できた (表 1 外観)。このことから、どの蛍光体を添加した場合でも失活させることなく固定化できることが明らかとなった。一方で、大気焼成したサンプルは常温緻密化させたサンプルと比較して明らかに発光がなく、添加した蛍光体は失活していた (図 8)。マトリックスの熱伝導率を比較すると、MgO はエポキシ樹脂の約 40 倍大きかった。また、蛍光体粒子を添加すると、蛍光体の種類によらず密度は少し下がり、それに伴って熱伝導率も低くなることが分かった。続いて、蛍光体に変質して蛍光波長が変わっていないかを確認するために各サンプルの蛍光スペクトル測定を行った。図 9 に結果を示す。それぞれ、赤色が CASN、黄色が α サイアロン、緑が β サイアロンを表し、実線が蛍光体 10vol% を添加したサンプル、点線が蛍光体原料粉のみを表している。この結果から、常温緻密化プロセスで作製したサンプルの蛍光スペクトルは、元の蛍光体原料粉と比較してピークシフトはなく、蛍光体に変質していないことが証明された。

3. 今後の展望

今回開発した蛍光部材は、照明だけでなく商業用の大型ディスプレイやプロジェクターなどへの利用が期待できる。また、セラミックス製造において、最もエネルギー消費の多い「焼成」を必要としない常温プロセスのため、環境へ配慮や製造の低コスト化にも大きく貢献できる。

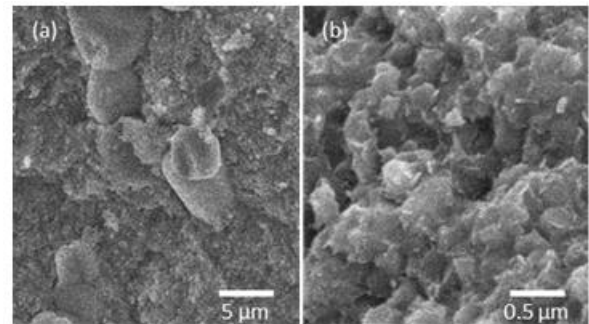


図 7 常温緻密化した蛍光体粒子分散 MgO の破面 (a) 蛍光体粒子とマトリックス (b) マトリックス部拡大



図 8 常温緻密化後 (左) と高温焼成後 (右) の外観 (UV-LED 照射)

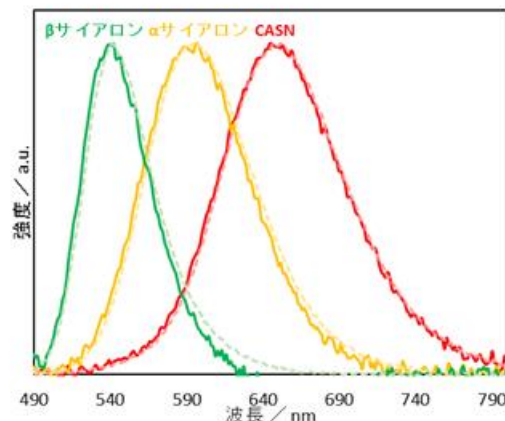


図 9 各蛍光体を添加したサンプルの蛍光波長 (実線: 蛍光体 10vol%, 点線: 蛍光体原料粉)

【参考文献】

- [1] 高橋拓実, 多々見純一, OPTRONICS, 6 (2016).
- [2] 高橋拓実, 多々見純一, 横内正洋, セラミックス, 52 (4), 245-248 (2017).
- [3] M. Oishi, S. Shiomi, T. Yamamoto, T. Ueki, Y. Kai, S.F. Chichibu, A. Takatori, and K. Kojima, J. Appl. Phys. 122, 113104 (2017).
- [4] N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka, and S. Kanahara, J. Mater. Sci. Lett., 5, 355-356 (1986).
- [5] J. Guo, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, E.R. Kupp, G.L. Messing, and C.A. Randall, Angew. Chem. Int. Ed., 55, 11457-11461 (2016).
- [6] J. Fan, L. Zhou, Z. Cui, S. Chen, X. Fan, and G. Zhang, J. Lumin. 219, 116874 (2020).

マイクロカンチレバー曲げ試験による LNKN セラミックスのメソスケール機械的特性評価

小野 悠綺、高橋 拓実、矢矧 東穂、多々見 純一

1. はじめに

圧電材料は振動や応力を電気信号に変換し、逆に電気信号を機械的駆動力へと変換することができる機能性材料である。近年は、スマートフォンやデジタルカメラに代表される電子機器のためめ高性能化の需要増加に伴い、搭載されているアクチュエータ、センサー、プザーなどの圧電デバイスもまた、さらなる高性能化が強く求められている¹⁾。他方、デバイスの核心である圧電セラミックスは、応力とひずみが繰り返し印加され、過酷な高負荷環境での継続的な使用によって疲労が生じて破壊に至る。そのため、圧電特性を左右するセラミックスの微構造を適切に制御し、高性能化とともに高信頼性を達成することは極めて重要である²⁾。セラミックスの破壊の素過程は、微構造を構成する粒子や粒界の破壊である。すなわち、材料の信頼性はこれらの機械的特性に左右されるため、定量的な材料設計を行うために直接評価する必要がある。圧電セラミックスの機械的特性は、マクロスケールにおいてはビッカース試験による評価を行った例があるが、粒子や粒界といった局所領域での特性を直接評価した例は手法がなく、確認できなかった³⁾。

本プロジェクトではこれまで、粒子や粒界のスケールに相当するサブマイクロメートルから数十マイクロメートル（メソスケール）の局所領域の機械的特性を評価する手法として、セラミックスの微構造中に片持ち梁状の微小試験片（マイクロカンチレバー）を作製して破壊試験を行うマイクロカンチレバー試験を開発し、 Si_3N_4 セラミックスや単結晶 Si 、 SiO_2 ガラスなどに適用した結果を報告してきた^{4,7)}。また、圧電セラミックスとして、積層セラミックスコンデンサ中の BaTiO_3 (BT) セラミックスに適用した結果、応力誘起相転移が示唆される特異的な応力-ひずみ曲線を示すことを報告してきた⁸⁾。この報告は、圧電特性、特にひずみ特性が優位な種類の圧電セラミックスの設計において重要な情報である。

本研究においては圧電セラミックスの中でも高いひずみ特性を有する非鉛系の圧電セラミックスである $(\text{Li,Na,K})\text{NbO}_3$ (LNKN) に注目した。LNKN は、室温で単斜晶もしくは正方晶をとる材料であり、圧電材料として普及している $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) に匹敵する非常に高い圧電特性を持つことが知られている⁹⁾。そのため、BT 同様、非鉛圧電デバイスとして応用が期待されている。しかし、LNKN セラミックスの機械的信頼性を確保するための微構造制御の検討は行われてきていない。

本研究では、マイクロカンチレバー試験を LNKN セラミックスに適用し、メソスケールの機械的特性を評価することを目的とした。測定用試料として、特に高い弾性コンプライアンス定数を有する分極軸の[101]が高度に一軸配向した LNKN セラミックス（平均粒子径 $15\mu\text{m}$ ）¹⁰⁾を用いた。

2. 実験結果と考察

2.1 LNKN セラミックスのマイクロカンチレバー試験片

マイクロカンチレバーを作製するために、[101]配向軸に対して垂直な面をクロスセクションポリッシャ（日本電子（株）:IB-19520CCP）で処理して平滑化した。次に、集束イオンビーム加工装置（SII ナノテクノロジー（株）:XVision 200TB）を用いて、幅 $1\mu\text{m}$ 、長さ $12\mu\text{m}$ 、高さ $2\mu\text{m}$ 、断面形状が五角形のマイクロカンチレバーを粒界や気孔、き裂といった欠陥がないと予想される箇所に選択的に作製した（図1）。

このカンチレバーを試験片中に5本作製し、そのうちの4本(1)、(2)、(3)、(4)において破壊に成功した。図2は、SEMで観察したマイクロカンチレバーの(A)試験片作製箇所の俯瞰図と(B)上面、(C)側面、(D)正面の拡大像である。また、(E)にカンチレバーの観察方向を図に示す。いずれの試験片も、外観からは強度に影響する可能性がある大きな欠陥等の存在が認められなかった。

2.2 LNKN セラミックスのメソスケール機械的特性

マイクロカンチレバー試験片の曲げ試験は、トライボインデント（Bruker: TI premier）で行った。荷重点は、試験片の端から $10\mu\text{m}$ 離れた位置とし、破壊に至るまで荷重を連続的に印加した。図3に今回破壊に成功した4本の試験片(1)、(2)、(3)、(4)から得られた荷重-変位曲線と、図4に梁理論を用いて計算した応力-ひずみ曲線を示す。

これらの図から求められた変位と荷重に加えて、曲げ強度、変位が 100nm 程度までの領域から求めたヤング率を表1に示す。また、破面のSEM観察像を図5に示す。

試験片(1)は曲げ強度が 3.84GPa 、ヤング率が 248GPa と非常に高い値を示した。この値は、過去に報告された LNKN の弾性コンプライアンス定数から求められたヤング率 70GPa よりも著しく高い値となった¹⁰⁾。この破面を観察すると、破面に対して垂直な方向に界面が存在してい

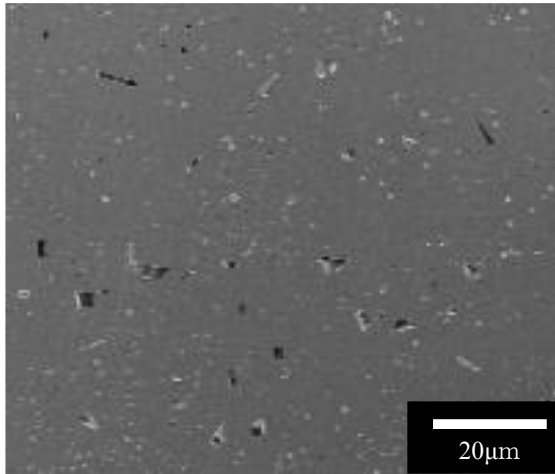


図1 試験片を作製したLNKNセラミックスのCP処理面

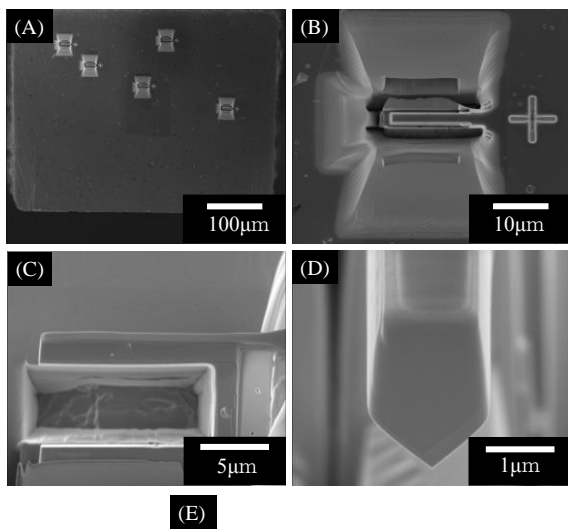


図2 作製したマイクロカンチレバーのSEM観察像
(A) 試験片作製箇所の俯瞰図、(B) 試験片の上面、
(C) 試験片の側面、(D) 試験片の正面、
(E) 試験片の観察方向図

ることがわかる。これは、カンチレバー内部に結晶粒界が引張面と垂直に存在したことが予想される。これにより変形が妨げられた結果、曲げ強度とヤング率が著しく高い値となったと考えられる。加えて、カンチレバーが根本から離れた位置で破壊していることが確認された。これは、破壊箇所においてSEM上で確認できなかった欠陥が存在していたことが考えられる。

試験片(2)、(3)は応力-ひずみ曲線に変曲点が観察されたものの、曲げ強度が1.29GPa(試験片(2))、0.75GPa(試験片(3))と低い強度で破壊されていた。この試験片の破面を観察すると、いずれも3粒子界面らしきえぐれた破面が観察されたため、これらの試験片は結晶粒界の影響で強度が著しく低下したことがわかる。一方で、試験片(2)は破壊後もカンチレバーが完全に分離せず、局所的につながって

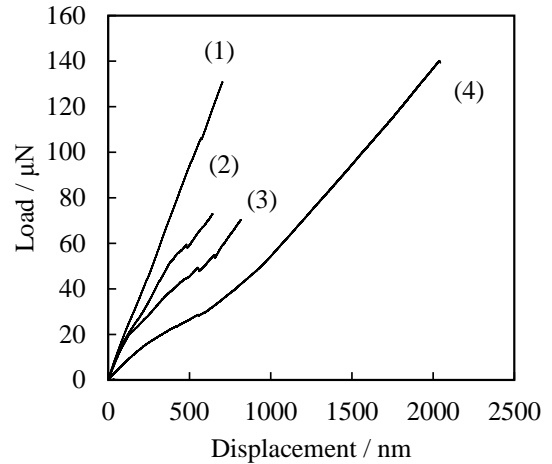


図3 4本の試験片に対するマイクロカンチレバー試験により得られた荷重-変位曲線

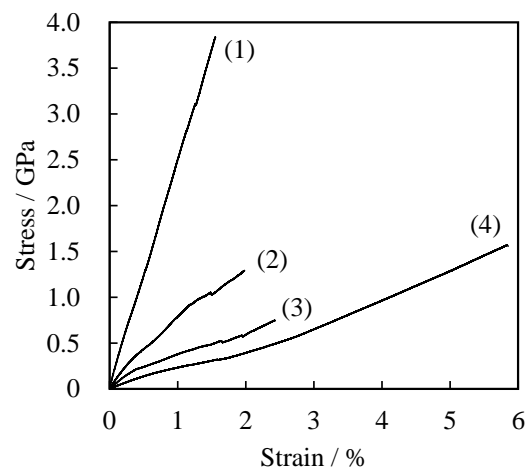


図4 荷重-変位曲線(図3)より計算された応力-ひずみ曲線

表1 カンチレバーの機械的特性

Sample No.	(1)	(2)	(3)	(4)
Displacement	[μm] 0.70	0.64	0.81	2.04
Load	[μN] 131	72.9	70.3	140
Max stress	[GPa] 3.84	1.29	0.75	1.57
Young's modulus	[GPa] 254	86.6	52.0	26.9

いる形状が観察された。これは、結晶粒界と比べて非常に変形しやすい相が存在することを示唆している。ヤング率に関しては、試験片(2)が86.6GPa、試験片(3)が52.0GPaとLNKNの既報のヤング率と近い値となった。

試験片(4)においては、曲げ強度が1.57GPaと試験片(1)を除けば高い値を示した。この試験片の破面を観察すると、カンチレバー破面が垂直に切り立っていることがわかる。この破面形状となった原因として、2粒子界面が試験片内に存在した可能性が考えられる。この試験片のヤング率は26.9GPaと低い値となった。LNKNは室温付近に単斜晶と正方晶相の相転移境界があることが知られており、ヤング率の変化は相転移が影響している可能性が考えられる¹¹⁾。

LNKNに対して機械的応力を印加することにより、応力-ひずみ曲線に変曲点が表れることが示された。これは、

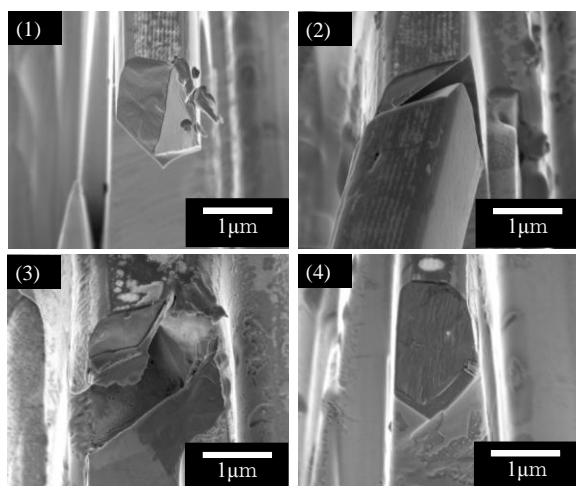


図5 破壊後のカンチレバー破面

応力の印加により材料の硬さが変化していることを示している。このような現象は、応力に誘起されたドメインスイッチングあるいは相変態に起因しているものと考えられる。本試料は、CP処理を行った面と並行に(101)が配向した試料を用いている。このため、引張方向に対しては(101)に直行する結晶軸、すなわち[010]もしくは[011]、[110]、 $[\bar{1}01]$ 、 $[10\bar{1}]$ が配向していることが予想される。LNKNは[101]に高い弾性コンプライアンス定数を有していることから、90°方向のドメインが関与していると予想されるこれらの結晶方位において高いひずみ量を許容できたと考えられる¹⁰⁾。

また、この材料における荷重-変位曲線の線形領域において、ヤング率は既報の値に近い数値であった。このことから、メソスケールでの粒子一個分の機械特性とバルク体の特性が一致するという傾向が改めて示された。一方で、ヤング率が極めて高い値となる試験片も存在しており、その原因としてはカンチレバー内部にあった結晶粒界及び相転移の影響であることが示唆されている。特に相転移については、LNKNは室温付近に単斜晶と正方晶の相転移境界が存在することが知られているため、室温下では局所的に結晶相の異なる箇所が存在する可能性が存在する。そのため、試験箇所の相状態を改めて検討する必要がある¹¹⁾。

過去にBTセラミックスへのマイクロカンチレバーを用いた曲げ試験が行われており、本研究で得られた結果と同じく応力-ひずみ曲線に変曲点が表れたことが報告されている⁸⁾。このことから、他のペロブスカイト構造を有する圧電材料に対しても、応力による非線形な変形挙動が同様に発生しうる可能性が示された。

本研究において、LNKNは最大の許容ひずみ量が5%以上というユニークな機械的特性を持つという結果が得られている。過去に報告されたBTセラミックスの曲げ強度が約4GPa、ひずみ量が3-4%であったことから、LNKNが非常に変形しやすい材料であることが示されている。この結果は、LNKNにおいて電氣的に測定された高いヤング率とは矛盾しない¹⁰⁾。

3. 今後の展望

今回の研究により、LNKNはメソスケールにおいて特異な力学特性を持っていることが示唆された。同時に、同じペロブスカイト構造を持つ材料系においても、応力に対して類似した挙動をする可能性が示されている。このような圧電セラミックス材料における特異な力学特性は、将来的に応力センサーや振動発電デバイスのような過酷な環境下で使用するデバイスを設計する上で重要な情報であると考えられる。

今回の研究を通して得られた知見を活かして、圧電セラミックスにおける材料設計の新たな指針を示すことが期待される。将来的には、結晶方位とひずみ方向の関係について明らかにすることを検討している。応力-ひずみ曲線の挙動が引張面(101)と直行する結晶軸と密接に関係していることが予想されるが、どの軸の寄与が大きいかについては明らかになっていない。加えて、LNKNは異なる結晶相が混在している可能性があり、試験箇所の結晶相を正確に把握することが必要である。よって、結晶相及び結晶方位と機械特性の影響について明らかにすることができれば、圧電セラミックスにおける結晶方位と応力との関係を明らかにするとともに、高特性・高信頼性圧電セラミックスの設計指針を与えることが期待される。この結晶方位及び結晶相を評価するために、EBSD測定を行い、改めて結晶相・結晶方位と応力-ひずみ曲線の関係について評価することを検討している。

【参考文献】

- 1) 今中佳彦, 佐野晴信, 長田実, 土屋哲男, 柿本健一, 森分博紀, セラミックス, 51, 12, 830-835 (2016)
- 2) 多々見純一, セラミックス, 56, 1, 1-6 (2021)
- 3) Y. Chen, C. Miao, S. Xie, L. Xu, Q. Wang, J. Zhu, Z. Guan, J. Am. Ceram. Soc., 1-7 (2016)
- 4) J. Tatami, M. Katayama, M. Ohnishi, T. Yahagi, T. Takahashi, T. Horiuchi, M. Yokouchi, K. Yasuda, D. K. Kim, T. Wakihara, K. Komeya, J. Am. Ceram. Soc, 98, 3, 965-971 (2015)
- 5) S. Fujita, J. Tatami, T. Yahagi, T. Takahashi, M. Iijima, J. Eur. Ceram. Soc., 37, 14, 4351-4356 (2017)
- 6) J. Tatami, M. Katayama, M. Iijima, T. Yahagi, T. Takahashi, NEW GLASS, Vol.30, No.114, 30-33 (2015)
- 7) 高橋拓実, 矢矧東穂, 飯島志行, 多々見純一, KISTEC 研究報告 2019, 95-98 (2019)
- 8) H. Yamaguchi, J. Tatami, M. Iijima, J. Ceram. Soc. Jpn., 127, 6, 335-338 (2019)
- 9) Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, Appl. Phys. Lett., 85, 4121-4123 (2004)
- 10) Y. Ono, T. Harada, H. Shimizu, Y. Doshida, T. Honma, S. Tanaka, J. Ceram. Soc. Jpn., 127, 12, 887-892 (2019)
- 11) K. Hatano, K. Kobayashi, T. Hagiwara, H. Shimizu, Y. Doshida, Y. Mizuno, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 09MD11 (2010)

波長掃引型光コヒーレンストモグラフィーを基軸とする 内部構造の非破壊観察・評価システムの開発

高橋 拓実、多々見 純一

1. はじめに

セラミックスの機能や信頼性を低下させる気孔やき裂といった欠陥は、粉体から焼結体に至るプロセスの過程で生じる粒子集合体や空隙といった不均質構造に由来する。しかし、いつ・どこで・どのように生成するのか？という現象の実態は未だブラックボックスである。不均質構造の的確な制御は、高機能化と高信頼性化の要であるため、ブラックボックス化した不均質構造の生成過程の直接的な解明は、セラミックス分野の今後を左右する喫緊の課題である。しかし、高温や応力場、せん断場などの外場が作用した環境下で起こる、多様な系（粉体、スラリー、成形体、焼結体）での内部構造変化過程の実態を一貫して評価する手法はなかった。これを実現するためには、非破壊＋高速＋3Dで内部構造情報を取得することが求められる。

波長掃引型光コヒーレンストモグラフィー（Swept Source Optical Coherence: SS-OCT）は、医療分野を中心に発達した非侵襲の光干渉断層計である¹⁻³⁾。身近には眼底検査装置として実用されている。生体観察を基盤とすることから、既製品の光源は「生体の窓」と呼ばれる近赤外域のレーザー光を採用しており、内在する屈折率が異なる界面での反射光を検出する。近赤外光は生体に限らず、金属を除く幅広い物質に対して透過性を示すため、本質的には非常に汎用性に長ける観察技術であるが、セラミックスをはじめ、構造中に多くの散乱体を含む不透明材料に対しては積極的に展開されていない。

SS-OCTは、既に産業利用が確立しているX線CTや超音波顕微鏡などの非破壊観察技術にはない様々な特長がある。大きな特長の一つは、観察速度である。SS-OCTの観察速度は、光源の掃引周波数と観察空間の大きさ、空間分解能で決まる。現状、市販装置に搭載されている光源の掃引周波数は20–100 kHzで、これは深さ方向スキャン（A-scan）が毎秒2–10万回行われることになる。A-scanを水平方向に繰り返して断層像を取得するB-scanの速度は、A-scan数と掃引周波数より見積もることができる。例えば、20 kHz光源で水平方向に1 mmの範囲を200分割（B-scan方向の分解能は5 μm/pixel）して観察する場合、B-scanのフレームレートは100 fpsである。すなわち、ビデオレート以上の高速で断層像を取得でき、リアルタイム2D観察が可能である。さらに、奥行き方向のB-scan数を同じ（=1 mm³の観察空間）とすれば、3D情報の取得に要する時間はわずか10 sである。さらにSS-OCTは、光干渉により光源と同じ波長と位相の反射光のみを検出することから、周囲からの迷光を原理的に検出しない。すなわ

ち、高温での輻射も検出しないため、室温から一貫したその場観察が可能である。ハード面では、反射光を捉えるプローブ部が家庭用ビデオカメラのように取り回しが可能（干渉計と接続している光ファイバーの長さの範囲内）であるため、可動性に優れる。また、装置の構成が一般的なパソコンラックに積載できる程度の大きさや重量なので、可搬性もよい。こうした特長から、SS-OCT装置は電気炉や材料試験機などの異種装置との融合性も高く、組み合わせ次第で様々な環境でのオペランド観察が実現できる。

以上の特色から、我々はSS-OCTがセラミックス製造プロセス中で起こる不均質構造の生成過程を解明し、観察情報のフィードバックによる的確なプロセス制御を実現する大きな一助になり得ると考えた。そこで本研究では、SS-OCTを基軸とした内部構造の非破壊観察・評価システムを開発し、製造プロセス中で起こる内部構造変化過程を明らかとすることを目的とした。本稿ではまず、OCTの有用性を検証するための基盤的知見として、焼結体中の球状欠陥と面状欠陥の静的観察と非破壊検査への展開について述べる。次に、動的観察として、スラリー中の内部構造変化過程と、脱脂、焼成中の成形体の内部構造変化過程の観察について述べる。さらに、より高度な情報を取得するための3D構造変化過程の観察として、せん断場印加によるスラリー中の粒子集合構造の変化、一軸加圧下の顆粒粉体層中の空隙形態の変化について述べる。

2. SS-OCT装置の概要

本研究で用いたSS-OCT装置（IVS-2000WR、santec株式会社製）の主な仕様を表1に示す。光軸方向の分解能は光源の中心波長と波長掃引幅、試料の屈折率より決定される。面内方向の分解能は光源の中心波長とレンズの焦点距離と開口数から決定される。表1に示すように、本研究で用いたSS-OCT装置は、いずれもμmオーダーの高分解能である。また、光源の掃引周波数も20 kHzと高速であるため、内部構造のリアルタイム2D観察や高速3D観察が

表1 SS-OCT装置の主な仕様

Center wavelength / nm	1300
Sweep width / nm	170
A-scan rate / kHz	20
Axial resolution (n=1) / μm	4.4
Lateral resolution / μm	9
Scanning range / mm	20×20

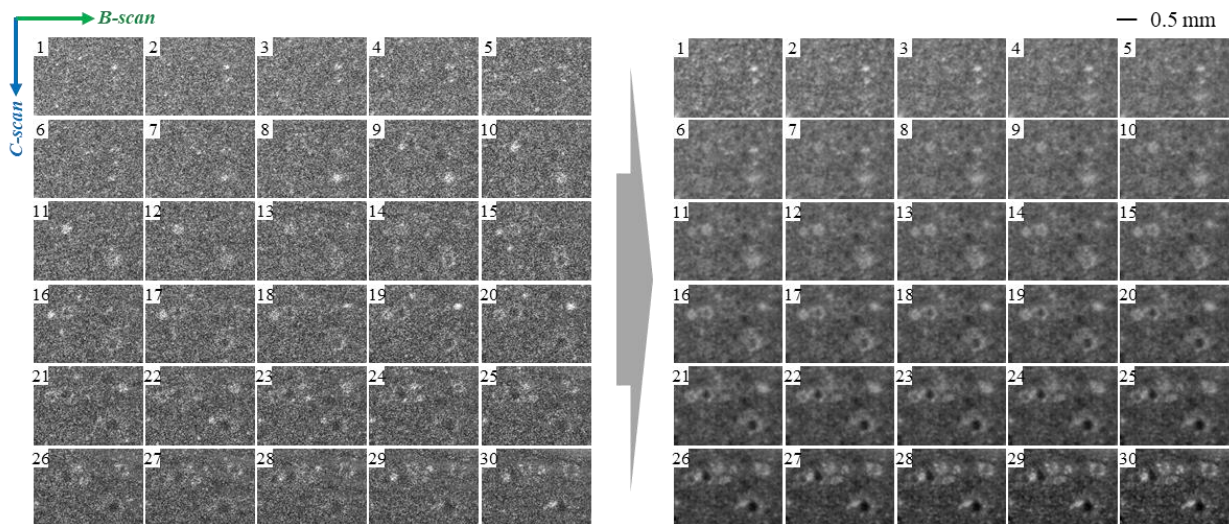


図1 球状カーボン粒子を造孔剤として添加して作製した Al_2O_3 焼結体中で観察された深さ方向(A-scan方向)に連続性をもつ信号を含むOCT原画像(左)と画像処理後のOCT像(右)の比較。輝度の高い領域は屈折率差が大きい界面が存在することを示唆する。

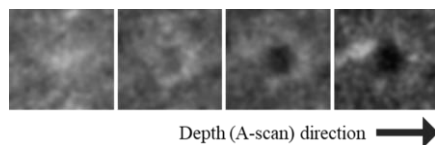


図2 深さ方向に連続する輝点の形態変化の一例。中心部の輝点の集合体が環状に広がるにつれ、内側に輝度の低い領域が出現する。

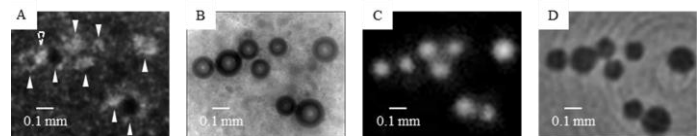


図3 同一の観察領域、同一のスケールで比較した(A)深さ方向に積算した画像処理後のOCT像と(B)透過モードの近赤外線顕微鏡像、(C)超音波顕微鏡像、(D)X線CT像。

可能である。

3. 実験結果

3. 1 静的観察

3. 1. 1 焼結体中の球状欠陥と面状欠陥

図1に、球状カーボン粒子を造孔剤として添加して作製した Al_2O_3 焼結体で観察された深さ方向(A-scan方向)に連続性をもつ信号を含むOCT原画像(左)と画像処理後のOCT像(右)を示す。前述の通り、OCT観察では試料に内在する屈折率が異なる界面での反射光を検出する。原画像中で輝度の高い領域は信号強度が高いことを意味し、屈折率差が大きい界面が存在していることを示唆する。この点に着目すると、多くの内在する光学的に不均質な構造を検出できていることが定性的に理解できる。他方、OCT原画像は画像処理後のOCT像と比べると不鮮明に見える。これは、スペックルパターンと呼ばれる信号光同士の干渉による粒状ノイズであり、観察像に一樣に現れる。ただし、内部構造を直接的に反映した信号ではないため、強度は弱く、画像間に連続性がない(=内部構造が僅かでも変化するとパターンが一変する)という特徴がある。したがって、Image J等の画像処理ソフトウェアによりスペックルパターンを大幅に低減することは可能である。画像処理後のOCT像は、原画像に対して平均化や輝度コントラスト調整を行ったものであるが、信号の視認性は大幅に向上していることが分かる。図2は、画像処理後のOCT像のうち、深さ方向に連続的な形態変化を示す一部の信号を拡大表示した図である。中心部に存在する輝度の高い領域(輝点の集合体)が深さ位置を変えるにつれて環状に広がると

もに、その内側に輝度の低い領域が出現していく様子が見えた。輝度の低い領域は、光学的に不均質な構造が存在しないことを示唆する。 Al_2O_3 焼結体中で想定される光学的に不均質な構造は、粒子と粒子がなす粒界と、粒子と空気がなす気孔やき裂といった欠陥であるが、図2のような形態変化の場合は、粒子と空気からなる強い反射を伴う界面と、界面がなく透過する開いた空洞部をもつ欠陥に起因すると考えられる。そこで、欠陥の形態を明らかにするために、既に技術的に確立した手法である近赤外線顕微鏡の透過モード、超音波顕微鏡、X線CTを用いて、同一の領域を観察した。その結果を図3に示す。近赤外線顕微鏡像では試料背面からの透過光を検出しているため、輝度の低い領域は光が散乱する光学的に不均質な構造である。超音波顕微鏡像は、試料上部から照射した超音波の反射波を検出しているため、周囲と密度が異なる不均質構造を可視化する。X線CT像はX線吸収率差を可視化するため、輝度の低い領域は吸収するような物質が存在しないことを示す。こうした異なる観察像の性状を勘案した結果、OCT像で連続的な形態変化を示した信号(図3中、▼や▲でマーク)は、いずれも球状欠陥(気孔)の界面での反射と内部での透過に起因することが明らかとなった。

図4は、実部材で破壊源となり得る微小欠陥を人工的に導入した Al_2O_3 焼結体中で観察された(A)球状欠陥と(B)面状欠陥のOCT像と、対応する同一断面のX線CT像である。図1-3は、入射方向から観察したOCT像であるのに対して、図4は入射方向に垂直な方向(C-scan方向)から見たOCT像である。図4(A)に示すように、試料の表面から0.74 mm、端部から0.67 mm離れた位置に「こ」の

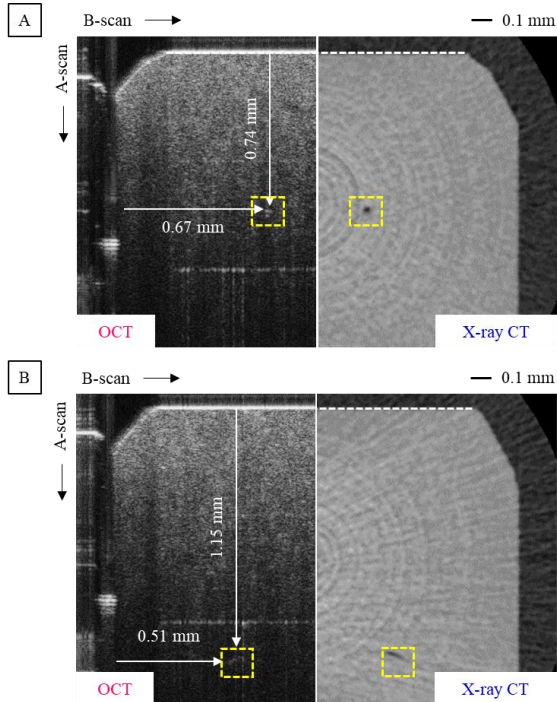


図 4 Al₂O₃ 焼結体に内在する (A) 球状欠陥と (B) 面状欠陥の OCT 像と比較用の同一断面の X 線 CT 像。

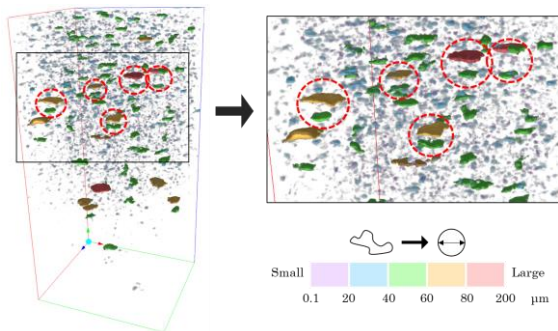


図 5 3D 可視化した Al₂O₃ 焼結体に内在する球状欠陥群。

字型の信号が見られた。奥行方向 (C-scan 方向) への連続性を確認したところ、図 1 に類似した形態変化 (この場合は環状ではなく「こ」の字型) が確認された。これに対して、X 線 CT による観察からは全く同じ空間位置に球状欠陥が存在することが確認された。球状の界面では反射光の強度に分布が生じる。すなわち、入射方向と界面との成す角が 180° に近づくほどプローブに返ってくる反射光強度は低下するため、入射方向と平行な断面では「こ」の字型として検出されたと考えられる。他方、図 4 (B) では、試料の表面から 1.15 mm、端部から 0.51 mm 離れた位置に線状の信号が見られた。そこで同一断面の X 線 CT 像を比較した結果、面状欠陥が存在することが確認された。特筆すべきは、医療用に特化した仕様の SS-OCT 装置による簡便な非破壊観察に関わらず、1 mm を超える内部の欠陥も検出できている点であり、内部構造の散乱状態によっては、かなりの高深達が期待できると考えられる。

図 5 は、球状欠陥を含む Al₂O₃ 焼結体の OCT 原画像に対して、機械学習で自動最適化した画像処理プロセスを適

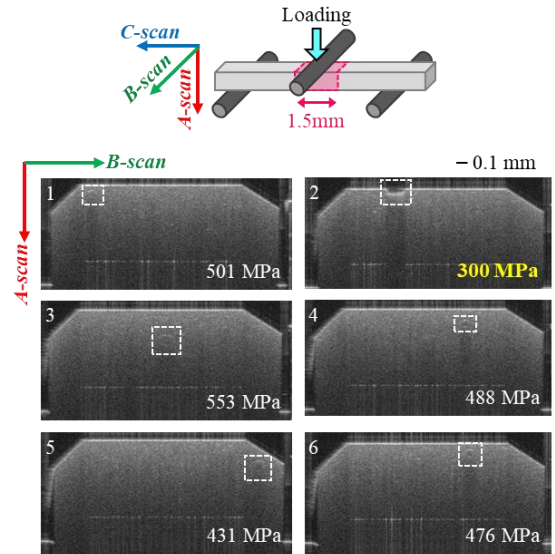


図 6 OCT 観察で検出された Al₂O₃ 試験片の引張面側に内在する粗大欠陥と予測強度。

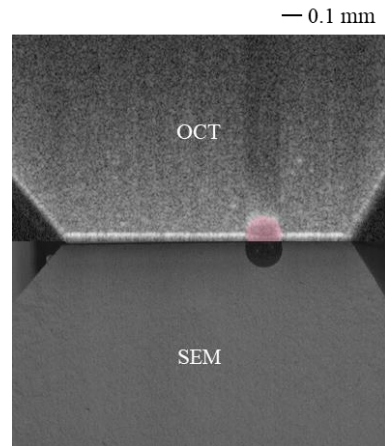


図 7 最低予測強度を示した粗大欠陥の OCT 像と三点曲げ試験後の破面の SEM 像の比較。

用した後に再構築した 3D 像である。3D 像中の構造体の色は、カラーバーの通り同体積の球の直径で近似した大きさと対応している。図 4 で示したように、人工的に導入した球状欠陥に起因する粗大な「こ」の字型の信号はもちろん、これらと同等の信号強度で様々な大きさの光学的不均質構造を多数検出できた。これらは不定形で広く分布して存在していることから、原料粉体の不均質性や製造プロセスに起因して生じた「意図していない光学的不均質構造」に由来する信号と考えられる。

3. 1. 2 非破壊検査への展開

図 5 までの結果から、OCT 像上の信号の形態と実際の不均質構造の形態 (球状欠陥と面状欠陥) との相関関係が明らかとなった。そこで、本知見を非破壊検査へと展開すべく、明確に破壊源となり得る粗大欠陥を人工的に導入した Al₂O₃ 試験片を作製し、荷重印加点に対応する範囲の引張面側を SS-OCT で非破壊観察し、粗大欠陥に起因すると考えられる信号を抽出した。さらに、それらの寸法と形状、

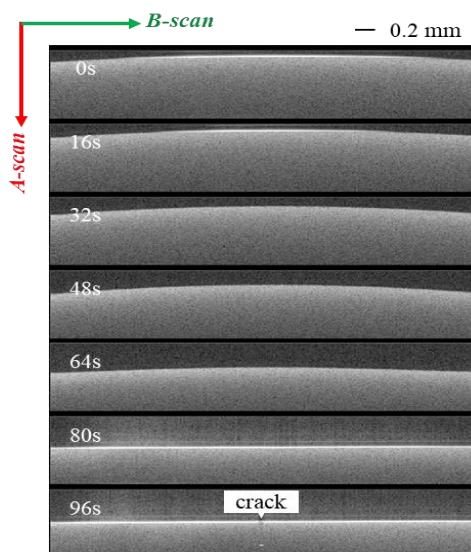


図 8 水系スラリーの乾燥に伴う体積収縮とき裂生成過程
(固体含有率：30 vol%，分散粒子： Al_2O_3 ，分散媒：水，分散剤：ポリカルボン酸を主成分とする市販品)。

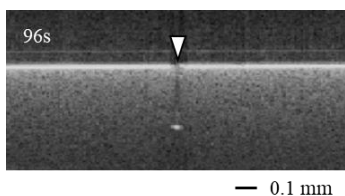


図 9 体積が収縮した後に厚さ方向に進展したき裂を内包する乾燥スラリーの表面近傍の拡大図

SCF 法で求めた破壊靱性から試験片の最低強度を予測した。その結果を図 6 に示す。予測された本試験片の最低強度は 300 MPa だった。そこで、本試験片を三点曲げ試験に供したところ、299 MPa の曲げ強度が得られ、OCT 観察に基づいて予測した最低強度と非常によく一致した。図 7 は、最低予測強度を示した粗大欠陥の OCT 像と三点曲げ試験後の破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像の比較である。図 7 より、OCT 像で観察された欠陥と破壊試験後の試験片の破面で観察された破壊源の寸法と位置が非常によく整合していることがわかる。以上の結果から、OCT 観察がセラミックスの非破壊検査技術として有用であることが明らかとなった。

3. 2 動的観察

3. 2. 1 スラリー中の内部構造変化過程

液体の分散媒に固体の粒子が分散したスラリーは、複雑形状の付与や、電場や磁場といった外場エネルギーを利用した粒子集積構造の制御など、セラミックス製造プロセスの機能向上に欠かせない湿式成形プロセスの要である。スラリー中の粒子集合構造は成形体の内部構造に強く反映されるため、これを直接的に評価できれば、粘度やレオロジー特性など間接的に評価された情報から経験的に制御されてきたスラリー中の粒子の分散・凝集を的確に制御することが可能となる。そこで、まず基本となるスラリーの

乾燥中の内部構造変化過程について、OCT 観察を試みた。

図 8 は、スライドガラス上に滴下した水系スラリーの乾燥中の内部構造変化過程を動的観察した結果である。乾燥は、液面が揺れないように液滴から十分に離れた上方にドライヤーを設置し、温風を流して行った。観察面は液滴とスライドガラスの界面に対して垂直な断面である。まず、乾燥開始から 80 s までの期間では、液面の高さが経時で低下し、やがて曲面だった液滴の表面は平坦化した。本実験ではスラリーの重量変化を測定していないが、この変化はスラリー中から分散媒である水が蒸発により除去されたことに起因しており、恒率乾燥に相当すると考えられる。また、80 s 時点では表面が一層明るく観察された。これは、液滴表面が平坦化したことで、表面反射率が大きくなったためである。さらに乾燥が進行すると、96 s 時点で乾燥体の内部に輝点が現れ、ほぼ同時に輝点から平坦化した表面に暗い縦線が走る様子が観察された。この輝点から表面周辺の拡大図を図 9 に示す。これまでの結果で示してきたように、OCT 像では反射が多数起こる領域はより信号強度が高く、反射が起こらず光が透過する領域は信号強度が低くなり、通常は信号強度の高低と画像の輝度の高低とが対応する。図 9 に示すように、深部にある輝点から表面に至るまで、輝度の低い直線状の信号が観察された。これは、 Al_2O_3 スラリーの乾燥体の表面から内部まで連通したき裂であり、外観の目視でも確認できた。以上の結果から、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。なお、き裂先端の輝度が特に高い理由については、周囲と屈折率が異なる点を想定するに、アルミナの凝集構造や、分散剤 (有機物) が偏析した領域であり、本実験でのき裂発生に大きく関与したと推測される。

3. 2. 2 脱脂中の成形体の外形変化と内部構造変化

脱脂プロセスは、成形プロセスに至る過程で様々な目的で添加した有機物を熱分解で除去し、焼結を阻害するような粒子間の介在物を取り除くための必須工程である。しかし、処理温度は数百 $^{\circ}C$ と低く、また添加した有機物も粉体に対しては数 wt% と相対的には量が少ないことから、顕著な内部構造変化は起こらないだろうと考えられてきた。しかし、とりわけテープ成形やゲルキャストのように、多量の有機物を含む成形体や、熱分解で生じたガスが系外に排出されにくい大型の成形体などでは割れが起こることは経験的に知られていたものの、何が起きているのかという現象の実態の理解までは積極的に検討されていなかった。そこで本研究では、SS-OCT 装置とガスフロー可能な小型電気炉、重量変化のリアルタイム測定のための電子天秤、ガス分析のための FT-IR を組み合わせた新規評価システムを開発し、脱脂中の成形体の内部構造変化のオペランド観察を試みた。

図 10 は、PVB バインダーを 10 wt% 含む成形体の脱脂中の外形変化と内部構造変化過程をオペランド観察し、図 11 に示すように重量変化が特徴的な温度での断面像である。(A) は基準となる室温での OCT 像である。200 $^{\circ}C$ を

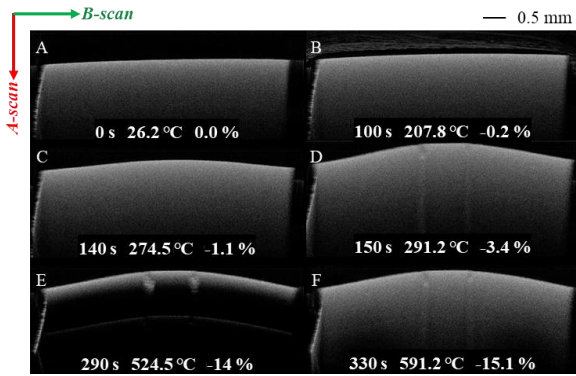


図 10 PVB バインダーを含む成形体の脱脂中の外形変化と内部構造変化のオペランド観察。

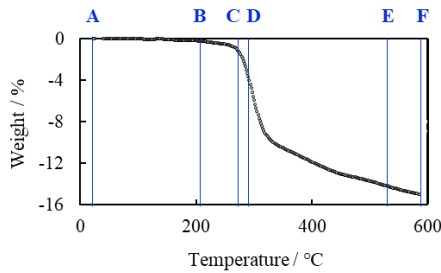


図 11 OCT 観察と同時測定した脱脂中の成形体の重量変化。

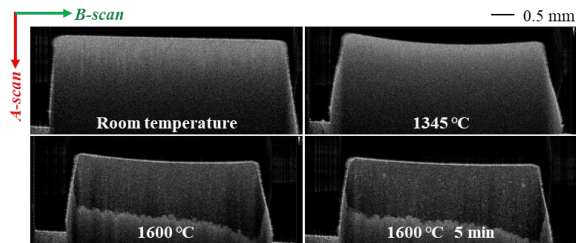


図 12 焼結温度が異なる Al₂O₃ 粉体を積層（単体での焼結温度は上層が 1300 °C、下層が 1600 °C）した成形体の焼結中の外形変化と内部構造変化のオペランド観察。

を超えた (B) の時点では、外形や内部構造の変化が見られないものの、成形体の上部に激しく流動する細かい輝点の集合体が生じた。この時、緩やかな重量減少が始まっていたことから、有機物の揮発でエアロゾルが生じ、成形体の外を流動していたと考えられる。さらに 270 °C を超過した (C) の時点では、急激な重量減少とともに成形体の外形が凸状に膨らみ始め、重量減少が続く (D) 290 °C 時点では表面近傍にき裂が生じるなど、劇的な変化が起こった。このような脱脂過程における膨張、き裂生成の過程のリアルタイム観察は、世界初である。さらに温度が上昇し、(E) 520 °C を超えると、成形体内部の信号強度が急激に低下して黒化したが、(F) 590 °C を超えると内部の信号強度が再び高くなった。これは、有機物の炭化による近赤外光の吸収と、温度上昇により熱分解が進行し、吸収の影響が低減したためと考えられる。重量減少は、600 °C を超えて終了した。なお、詳細は割愛するが、本観察中に生じたガスは FT-IR で同時分析しており、重量減少に対応しながら段階的に PVB の熱分解が進行していくことも明らかにした。以上のように、脱脂過程をオペランド観察してみると、有

機物の熱分解挙動の影響を受けて、非常に顕著な構造変化が起こっていることが実験的に明らかにされた。こうした知見は、これまで本質が見えなかった脱脂過程での製造エラーを根本的に取り除く大きな一助になるものと期待できる。

3. 2. 3 焼成中の成形体の外形変化と内部構造変化

焼結プロセスは、セラミックス=焼き物というイメージがあるように象徴的な主要工程である。焼結現象を解明するために、これまで透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたナノスケールの粒子の焼結の動的観察⁴⁵⁾や、高温環境走査型電子顕微鏡を用いた粒成長と気孔除去のその場観察⁴⁶⁾などが行われてきたが、微構造形成に大きく影響するミクロスケールの焼結現象の実態はブラックボックスのままである。その要因の一つは、高温下での散乱光や輻射の影響を低減し、高熱による損傷から検出器を保護するか、という技術的な巨壁であった。本研究では、SS-OCT 装置と焼成炉を組み合わせた評価システムを開発し、様々な物質や構造の成形体の焼結中の外形変化と内部構造変化の観察に成功するのみならず、外形寸法の変化から高精度な収縮率測定も同時に可能であることを見出してきた。本稿では、その中でもとりわけ興味深い変化が見られた事例について述べる。

図 12 は、焼結温度が異なる Al₂O₃ 粉体を積層（単体での焼結温度は上層が 1300 °C、下層が 1600 °C）した成形体の焼結中の外形変化と内部構造変化をオペランド観察し、特に変化が大きかった温度における断面像である。昇温速度は 100 °C/min とした。室温での断面像を基準とすると、まず 1300 °C を超えて外形が凹状に大きく変形した。これは上層の低温焼結層の緻密化に起因すると考えられる。さらに 1600 °C に到達すると、全体が収縮すると同時に反りが戻った。さらに 5 min 保持すると、反りはほぼ元通りに戻った。これは、下層の高温焼結層の緻密化が起こったためと考えられる。図 12 の結果で特筆すべきは、固相焼結にもかかわらず、大きな変形を繰り返してなお、層間で剥離することもなく全体が緻密化した点である。また、OCT 観察で異方的な焼結収縮に起因する変形挙動のその場観察ができたことは、異種物質の共焼結が不可欠な圧電材料や電池材料といった機能性セラミックス材料の高機能化と高信頼性化に資する定量的な材料設計を図る上で重要な知見が得られるものと期待できる。

3. 3 動的観察と 3D 可視化による 4 次元評価

3. 3. 1 せん断場印加によるスラリー中の粒子集合構造の変化

3.2.1 で述べたように、スラリーはセラミックス産業を支える重要な粉体制御形態の一つである。従来、動的粘弾性測定装置 (レオメーター) で得られるスラリーのレオロジー特性と粒子の分散・凝集状態は密接に関係すると考えられてきたが、せん断場下での粒子集合構造の実態はブラックボックスだった。そのため、同じレオロジー特性のス

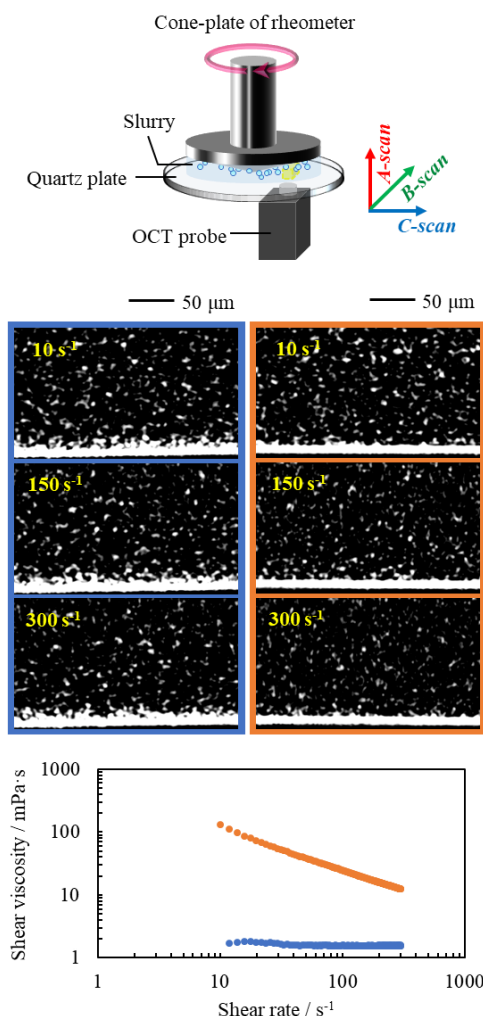


図 13 セン断場下におけるスラリー中の粒子集合構造形態の変化過程と同時に測定したレオロジー特性。

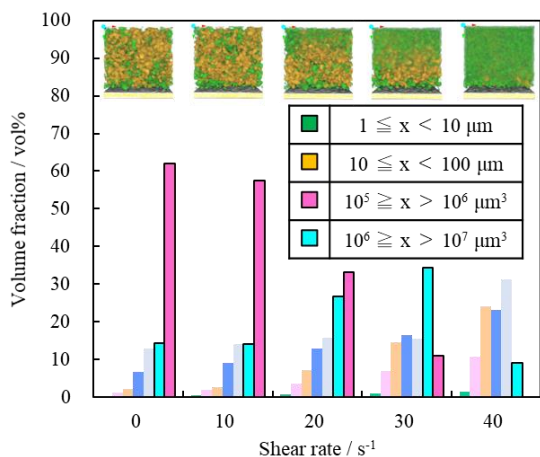


図 14 セン断速度の上昇に伴う大きな粒子集合構造の解砕の様子の定量可視化。

ラリーでも成形体に個体差が生じ、最終製品である焼結体の機能や信頼性が低下するなどの問題が生じていた。そこで本研究では、SS-OCT の時空間的な高分解能を活かしたスラリーの内部構造変化とレオロジー特性の同時測定によるオペランド観察と、特定のせん断速度での 3D 構造情

報の取得による 4 次元評価を行うことで、せん断場下における粒子集合構造変化過程の実態の解明を試みた。評価システムは、SS-OCT 装置とレオメーター（試料室の底板を石英プレートで置換）を融合して構築された。

図 13 に、せん断場下におけるレオロジー特性の異なるスラリー中の粒子集合構造の変化過程を動的観察し、せん断粘度が大きく異なるせん断速度での OCT 像を代表として示した。観察用スラリーは、水系の 10 vol% の Al_2O_3 スラリーであり、pH 調整によりレオロジー特性を制御した。したがって、スラリー中の散乱源は水と粒子の界面と凝集粒子に内在する粒子と空気の界面が考えられる。また、画像処理により粒子と液体の界面での反射に起因する輝度の高い信号を抽出した。OCT 像の下方に見える白線は、レオメーターの石英プレートとスラリーの界面であり、これよりも上がスラリー部である。せん断速度の上昇に対してせん断粘度が変わらないニュートン挙動を示した青色で囲ったスラリーにおいて、せん断速度の上昇に対して輝点の数や大きさの分布に顕著な変化は見られなかった。一方、せん断速度が上がるにつれてせん断粘度が低下する非ニュートン挙動を示した橙色で囲ったスラリーにおいては、せん断速度の上昇とともに輝点の数や大きさに変化が見られた。動画ではこの変化がより顕著に理解できた。こうした OCT 像の差異は、せん断速度の上昇により粒子集合構造が変化していることを示唆する。そこで、低せん断速度域で 3D 観察を行い、抽出した輝点を 3D 構築して粒子集合構造変化の定量評価を行った。その結果を図 14 に示す。不定形の輝点の大きさは同じ体積の球の直径で近似し、さらに $10 \mu\text{m}$ を境に色分けして表示した。図 14 から、3D 可視化によって、 $10 \mu\text{m}$ 以上の球相当径の粒子集合構造（黄色）がせん断場を印加するコーンプレート側からせん断速度の上昇に伴って段階的に減る様子を明らかにすることができた。また、ヒストグラムで示した粒子集合構造の体積分率の変化からも、せん断速度の上昇に伴って大きな粒子集合構造が解砕される様子が定量的に示された。以上のように、OCT 観察を基盤としたスラリーの 4 次元評価は本研究が世界初の試みであるが、多くの結果が従来の粉体プロセス科学で積み重ねられてきた知見とよい一致を示した。その一方で、コーンプレートと石英プレート間に必然的に生じるせん断速度の分布の影響を強く受けた粒子集合構造変化など、既存のスラリー特性の理解と制御に一石を投じる興味深い知見が得られたことは大変有意義であり、湿式成形プロセスの高度化の大きな一助になるものと期待できる。

3. 3. 2 一軸加圧下の顆粒粉体層中の空隙形態の変化の 3D 観察

一軸加圧成形は、セラミックス分野のみならず、食品や医薬品といった錠剤製品の製造にも欠かせない古典的で生産性の良い乾式の成形プロセスである。原料として、金型への充填性がよい顆粒を用いることが一般的である。顆粒は、一次粒子からなる粉体と、バインダーや滑剤といった顆粒特性を左右する有機系添加物とをスラリー化して



図 15 浸液透光法で観察した原料に用いた市販 Al₂O₃ 顆粒の内部構造。

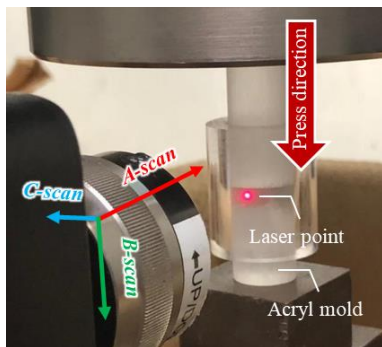


図 16 SS-OCT 装置と材料試験機を融合した評価システム。

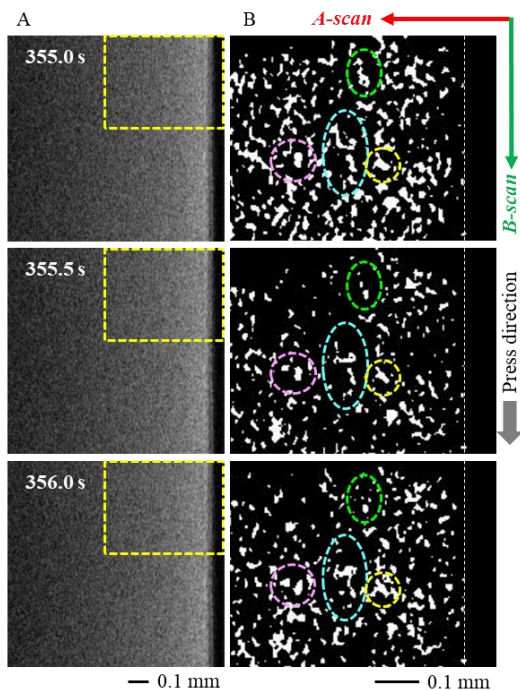


図 17 一軸加圧下の顆粒からなる粉体層中の 2D 断面における空隙形態の連続的な変化。

混合し、種々の方法で造粒して作製するが、その製造過程に応じて顆粒内構造は大きく異なる。また、一軸加圧という異方的な応力場の作用や、金型を使用することによる粉体層中の応力分布に起因して不均質な粒子充填を生じることがよく知られている^{7,8)}。圧縮成形で起こる現象の実

態解明のために、成形圧力と成形体密度の関係の実験的解明によるモデルの妥当性の検証⁹⁾や、一個顆粒の圧縮試験による顆粒特性評価と成形特性の相関解明¹⁰⁾、離散要素法 (Discrete Element Method: DEM) や有限要素法 (Finite Element Method: FEM) によるシミュレーションなどのアプローチが行われてきた¹¹⁻¹³⁾。近年では、DEM を基とする粉体シミュレーションにおいて、単粒子圧縮試験などで顆粒特性を明らかにし、これらの実験結果にフィッティングしたパラメータを用いて圧縮挙動を予測するとともに、X線 CT で可視化されたモデル圧粉体の内部構造と比較してモデルの妥当性を検証した報告もある¹⁴⁾。しかし、応力場下の粉体層中の粒子充填過程を直接的に観察した報告はない。そこで本研究では、一軸加圧中の顆粒からなる粉体層の 2D 断面を動的に観察し、さらに断続的な 3D 情報の取得と画像処理によって粗大な空隙部を抽出し、加圧に伴う空隙形態の変化過程の 3D 可視化と定量評価を行うことを目的とした。評価システムは SS-OCT 装置と材料試験器を融合して構築された。

図 15 は、浸液透光法で観察した原料に用いた市販 Al₂O₃ 顆粒の内部構造である。浸液透光法は、Al₂O₃ と屈折率が近い浸液 (今回はジョードメタン) を含浸させることで顆粒内の散乱を低減し、透過性を向上させることで、内部構造を可視化する手法である。したがって、暗く見える領域は Al₂O₃ 粒子と屈折率差が大きく異なる界面が存在することを意味する。図 15 より、顆粒径は 20–80 μm で、顆粒の中心部に数十 μm 級のへソ状の窪み (中空構造) を有することが分かった。また、顆粒内にも点状、あるいは線状の暗部が存在するが、顆粒を構成する平均の一次粒子径は 0.1 μm であることから、顆粒内空隙はサブミクロン以下と考えられる。したがって、OCT 観察では顆粒径に対応したミクロンスケールの顆粒間空隙や、顆粒内の中空構造に起因した空隙が観察されると考えられる。図 16 はオペランド観察中の評価システムの外観である。近赤外光を吸収する金属の代わりに、アクリル樹脂製の型を使用した。プローブの位置は、粉体層の中心付近が観察領域となるような高さで、型の側面に設定した。したがって、深さ方向 (A-scan 方向) は型の径方向に、B-scan 方向は加圧方向に相当する。

図 17 (A) は 0.5 s 間隔の OCT 原画像、(B) は原画像中で黄色の枠で囲った領域内において、信号強度が近赤外光を透過するアクリル樹脂製の壁内部と同等に低く、粉体層中の空隙に対応すると考えられる領域を画像処理で抽出し、二値化後、白黒反転させた画像である。この 1 秒間の印加圧力は 0.2 MPa である。また、(B) に示した白い破線は、アクリル樹脂製の型と粉体層がなす界面位置であり、カラーの破線円はそれぞれ同じ箇所が存在する空隙をマークしたものである。図 17 より、加圧に伴って空隙形態が連続的かつ複雑に変化していることがわかった。以上から、SS-OCT を基盤とする本評価システムにより、一軸加圧下の粉体層中の空隙形態の変化過程を動的に観察できることが明らかとなった。

図 18 (A) は 3D 観察と同時に測定した荷重-変位曲線

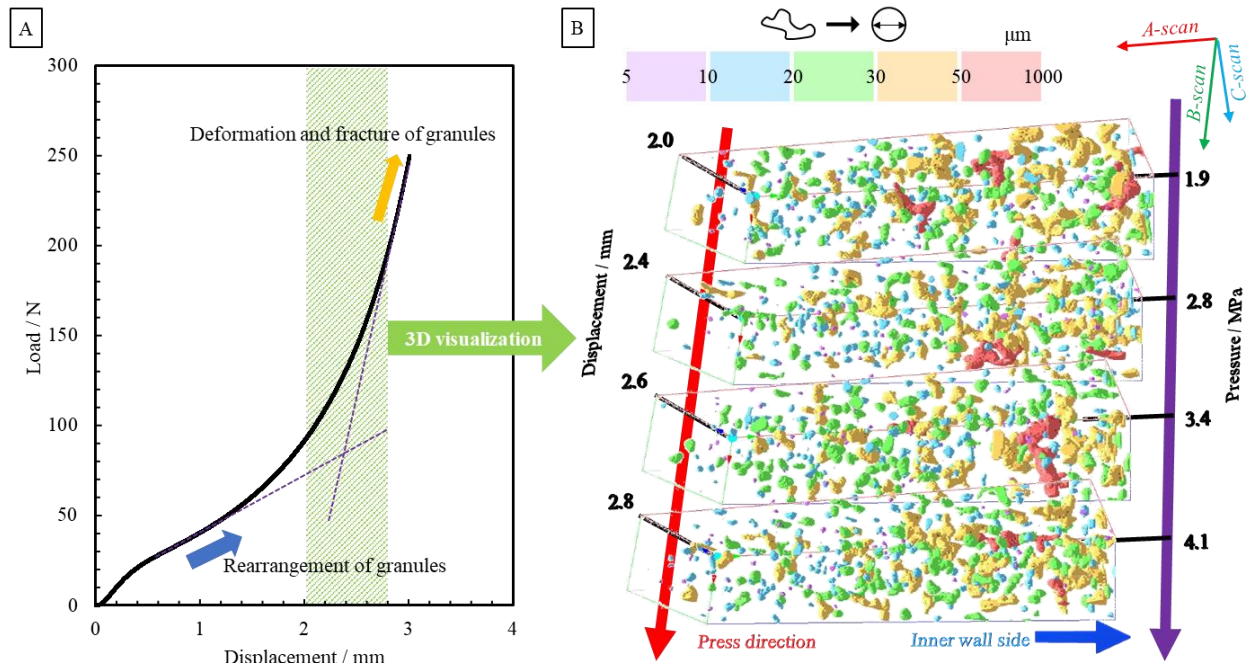


図 18 SS-OCT での 3D 観察と同時に測定した (A) 荷重-変位曲線と (B) 3D 可視化した一軸加圧下の同一空間における空隙形態の変化過程。3D 構造中の色は同一体積の球の直径に相当するカラースケールの大きさに対応。

である。アクリル樹脂製の型を使用するため、一般的な一軸加圧成形の条件よりもかなり低い設定荷重だが、荷重-変位曲線の形状に着目すると、変位が 2 mm を超えたあたりに降伏点を持ち、その前後で荷重が変位の増加とともに直線的かつ、緩やかに、そして急激に増加する領域が認められた。このような挙動は、粉体層中の顆粒の再配列と顆粒の変形・破壊の影響に起因することが報告されている¹⁵⁾ことから、本研究で目的とする情報は十分取得できていると考え、緑色の斜線部で 3D 観察を行い、同一空間における空隙形態の 3D 可視化を行った。その結果を図 18 (B) に示す。なお、定量評価するにあたり、壁効果の影響がない型の内壁面と粉体層の界面から 0.3 mm 離れた位置から 1.1 mm の深さ方向までを構築対象とした。図 18 (B) より、3D 可視化によって、加圧に伴う空隙形態の空間的な変化が顕著に変化している様子が容易に理解できた。さらに本結果より、印加圧力に対する全空隙の体積分率の変化、さらにカラースケールの大きさ毎の体積分率の変化を解析した。その結果、全空隙率は印加圧力が大きくなるにつれて減少し、その内訳としては、30 μm 以上の粗大な空隙は減少し続け、30 μm 未満のより小さい空隙は増減を繰り返すことを定量的に明らかにすることができた。より詳細については別紙に報告¹⁶⁾しているので、そちらを参照いただきたい。

4. 今後の展望

SS-OCT の高い時空間分解能を活かして、セラミックス製造プロセスを支える粉体、スラリー、成形体、焼結体の内部構造、そしてその変化過程を非破壊でリアルタイム 2D 観察や高速 3D 観察が可能であることを明らかにした。応用展開の一つとして、非破壊検査技術として有用であることも明らかにした。事情により割愛したが、より高度な

定量評価として、深さ方向への信号強度の減衰の大きさを表す減衰率の分布を 3D 解析して成形体や焼結体の均質性を評価するなど、本稿で述べた以外にも先進的な成果が多数得られている。また、セラミックス分野での成果を支援技術として展開する他、粉体制御が要素技術となるセラミックス以外の周辺分野にも技術拡張を図るなど、プロジェクト成果の展開も積極的に進められている最中である。これらについては、引き続き学会や論文等で精力的に報告していきたい。

【参考文献】

- 1) D. Huang, E.A. Swanson, C.P. Lin, J.S. Schuman, W.G. Stinson, W. Chang, M.R. Hee, T. Flotte, K. Gregory, C.A. Puliafito, J.G. Fujimoto: *Science*, 254, 1178-1181 (1991).
- 2) M. Haruna, M. Ohmi, *J. Soc. Instrum. Control Engrn.*, 45, 915-921 (2006).
- 3) M. Haruna, *Medical Photonics*, 1, 1-5 (2010).
- 4) J. Rankin, B.W. Sheldon, *Mater. Sci. Eng.*, A204, 48-53 (1995).
- 5) S.B. Simonsen, I Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, J. Sehested, S. Helveg, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 7698-7975 (2010).
- 6) R. Podor, N. Clavier, J. Ravaux, L. Claparede, N. Dacheux, D. Bernache-Assollant, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 353-362 (2012).
- 7) D. Train, C.J. Lewis, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 40, 235 (1962).
- 8) S. Tanaka, Y. Kuwano, K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3717-3719 (2007).
- 9) K. Chino, M. Matsuda, K. Kudo, S. Horiuchi, *J. Jpn. Soc. Powder Metall.*, 29, 195-200 (1982).
- 10) M. Takahashi, S. Suzuki, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 1257-

1261 (1985).

- 11) A. Shimosaka, T. Suzukawa, Y. Shirakawa, J. Hidaka, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 29, 802–810 (2003).
- 12) J. Nordstrom, G. Alberborm, G. Frenning, Int. J. Pharm., 540, 120–131 (2018).
- 13) F. Huang, X. An, Y. Zhang, A. B. Yu, Powder Technol., 314, 39–48 (2017).
- 14) S. Ishihara, K. Kushimoto, J. Kano, M. Naito, J. Soc. Powder Technol., Japan, 55, 492-498 (2018).
- 15) N. Miyata, Y. Ishida, T. Shiogai, Y. Matsuo, J. Ceram. Soc. Jpn., 103, 1275-1281 (1995).
- 16) T. Takahashi, J. Tatami, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., 67, 615-620 (2020).

業 績

【原著論文】

1. 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)
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 Al₂O₃ 焼結体の内部構造観察、セラミックス (CERAMICS JAPAN)、55 (2), 103-107 (2020)
3. 山口拓志、多々見純一、矢矧束穂、中野裕美、飯島志行、高近藤敏之
Dislocation-controlled microscopic mechanical phenomena in single crystal silicon under bending stress at room temperature, Journal of Materials Science, 55 (17), 7359-7372 (2020)
4. 多々見純一、井本有美、矢矧束穂、高橋拓実、飯島志行
Relationship between bending strength of bulk porous silicon carbide ceramics and grain boundary strength measured using microcantilever beam specimens, Journal of the European Ceramic Society, 40, 2634-2641 (2020).
5. 高橋拓実
Control of the Particle-Assembled Structure and a Novel Evaluation Technique for High-Performance Ceramics, Journal of the Ceramic Society of Japan, 128, 10, 738-746 (2020)
6. 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 Al₂O₃ 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, 615-620 (2020)
7. 高橋絵美、高橋拓実、多々見純一
Room-temperature densification of MgO bulk ceramics with dispersed nitride phosphor particles, Ceramics International, 47, 4, 5013-5018 (2021)
8. 多々見純一
マイクロカンチレバー曲げ試験によるセラミックスのメソ領域力学特性評価、CERAMICS JAPAN, 56, 1, 3-6 (2021)
9. 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セラミックス内部構造の非破壊評価技術、CERAMICS JAPAN, 56, 1, 7-10 (2021)

【書籍】

1. 多々見純一
蛍光体粒子分散用セラミックスの常温緻密化に成功、Yano E plus, 154,100-111(2021)

【口頭発表】

1. 高橋絵美、多々見純一、高橋拓実
MgO バルクセラミックスの常温緻密化と窒化物蛍光体粒子の固定化、第 33 回秋季シンポジウム、2020 年 9 月、オンライン開催
2. 高橋拓実、多々見純一
1.7 μ m の長波長光コヒーレンストモグラフィによる Al₂O₃ 成形体、焼結体の内部構造観察、第 33 回秋季シンポジウム、2020 年 9 月 オンライン開催
3. 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によって作製した多層グラフェン被覆ガラス短繊維の磁化率異方性、第 33 回秋季シンポジウム、2020 年 9 月 オンライン開催
4. 多々見純一、山口拓志、矢矧束穂、中野裕美、飯島志行、高橋拓実、近藤敏行
マイクロカンチレバー試験片を用いて微粒子スケールで測定した単結晶シリコンの強度と変形、第 33 回秋季シンポジウム、2020 年 9 月 オンライン開催
5. 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、第 33 回秋季シンポジウム、2020 年 9 月 オンライン開催
6. 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、第 33 回秋季シンポジウム、2020 年 9 月 オンライン開催
7. 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た水中でのシリカガラスの曲げ強度、第 33 回秋季シンポジウム、2020 年 9 月 オンライン開催
8. 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、第 33 回秋季シンポジウム、2020 年 9 月 オンライン開催

9. 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 成形体のマスターシ
ンタリングカーブ、第 33 回秋季シンポジウム、2020
年 9 月 オンライン開催
10. 高橋拓実
光コヒーレンストモグラフィーを用いた非金属材料
の非破壊評価、ETS-2 委員会、2020 年 9 月 オン
ライン開催
11. 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、2021 年 1 月 オンライン開催
12. 多々見純一
マイクロカンチレバー曲げ試験によるセラミック
スのメソスケール力学特性評価、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、2021 年 1 月 オンライン開催
13. 多々見純一、山口拓志、飯島志行、高橋拓実
Strength measurement of BaTiO₃ single crystal using
microcantilever beam specimens, ICACC2021, 2021 年
2 月 オンライン開催
14. 多々見純一、田島充稀、飯島志行、高橋拓実、
Visualization of density distribution of alumina
ceramics during sintering estimated by optical
coherence tomography, ICACC2021, 2021 年 2 月 オン
ライン開催
15. 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ーによる
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、2021
年 3 月 オンライン開催
16. 小野悠綺、高橋拓実、多々見純一、田中諭、土信田
豊
マイクロカンチレバー法による[101]配向 LNKN セ
ラミックスのメソスケール力学特性評価、日本セラ
ミックス協会 2021 年年会、2021 年 3 月 オンライ
ン開催
17. 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、2021 年 3 月 オンライン開催

18. 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、2021 年 3 月 オンライン開催
19. 多々見純一、山口拓志、飯島志行、高橋拓実
マイクロカンチレバー試験片を用いた曲げ試験に
よる 単結晶 BaTiO₃ のメソスケール力学特性評価、
日本セラミックス協会 2021 年年会、2021 年 3 月 オ
ンライン開催

【表彰】

1. 2020 年度米国セラミックス学会 Society Fellow
多々見純一
2020 年 6 月

【特許】

国外特許出願 2 件