

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360326

研究課題名（和文） セキュア材料を目指すセラミックス構造設計

研究課題名（英文） Materials Design of Ceramics Towards Secure Materials

研究代表者

若井 史博 (WAKAI FUMIHIRO)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授

研究者番号：30293062

研究成果の概要（和文）：

焼結プロセス中のナノ・ミクロスケールでの粒子間相互作用の力と、マクロスケールでの収縮の熱力学的駆動力をもとに、内部欠陥のないセキュアなセラミックスを製造するための焼結プロセスについて検討し、2相複合材料の焼結の微視的モデル、粒成長と粗大化における粒界と表面の相互作用、非等方的に充填された粒子の焼結における異方的焼結応力、配向構造をもつ粉末成形体の焼結における異方的粘性係数と収縮速度、拘束焼結と共焼結に及ぼす粒界すべりの影響を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

The macroscopic shrinkage in sintering process was analyzed from the knowledge of microstructure, in order to develop “secure materials” that have uniform microstructure without defects. We investigated the microscopic model of sintering of two-phase composite, the interaction of grain boundary and surface in coarsening and grain growth during sintering, anisotropic sintering stress, anisotropic shrinkage and viscosity, and the effect of grain boundary sliding on constrained sintering and co-sintering.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：粉末冶金、焼結、緻密化、異方性

## 1. 研究開始当初の背景

セラミックスは硬い、化学的に安定、高温で使用できる、という特長がある。一方、本質的に脆く、強度はマイクロ欠陥に支配される。安全・安心なシステムの実現に向けた材料レベルからのアプローチとして、セラミックスの脆性の克服とセラミック部材の信頼性の

確保は、挑戦すべき大きな課題であり続けている。セラミックス部材を高効率に製造する技術である焼結は高温での熱処理により粉体をバルク体に変換するプロセスであるが、製造過程で現れる複雑な現象のため、再現性や均一性に多くの問題がある。本研究「セキュア材料を目指すセラミックス構造

設計」では、内部欠陥のない「セキュア」な部材の実現へのアプローチとして、焼結プロセス中のナノ・ミクロスケールでの粒子間相互作用の力と、マクロスケールでの収縮の熱力学的駆動力をもとに、微細組織のダイナミック構造デザインの可能性を追求した。

ミクロスケールでの収縮は粒子間距離の減少として表現され、それを駆動する力が「焼結力」である。我々は、これがアモルファスの粘性焼結、緻密化機構と非緻密化機構による多結晶材料の焼結に共通の力学原理であることを示した。(Acta Mater 2003) この2粒子間相互作用は、多粒子間相互作用に拡張でき、例えば、粒子再配列によって新しく形成された粒界に作用する焼結力が微視的な異方的収縮をもたらすことがわかってきた。(Acta Mater 2006) 一方、緻密化、つまり、焼結体の巨視的な収縮は体積の減少として表現され、その熱力学的駆動力が「焼結応力」である。これは理論的には、粒子と気孔の複雑な微構造をもとに、エネルギー、曲率、力の平衡にもとづいて厳密に計算することができる。(Acta Mater 2004) 粒子の局所的な初期配置に応じて、焼結中に形成される様々な形の閉気孔に対する焼結力が決定でき (Acta Mater 2006)、これは閉気孔消失の予測、あるいは、残留気孔をつくらない初期粒子配置の構造設計に応用できる。しかし、このような理論的な新展開はまだ始まったばかりで、膨大な数の粒子が関わる焼結現象の理解と制御には、実験的な検証も含めて不明な点が多かった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、このような焼結のミクロ力学原理を解き明かし、また、マクロスケールでの実験的検証を通じて、ミクロとマクロの橋渡しを行なって応用の可能性を追求することであり、

- (1) ミクロ力学原理の2相材料、複合材料の焼結への展開
- (2) 粒成長と粗大化における粒界と表面の相互作用
- (3) 微構造にもとづく異方的な焼結応力テンソル・粘性係数テンソルの理論的予測
- (4) 巨視的粘性係数実験による検証である。

異方的な収縮は、ひずみ速度テンソルで表現され、これは焼結応力テンソルと巨視的粘性テンソルの関数である。本研究における最大の課題は、配向組織材料の焼結応力テンソルと巨視的粘性テンソルを理論的、実験的に決定し、それらを通じて、異方的収縮の予測と制御、ひいては、部材の寸法精度と信頼性の向上を目指すことである。

## 3. 研究の方法

上記の研究目的を達成するため、具体的に以下の方法で、研究した。

(1) では、これまで単相材料に対して構築されてきた、焼結の力学原理を2相材料、複合材料へ展開した。焼結において、表面エネルギーが互いに異なる2つの粒子が結合するとき、表面エネルギーの低い相の粒子が高い相の粒子を覆って広がる現象を、「濡れ」という視点から明らかにすることを目指した。

(2) では焼結中の粒子体積変化を、粒界運動による粒成長と、原子拡散がひきおこす表面運動による粗大化に区別し、粒界運動と表面運動の相互作用という視点から解析する。粒成長・粗大化に及ぼす表面運動の移動度と粒界運動の移動度の相対的な大きさの比の影響を調べた。

(3) では細長い粒子や閉気孔が配向している場合の異方的な焼結応力テンソルを、ミクロスケールの焼結力にもとづいて求める手法を開発した。このとき焼結体の異方的な収縮はひずみ速度テンソルとして表され、それは焼結応力テンソル、巨視的粘性係数テンソルの関数となる。この手法の開発は、初期構造にもとづき、異方的な収縮を予測するためのステップとなる。

(4) では焼結体の巨視的粘性係数の実験的測定と、ミクロスケールの構造と動力学による理論的予想とを比較した。

## 4. 研究成果

(1) 「濡れ」の視点から見た2相複合材料の焼結の微視的モデル

2相複合材料の焼結では、異なる表面エネルギーをもつ結晶粒の間に界面が形成される。この現象は「濡れ」と見なすことができ、粒子間のネック成長、つまり界面の拡大は表面3重線=接触線の運動として記述できる。本研究では、焼結の「濡れ状態図」を提案するとともに、接触線の移動度が有限であるため、接触線速度に応じて焼結中の動的な2面角や接触角が平衡値からずれることを示した。

焼結における微構造変化は、一般には、表面運動、粒界運動、粒子の剛体運動の組み合わせにより起こる。現実の焼結ではさまざまな拡散機構が同時に関与する。本研究では、複雑さを避けるため、微構造形成が表面運動によって記述できるとして、理想化した焼結プロセスモデルを解析した。シミュレーションはSurface Evolverプログラムを用いた。

図1に示すように表面エネルギーが $\gamma_a$ 、

$\gamma_\beta$ である $\alpha$ 相と $\beta$ 相の2粒子焼結を考える。

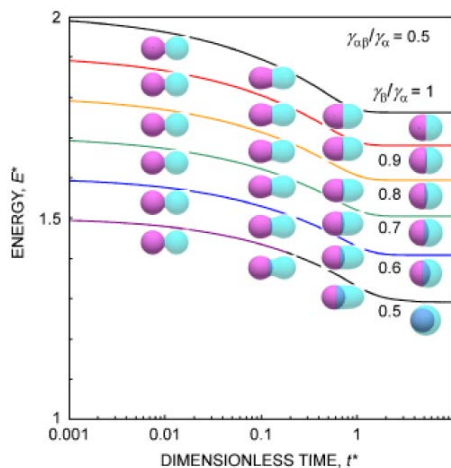


図1 2相粒子焼結における全エネルギーの変化

界面エネルギーを $\gamma_{\alpha\beta}$ とする。系の状態には3つの相がある。1) 分離状態、2) 結合状態(部分濡れ)、3) 被覆状態(完全濡れ)である。2相系の平衡状態は接触角に応じて $\gamma_{\alpha\beta}/\gamma_\alpha - \gamma_\beta/\gamma_\alpha$ 位相空間における「濡れ」状態図により整理できた。 $\gamma_\alpha = \gamma_\beta$ では界面は平坦であるが、 $\gamma_\beta/\gamma_\alpha < 1$ では湾曲した。

接触線の速度が作用する力と移動度に比例するとき、移動度が無限大であれば動的接触角は平衡接触角に一致するが、移動度が有限である場合両者のずれは接触線速度に比例し、移動度に反比例した。これまでも有限要素法シミュレーションにおいて過渡的な動的接触角と平衡接触角との差異が報告されてきたが、その理由は有限要素寸法の関数である移動度が有限なためであることを明らかにした。古典的な焼結や粒成長の理論では2面角は平衡値をとることが仮定されてきた。動的な過程で2面角や接触角が変化することを考慮して、焼結における組織形成モデルを再検討する必要があることを指摘した。

## (2) 粒成長と粗大化における粒界と表面の相互作用

焼結中に粒子体積は、粒界運動と、表面拡散や蒸発-凝縮による表面運動により変化し、粒成長と粗大化がおこる。粒界速度は粒界の移動度  $M_g$  に比例し、表面速度は表面の

移動度  $M_s$  に比例する。本研究では  $M_{gb}/M_s$  比を変えて焼結の三次元シミュレーションを行い、粒界と表面の相互作用を調べた。

図2に示すように、大きさの異なる2球粒子の焼結において小粒子が収縮、消失し、大粒子が成長した。小粒子消失直後の形は  $M_{gb}/M_s$  比に応じて異なるが、その後の球状化により平衡エネルギー状態では単一球となった。  $M_{gb}/M_s$  比が大きいと、粒界は小粒子を通過し、消失時の粒子は細長い卵形となった。一方、  $M_{gb}/M_s$  比が小さいと、小粒子表面の運動の結果、粒子はつぶれた球形となった。

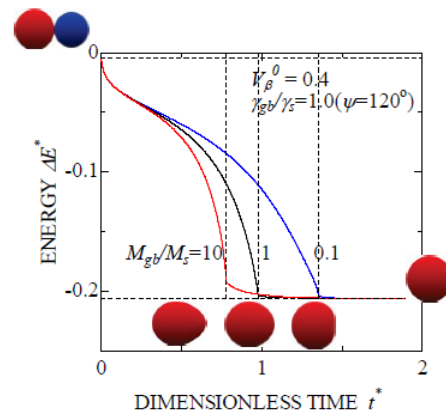


図2 焼結と粒成長によるエネルギー変化

粒子消失までの時間は図3に示すように  $M_{gb}/M_s$  が小さいほど増加した。つまり、粒成長と粗大化が抑制されることがわかった。また、粒界が表面と交差する3重線の並進運動と粒界の回転の結果、粒界が湾曲し、粒子形状に複雑な変化をもたらすことを示した。

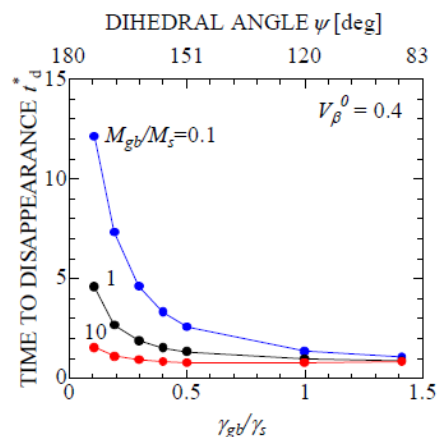


図3 粒子消失までの時間

## (3) 非等方的に充填された粒子の焼結における異方的焼結応力

細長い、あるいは、扁平な粒子は一軸プレス、テープ成形、射出成形時に配向する。また、基板上的薄膜や積層材料の共焼結では焼結中に生じる不均一な応力により、方

向性をもつ組織が形成される。このような場合、焼結収縮は異方的となる。製品の寸法精度を保証するためには、異方的収縮の予測が必要である。ここでは、収縮の熱力学的な駆動力である焼結応力について解析した。

巨視的な焼結収縮のひずみ速度は、外力と焼結応力に対する線形応答として記述される。通常、焼結応力は静水圧とされるが、我々はテンソルとして取り扱う。焼結応力は焼結鍛造試験から実験的に求めることができる。一方、中期焼結で表面曲率が一定の開気孔構造(図4)をとると仮定すれば、巨視的な焼結応力を粒子スケールの構造をもとに理論的に厳密に決定することができる。

本研究では、理想化した開気孔構造の焼結応力を Surface Evolver プログラムを用いて計算した。

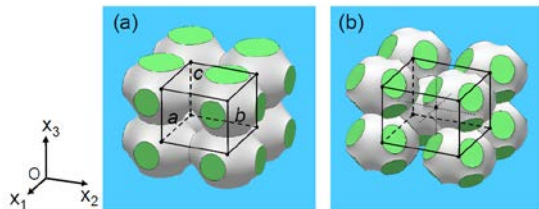


図4 異方的粒子配列要素

辺の長さ  $a$ ,  $b$ ,  $c$  の体積要素中で平衡状態にある粒子配列(図4)を考える。粒子表面の曲率は表面のどの点でも一定であった。立方対称の場合境界はほぼ円形であったが、異方的な粒子配列の場合楕円形となり、方向によって境界の形と大きさは異なった。焼結応力は、1) 全エネルギー、2) ある面に作用する力、3) 積分した力の体積平均から計算でき、いずれの方法によっても同一の値が得られた。焼結応力は相対密度の関数であり、粒界エネルギー  $\gamma_{gb}$  と表面エネルギー  $\gamma_s$  の比  $\gamma_{gb}/\gamma_s$  が低い場合には相対密度の増加とともに増加し、比が大きい場合には相対密度の増加とともに減少した。ある相対密度のもとでは、焼結応力は  $\gamma_{gb}/\gamma_s$  の増加とともに減少した。異方的な構造の場合、焼結応力テンソルの主軸成分は方向によって異なった。体積要素の辺の長さのアスペクト比  $c/a$  が変化しても焼結応力テンソルの静水圧成分はほとんど変化しないが、偏差成分はアスペクト比の対数にほぼ比例して増加した。焼結応力の偏差成分は、細長く伸びた粒子が、より等方的な形に変化

する方向に収縮がおこるように作用した。ただし、焼結応力の偏差成分の静水圧成分に対する比率は小さかった。これらの3次元モデルの結果は、2次元モデルの結果ともよく一致した。

#### (4) 配向構造をもつ粉末成形体の焼結における異方的粘性係数と収縮速度

細長い、あるいは、扁平な粒子の成形体は配向構造をもち、焼結は異方的となる。また、不均一な応力場によって、例えば、SPS 焼結や、基板上の薄膜の拘束焼結、積層構造体や密度分布をもつ成形体の焼結において微構造は異方的となる。巨視的な焼結収縮は、焼結応力と巨視的粘性係数を用いて予測することができ、異方的な系ではこれらはテンソル量として表される。これまでに、我々は配向構造をもつ粉末成形体の異方的収縮の熱力学的駆動力である焼結応力テンソルを理論的に厳密に求める手法を提案した。ここでは、異方的粘性テンソルを導出し、焼結における収縮速度の異方性を数値的に求める手法を示す。

#### 構成方程式

異方的な焼結における巨視的なひずみ速度と外部応力との関係はテンソル表示では次式で表される。

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^s + C_{ijkm} \dot{\epsilon}_{km} \quad (1)$$

ここで、 $C_{ijkm}$  は粘性係数テンソル、 $\sigma_{ij}^s$  は焼結応力テンソルである。一方、マトリックス表示では下記のように変換できる。

$$\dot{\epsilon}_i = \dot{\epsilon}_i^f + \frac{\sigma_i}{E_i} - \frac{\nu_{ij}}{E_i} \sigma_j \quad (2)$$

ここで、 $E_i$  は一軸粘性係数、 $\nu_{ij}$  は粘性ポアソン比、 $\dot{\epsilon}_i^f$  は自由ひずみ速度であり、これらは、 $C_{ijkm}$  と  $\sigma_{ij}^s$  によって表すことができる。

#### モデル

中期焼結における微構造として、図4に示す辺の長さ  $a$ ,  $b$ ,  $c$  の体積要素中に配列した粒子による開気孔モデルを考える。異方的な粒子配列の場合、方向によって境界の形と大きさは異なる。焼結機構は粒界拡散であるとする。

#### 数値計算結果

粘性係数テンソルは粒界半径の4乗に比例するため、モデルにおいては粒界の寸法が重要である。粒界の大きさと形状は相対密度、2面角、体積要素の異方性に依存し、粘性係数テンソルもこれらの関数であった。



粘性係数テンソルは相対密度とともに増加し、粒界エネルギーと表面エネルギーの比  $\gamma_{gb}/\gamma_s$  とともに減少した。粘性係数の偏差成分は体積要素の辺の長さのアスペクト比  $c/a$  の対数に比例して増加した。異方的な収縮は、焼結応力テンソルよりも、粘性係数テンソルの異方性に強く支配された。異方的な収縮は、異方的な微構造がより等方的となる方向に起こった。これらの3次元の数値計算結果は2次元の厳密な理論解析の結果とよく一致した。

#### (5) 拘束焼結と共焼結に及ぼす粒界すべりの影響

拘束焼結や共焼結など収縮速度の異なる材料を焼結する場合、内部に応力が発生し、「そり」やねじれ、場合によっては剥離がおこる。収縮を予測し、製品の寸法精度を保証するため次式により焼結中の変形が解析される。

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{\sigma'_{ij}}{2G} + \delta_{ij} \frac{\sigma^m - \sigma^s}{3K} \quad (1)$$

応力は静水圧成分  $\sigma^m$  と偏差成分  $\sigma'_{ij}$  に区別する。 $G$  と  $K$  はそれぞれせん断粘性率と体積粘性率であり、時間と共に変化する。外部応力がなくても収縮するのは焼結応力  $\sigma^s$  があるからである。例えば、基板上の薄膜は厚み方向に収縮できるが横方向の収縮は拘束される。このときに発生する内部応力の大きさは  $\sigma^s$  と粘性ポアソン比  $\nu = (3K - 2G)/(6K + 2G)$  で決まり、 $\nu$  が0.5に近いほど内部応力を低減できる。

**モデル** 粒界拡散により2つの粒子が焼結すると粒子間距離が減少する。一般に粒子の相互運動は粒界に垂直な成分と平行な成分に分解できる。焼結力は粒界に垂直に作用し、粒界すべりに要するせん断応力は粒界の微視的な粘性係数に比例する。微視的なエネルギー散逸と巨視的な変形が行う仕事が等しいとして、(1)式の構成方程式が導出でき、粘性ポアソン比等を微視的な粒子配置の構造をもとに決定できる。

**結果** 巨視的な粘性率は粒界すべりの微視的な粘性係数と粒界拡散係数との比  $\eta^*$  に影響される。 $\eta^*$  は定数ではなく、微構造の関数である。 $K$  は  $\eta^*$  に独立であり、拘束のない場合の収縮速度は粒界すべりに影響されない。 $G$  は  $\eta^*$  とともに増加し、粘性ポア

ソン比は低下する。相対密度の上昇とともに粘性ポアソン比は増加する。 $\eta^*$  は粒成長とともに変化し、この効果を考慮することにより、アルミナの焼結鍛造試験から実験的に決定された粘性ポアソン比と相対密度の関係を理論的に説明できた。拘束焼結における内部応力はポアソン比で決まるので、粒界すべりが重要な役割を果たすことになる。この理論的解析は収縮の異方性を制御し、内部応力を低減するための微構造設計に応用できる可能性がある。

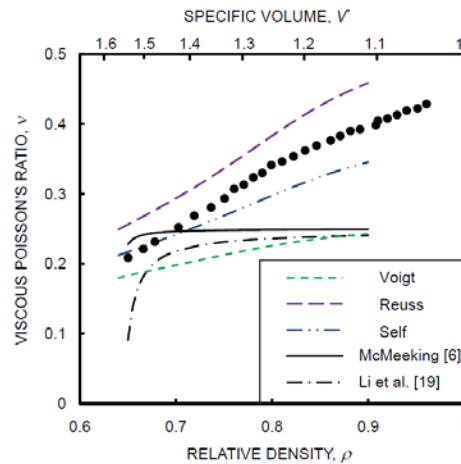


図5 焼結鍛造実験による粘性ポアソン比

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Fumihiko Wakai and Zoran. S. Nikolic, Effect of grain boundary sliding on shear viscosity and viscous Poisson's ratio in macroscopic shrinkage of sintering *Acta Materialia*, **59**, 774-784 (2011). 査読有り
- ② Fumihiko Wakai and Takashi Akatsu, Anisotropic viscosities and shrinkage rates in sintering of particles arranged in a simple orthorhombic structure, *Acta Materialia*, **58**, 1921-1929 (2010). 査読有り
- ③ Fumihiko Wakai, Comment on "Local vs. global approach in the analysis of

- sintering kinetics”, *Scripta Materialia*, **62**, 117-119 (2010). 査読有り
- ④ Fumihiko Wakai, Dmitri V. Louzguine-Luzgin and Toshio Kuroda, A microscopic model of interface-reaction-controlled sintering of spherical particles of different phases, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1663-1671 (2009). 査読有り
- ⑤ Fumihiko Wakai and Yutaka Shinoda, Anisotropic sintering stress for sintering of particles arranged in orthotropic symmetry, *Acta Mater.*, **57**, 3955-3964 (2009). 査読有り
- ⑥ Kentarou Chihara, Daisuke Hiratsuka, Junichi Tatami, Fumihiko Wakai and Katsutoshi Komeya, High-temperature compressive deformation of SiAlON polycrystals prepared without additives, *Key Engineering Materials*, **403**, 117-120 (2009). 査読有り
- ⑦ Takuya Tokiyama, Yutaka Shinoda, Takashi Akatsu and Fumihiko Wakai: Enhancement of high-temperature deformation in fine-grained silicon carbide with Al doping, *Mater. Sci Engn. B*, **148**, 261-264 (2008). 査読有り
- ⑧ Kentarou Chihara, Daisuke Hiratsuka, Yutaka Shinoda, Takashi Akatsu, Fumihiko Wakai, Junichi Tatami, Katsutoshi Komeya: High-temperature compressive deformation of b-SiAlON polycrystals containing minimum amount of intergranular glass phase, *Mater. Sci Engn. B*, **148**, 203-206 (2008). 査読有り
- ⑨ 若井史博: 粒子スケールのミクロ力学系

としての焼結原理; 粉体および粉末冶金  
56 [10] 611-618 (2009).

(Micro-mechanical principle of sintering in particle scale, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy) 査読有り 他

[学会発表] (計 26 件)

- ① F. Wakai, Mechanical Principles of Sintering in Micro- and Macro Scale, 3<sup>rd</sup> International Congress on Ceramics, Nov. 14-18, 2010, Osaka, Japan 他

[図書] (計 2 件)

- ① 若井史博、” 7.2.5 超変形機能”、pp. 568-574、セラミックス機能化ハンドブック、福長脩 編集、NTS (2011).
- ② 若井史博、” 7.2.3 超塑性”、pp. 353-360、窒化ケイ素系セラミックス新材料 最近の展開、日本学術振興会先進セラミックス第 124 委員会編、内田老鶴圃、2009.

[その他]

関連動画公開

<http://www.youtube.com/user/evolver0fan>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

若井 史博 (WAKAI FUMIHIRO)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・セキユアマテリアル研究センター・教授

研究者番号：30293062

### (2) 研究分担者

赤津 隆 (AKATSU TAKASHI)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・セキユアマテリアル研究センター・准教授

研究者番号：40231807

### (3) 研究分担者

篠田 豊 (SHINODA YUTAKA)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・セキユアマテリアル研究センター・助教

研究者番号：30323843

### (4) 研究分担者

肥後 矢吉 (HIGO YAKICHI)

東京工業大学・精密工学研究所・教授

研究者番号：30016802