

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：32407

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420062

研究課題名(和文) ダイヤモンド金型を用いた超高压下でのセラミック粉末の常温焼結メカニズムの解析

研究課題名(英文) Analysis of room temperature sintering mechanism of ceramic powders under the ultrahigh-pressure using the diamond mold

研究代表者

野口 裕之 (NOGUCHI, Hiroyuki)

日本工業大学・工学部・准教授

研究者番号：30302623

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：一般的なセラミック部品は、粉末冶金で製作するのが基本的な工程である。しかしながら、この過程で焼結により体積が変化してしまう。本研究では、焼結によるセラミックの体積の変化をなくすため、アルミナ粉末へ対し常温中での圧縮のみによるアルミナ粉末の焼結体の製作を目的とする。その後、製作したマイクロ金型を用いて無潤滑かつ常温下でアルミナ粉末に対して上下方向より高压圧縮加工を行った。圧縮体をSTEMによる断面の組織観察を行った。圧縮されたセラミック粉末は塑性変形しており、さらに空隙が無いことから焼結していると判断した。

研究成果の概要(英文)：Ordinarily, powder metallurgy is the basic process for producing ceramic parts. However, the material's volume changes during sintering. To eliminate the volume change of ceramics during sintering, in this study, we attempt to produce sintered alumina only by compressing alumina powder at room temperature. Then, alumina powder was subjected to high-pressure molding under vertical compression using the fabricated micro mold without lubrication at room temperature. Cross-sectional texture of the compressed body was observed using a scanning transmission electron microscope (STEM). The compressed ceramic powders did plastic deformation and judged it to sinter because there was less a cavity.

研究分野：マイクロ加工

キーワード：セラミックス 超高压 焼結

1. 研究開始当初の背景

セラミック粉末を焼結するためには、セラミック粉末の圧粉体を作製し、これを高温に加熱する必要がある。しかし、焼結行程で圧粉体の空孔が減少することで焼結が進行するものの、焼結体の体積や寸法の縮小が生じてしまう問題がある。

一方、エアロゾルデポジション法では、真空中でセラミック粉末を高速に衝突させることで、加熱をすることなくセラミック膜の形成・焼結に成功している。

2. 研究の目的

本研究では、一番剛性の高いダイヤモンドアンビルに、集束イオンビーム加工装置を用いて凹形状に金型加工し、ダイヤモンド金型が座屈する限界付近の 300GPa 程度の超高压でセラミック粉末材料を常温下で圧縮成形のみで焼結させ、世界初のダイヤモンド金型による「セラミックのマイクロ3次元常温焼結体」を作製することを研究目的としている。

3. 研究の方法

(1) 金属に対してセラミック部品は耐熱性にすぐれ、1000 以上の高温でもその硬さを維持し、常温と同じように使用することができるのが最大の特徴であり、その反面精密な成形が難しい欠点がある。その成形の難しさはセラミックの製造方法によるものであり、一般的なセラミック部品は、粉末冶金で得られた成形体を焼結して製作するのが基本的な工程であるが、この焼結により体積が変化してしまう。さらに、硬度が高いため焼結後の加工は非常に困難である。

本研究では、超高压に耐えられる金型を作製し、アルミナ粉末に対し常温および無潤滑下での単軸圧縮のみによりアルミナ粉末を常温焼結させることを目的とする。高い圧力は発生させるにはその圧力に耐えられるだけの硬くて丈夫な装置が必要となる。本研究では、ダイヤモンドの耐圧性および離形性に着目した。

アルミナ粉末に対し常温および無潤滑下での単軸圧縮加工を図 1 に示すダイヤモンドアンビルの平面キュレット部を用いて、薄銅板上のセラミック粉末に対して単純な圧縮実験を行った結果について前実験として発表を行った。

この実験では、ダイヤモンドアンビルのキュレット部へ FIB 加工を行い、圧縮成形実験を行った。この場合に FIB 加工部位の強度の低下や成形品のクラックなどの問題点が発生した。これらの問題点の改善を行った結果について報告する。

(2) 本実験では(株)シンテック製の低蛍光天然結晶ダイヤモンドアンビル ( a ) のキュレット径 0.3 mm および 0.8 mm を使用する。なお、ダイヤモンドアンビル 0.3 mm のキュレット部に FIB 装置を用いてマイクロ

金型を作製する。予備実験では、キュレット部に直径 23 $\mu$ m の歯車金型加工を行い、高压圧縮実験で使用したところ面圧 10 GPa 時に亀裂が入り破損してしまった。そのため、金型エッジ部に圧力が集中しないように、表 1 に示した加工条件により球面レンズ形状の金型を集束イオン加工観察装置により製作した。

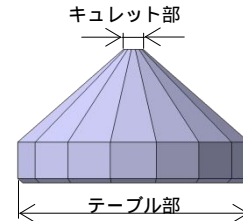
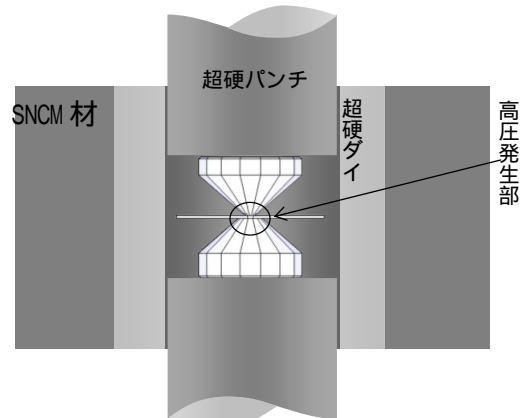


図 1 ダイヤモンドアンビルモデル図

表 1 レンズ形状金型の FIB 加工条件

ビーム名	理論ビーム径	点群データ数	加工時間
40-1-150	75 nm	177 万点	850 min

(3) 本研究で使用するダイヤモンドアンビルセルの配置を図 2 に示す。この装置は一般的なものとは違い、ダイヤモンドアンビルのキュレット部を用いた動圧的な加圧方法を用いるため、加圧時にダイヤモンドアンビル同士の接触が考えられる。



(a) アンビル取付概要図

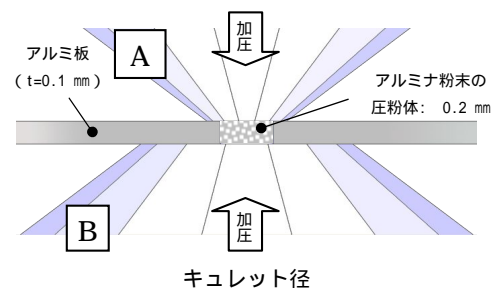


図 2 ダイヤモンドアンビルセルの概要図

そこで本実験では、従来のねじ式加圧調整方法では平行度を出すのが難しいことから、板鍛造と類似した方法、すなわち、ダイおよびパンチを用いて、パンチの端面にキュレット径 0.8 mm および金型加工を行ったキュレット径 0.3 mm のダイヤモンドアンビルを接着し、上下方向より単軸加圧することにより高圧圧縮実験を行う。実験ではパンチおよびダイの精度を必要とするため、高圧圧縮実験時の変形をできる限り少なくするために、材質には超硬合金 (D40) を使用する。超硬ダイと超硬パンチのクリアランスを小さくすることで、超硬パンチに固定されているダイヤモンドアンビルのキュレット面の傾きが小さい仕様となっている。そして、ダイヤモンドアンビル間にあらかじめ、穴の開いたガスケットの役割を果たす厚さ 0.1 mm アルミニウム板に面圧 0.3 MPa でアルミナ粉末の予備充填を行った被加工材を置き上下方向より高圧圧縮実験を行った。高圧圧縮実験では平均粒径 0.7  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末 (ADMATECHS 製 A0-502) を使用する。

(4) アルミナ粉末の加圧時に横方向の拘束を図ったところ、数 GPa の面圧でもアルミナ粉末が焼結したと考えられた。しかし、面圧 24 GPa で圧縮実験を行ったところ、応力集中によるダイヤモンドアンビルの破損が起こった。

本実験ではアンビルの破損を避けるため、数 GPa 程度で加圧時に熱を加えた高圧圧縮実験を行った。圧縮時の加熱方法は、使用する超鋼ダイスにバンドヒーターを固定し、図 3 に示す加熱装置を用いて、表 2 に示す設定温度によりバンドヒーターで加熱する仕組みとなっている。



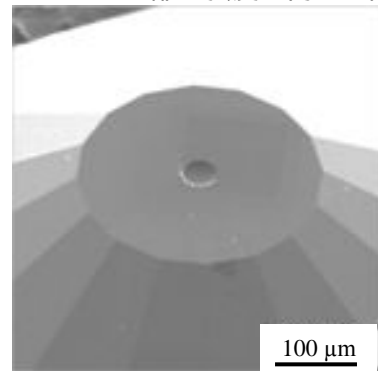
図 3 温間圧縮装置の外観

表 2 温度調節の仕様

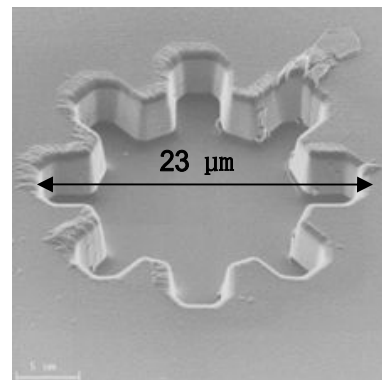
設定温度	表示温度( )	金型内温度
110	114	100
230	220	200

#### 4. 研究成果

(1) FIB 加工を行ったキュレット径 0.3 mm のダイヤモンドアンビルの観察画像を図 3 に示し、レンズ形状金型部の三次元形状の測定を行った結果を図 4 に示す。集束イオンビーム加工観察装置によるダイヤモンドアンビルのキュレット部への加工結果として、直径 45  $\mu\text{m}$  深さ約 6  $\mu\text{m}$  の球面レンズの金型加工を行うことができた。また、FIB 加工を行った部位にガリウムが滞在し金型部の強度を低下させていることが考えられていたため、本実験では加工を行ったレンズ形状加工ダイヤモンドアンビルに対し 500 の加熱を行い、残存していたガリウムを表面に出し、除去することで金型部の強度の向上を図った。



a) レンズ形状金型



b) 歯車形状金型

図 3 ダイヤモンド製マイクロ金型

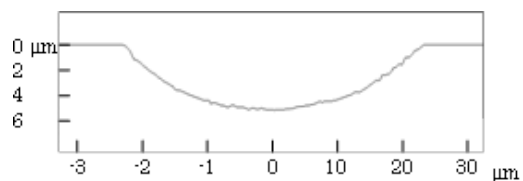
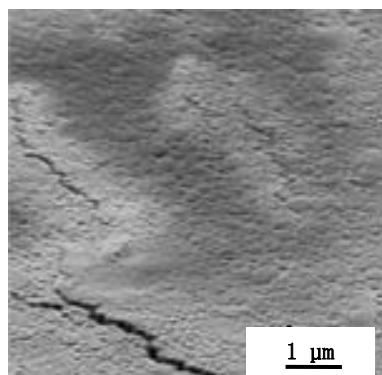


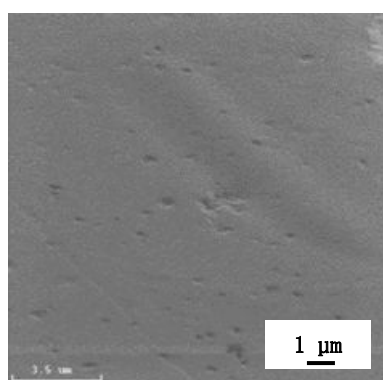
図 4 加工形状測定結果

さらに、前の実験では上下のダイヤモンドアンビル間に直接、被加工材のアルミナ粉末を入れ加圧を行っていたため、加圧時の圧力が横方向に分散してしまい図 5 (a) に示した図のようにクラックが入っていた成形体に対し、本実験で行った、ガスケットの役割を果たす 0.2 mm の穴の開いたアルミニウム板を用いることで圧縮時の横方向への圧力分

散を抑え、面圧 2 GPa による高圧圧縮実験を行った成形体の表面斜視 SIM 図を図 5(b) に示し、断面斜視 SIM 像を図 6 に示す。



a) 14GPa 時の表面斜視



b) 2 GPa 時の表面斜視

図 5 表面斜視 SIM 像

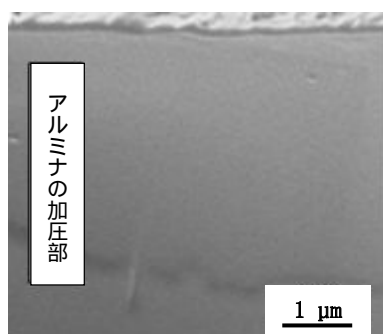


図 6 断面斜視 SIM 像

表面斜視 SIM 図からは、アルミニウム板を使用して圧縮実験を行った成形体の表面ではクラックが見られなかった。さらに図 5(a) と比べ粒子形状も見られず、平らな平面が得られた。また、断面斜視 SIM 像からは、粒界や気孔が見られなかった。

(2) 超高圧に耐えられるマイクロ金型の製作、圧縮時にアルミ板による拘束を行った結果を以下に示す。

集束イオンビーム加工観察装置を使用し、歯車形状および金型にかかる圧力を分散できるように、ダイヤモンド製球面レンズ形状のマイクロ金型を製作した。

集束イオンビーム加工観察装置によって加工された部分を EDS による分析をしたところ、ガリウムの残存が確認されたため、加熱によるガリウムの除去を行ったが、凹面内部の除去はできていない。

平面を用いた実験では、以前の実験方法を変更し、アルミニウム板による横方向の拘束を図った結果、前実験では 14 GPa 必要であったが、本実験では 2 GPa でアルミナの割れのない成形体を得られた。また、成形品の断面観察を行った結果、成形体の厚さは約 33 μm であり、前実験の 3 倍程度の厚さとなった。これらの結果により、加圧時に横方向へ対しての拘束を用いることで低い圧力でアルミナの焼結体を得られたと考えられる。

(3) 本実験では、まず算出面圧 2.4 GPa、加熱温度 100 °C、加圧時間 1 時間の条件下で横拘束材に厚さ 0.1 mm のアルミニウム板を用いてアルミナ粉末に対し圧縮実験を行った。その実験結果を図 7 に示す。その結果、圧縮体表面に多数のクラックが見られ、この原因はアルミニウム板の拘束力が弱かったと考えられる。図 8 にはこの試料表面の拡大画像を示すが、その表面全面にわたって使用していたアルミナ粉末 AKP-50 の平均粒径よりも大きい数ミクロの粒が多数見られた。加熱をしない場合には粒成長は見られなかったことから、高い加圧力に少しの加熱を行うことでアルミナ粉末の粒成長へ繋がったのではと考えられた。しかし、アルミ板では横方向の拘束力が弱く板自体の変形が大きく圧縮体にクラックが発生した。そこで、クラックの発生が少ない圧縮体を製作するため、ステンレス板による横方向の拘束を行った。

圧縮時の横方向の拘束材をステンレス板に変更したため、面圧 2.4 GPa では十分にアルミナ粉末を圧縮することはできないと考え、算出面圧 6 GPa、加熱温度 200 °C による 1 時間の圧縮実験を行った。圧縮実験結果は、アルミナ粉末の圧縮部にクラックがあまり見られなかった。さらに、断面観察を行うための試料準備時の衝撃にも落下せずに耐えることができた。STEM 装置によるアルミナ粉末の圧縮断面部の観察画像を図 9 に示す。観察画像からは、圧縮部の粉末がすべて大きく成長はしなかったが、ところどころで 1 μm 以上の粒径が見られた。

(4) アルミニウム板を用いてアルミナ粉末に対し温間圧縮時の横方向の拘束を図った結果、算出面圧 2.4 GPa では表面にクラックが生じてしまった。

そこで、温間成形時の拘束力を高めるため厚さ 0.1 mm のステンレス板を用いて成形面圧を 6 GPa、加熱温度 200 °C による 1 時間の

圧縮実験の結果、アルミナ粉末の塑性変形が見られ、圧縮体の外観は透明であったことから、焼結したと考えられる。

STEM 装置によるアルミナ粉末の圧縮部の観察の結果、圧縮した粉末がすべて大きく成長はしなかったが、ところどころで原料粉末よりも大きな  $1\ \mu\text{m}$  以上の粒径が観察された。

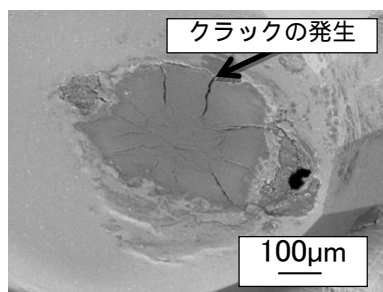


図7 アルミニウム拘束板による圧縮実験結果

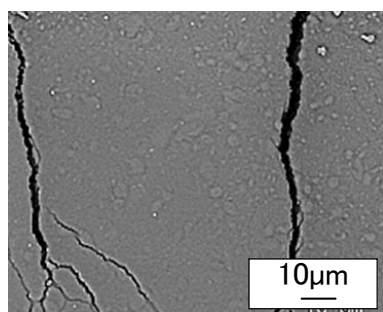


図8 圧縮部表面の拡大観察

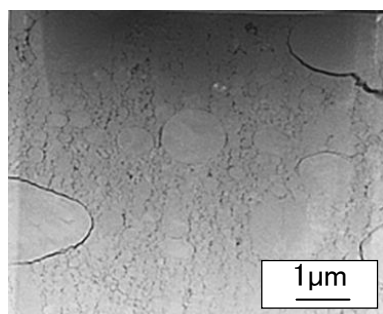


図9 STEM による断面観察画像

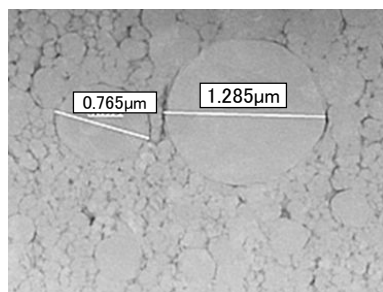


図10 STEM による断面観察画像

## 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)

[学会発表](計 5件)

野口裕之; FIB加工により製作したマイクロ金型を用いたセラミック粉末の温間圧縮加工, 日本塑性加工学会, 2015年10月30日, いわき市文化会館(福島県, いわき市)

野口裕之; ダイヤモンドマイクロ金型を用いた高圧塑性加工, 精密工学会, 2014年9月16日, 鳥取大学(鳥取県, 鳥取市)

長田卓也, 野口裕之; FIB加工により製作したマイクロ金型を用いたセラミック粉末の常温圧縮加工-ダイヤモンド球面レンズ金型-, 日本塑性加工学会, 2013年11月1日, 大阪大学(大阪府, 吹田市)

長田卓也, 野口裕之; FIB加工により製作したマイクロ金型を用いたセラミック粉末の常温圧縮加工, 日本塑性加工学会, 2013年6月8日, 大同大学(愛知県, 名古屋市)

長田卓也, 野口裕之; マイクロ金型によるセラミック粉末の常温圧縮焼結, 精密工学会, 2013年3月14日, 東京工業大学(東京都, 目黒区)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

野口 裕之 (NOGUCHI, Hiroyuki)  
日本工業大学・工学部・准教授  
研究者番号: 30302623

### (2)研究分担者

鈴木 学 (SUZUKI, Manabu)  
日本工業大学・工学部・助手  
研究者番号: 30406409

三宅 正二郎 (MIYAKE, shojiro)

日本工業大学・工学部・教授  
研究者番号: 70229813