焼結体の粒度・軸比分布のモンテカルロ法による解析方法

小谷岳生*・井上雅博**・新原皓一

大阪大学産業科学研究所, 567 茨木市美穂ヶ丘 8-1

*大阪大学基礎工学部物性物理工学科, 560 豊中市待兼山町 1-1

**東京工業大学工業材料研究所, 227 横浜市緑区長津田町 4259

An Analytic Procedure for Evaluating Grain-Size and Grain-Aspect-Ratio Distribution in Polycrystalline Sintered Bodies Based on Monte Carlo Simulation

Takao KOTANI*, Masahiro INOUE** and Koichi NIIHARA

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 8-1, Mihogaoka, Ibaraki-shi 567

*Department of Material Physics, Faculty of Engineering Science, Osaka University, 1-1, Machikaneyama-cho, Toyonaka-shi 560

**Reserch Laboratry of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi 227

[Received March 11, 1992; Accepted July 8, 1992]

A method for estimating the grain-size and grain-aspect-ratio distributions in polycrystalline sintered bodies has been developed. We assume that grains are ellipsoids specified by three radii and that the radii distribution obeys to a probability-distribution function expressed with four distribution parameters. As a function of the four parameters, the area and the aspect-ratio histograms of the grain cross-sections of a sintered-body cross-section can be calculated by a Monte Carlo simulation method. The distribution parameter values are determined so that the calculated histograms conform to the observed ones by iterative calculation. We apply this analysis to the observed histograms about two kinds of alumina, obtained by using an image analyzer. The calculated histograms agree with the observed ones fairly well.

Key-words : Stereology, Grain size, Aspect-ratio, Ellipsoid, Cross-section, Histogram, Monte Carlo

1. 緒 言

焼結体の組織は、一見複雑ではあるが、統計的にはいくつかの「組織の指数」と呼べる量で、その組織を規定できると考えられる。材料の示す特性は、その組織により決定されるので、上記の「組織の指数」の関数として与えられるはずである。本研究では、ワイブル係数や電気的特性などを決める重要な因子の一つと考えられる、粒子の形状分布及び体積の分布を規定する指数について考える。

以前には、焼結体を構成する粒子を球形である等、形状を仮定した上で粒子の体積分布を、粒断面積の分布より求める方法が考案されている^{1)~3)}。これらの方法では粒子を指定するパラメーターは、体積に対応するものが一つしかない。本研究では粒子の形状として三本の軸の長さの違う一般的な楕円体を仮定する。更に、その軸半径 A, B, C に関する確率密度分布関数を4個の分布パラメーターを持つ適切な形に仮定する。この仮定下で、モンテカルロ法により、粒断面に関する軸比及び面積のヒストグラムを、その分布パラメーターの関数として計算することが可能で

ある。

著者らは、出発原料の異なる2種類のアルミナ試料について画像処理装置を用いて粒断面の軸比及び面積を計測し、ヒストグラムを作成した。そして、このヒストグラムが上述の計算により求めたものと一致するように分布パラメーターを決定した。

2. 実験及び解析の方法

2.1 Al_2O_3 焼結体の作製と粒断面の測定

本研究では、出発原料として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (住友化学製, AKP30) と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (旭化成製) の微粉末を用いた。この2種類の粉末を N_2 雰囲気中、温度 1400°C 、圧力 30 MPa 、保持時間 1 h ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 以下試料 A) 及び 3 h ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 以下試料 B) の条件でホットプレス焼結した。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から出発した試料については、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相転移が完全に終了し、構成相が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみであることを X 線回折により確認した。また、これら二つの試料の密度をアルキメデス法により測定したところ、いずれも相対密度 99.5% の緻密な焼結体であった。

次にこのホットプレス焼結体を鏡面研磨し、大気中、 1350°C の条件で熱エッチ後、微細組織を走査型電子顕微鏡 (SEM) で撮影した。この SEM 写真を用い、OHP シートに粒界を写し取った。これから画像処理装置 (ピラス製, LA-500) により各粒断面に対する等価だ円の長半径と短半径 (a, b) を計測し ($a > b$), $s = \ln(ab)$ 及び $t = \ln(a/b)$ に関するヒストグラムを作成した (以下, Observed Histograms と呼ぶ)。

2.2 解析の方法

上記の Observed Histograms より、「実際の粒子がどのような体積, 形状分布をなすか?」を知ることが目的である。仮定したことは、以下の2点である。

(I) 焼結体を構成する各粒子は、図1のようなだ円体 (3本の軸半径を A, B, C とする) により十分よく表されるとする。

(II) この軸半径 A, B, C に関する分布関数は、以下の

Fig. 1. The grains are assumed as ellipsoids.

Fig. 2. Flow chart of the calculation to determine four distribution parameters. The four parameters specify the distribution of the grain-half radii A , B , and C . θ , ψ , and l specify how the grain cross a plain. a and b are the long and the short radii of the grain cross-section. l_M is the weight of the Monte Carlo step. The number of Monte Carlo step is 10^5 .

2.3節で論述するような考察から、下記の(1)式の分布関数で表されるとする(4個の分布パラメーターを持つ)。

これらの仮定下で、コンピューターによる乱数発生の手法により、上記の4個の分布パラメーターに対して、焼結体断面における s 及び t に関して期待されるヒストグラム(以下、Calculated Histogramsと呼ぶ)が計算できる(配向性はないとする)。著者らは、Observed Histograms $\approx$ Calculated Histograms となるように分布パラメーターを、収束計算により決定した。計算の流れを図2に、プログラム作成の詳細を付録に示した。

2.3 粒子軸半径の分布関数

従来、粒子の体積分布は対数正規分布、すなわち $S = \ln(ABC)$ に関する正規分布、よく表されるとされている¹⁾。これを一般化して、 $\ln(A)$, $\ln(B)$, $\ln(C)$ に関する分布関数として、これらの2次関数が指数関数の肩に乗った形のものを採ることとする。以下、独立変数として、 $\ln(A)$, $\ln(B)$, $\ln(C)$ の代わりに、 S 及び軸比の対数 $T_1 = \ln(C/A)$ と $T_2 = \ln(C/B)$ を用いる。簡単化のため、粒形状の分布と粒体積の分布は独立していると仮定すると

指数関数の肩は S の2次関数と T_1 , T_2 の2次関数の和となる。粒形状分布を決める T_1 , T_2 の2次関数の部分については、これを0とおいたときに、 $C/A = C/B = Q_0$ となるように要請する。これは、平均的な粒形状として軸比が Q_0 の、ラグビーボール型 ($Q_0 > 1$) もしくはミカン型 ($Q_0 < 1$) の粒子を仮定していることを意味する。

これらの条件を満たすものとして、 $dS dT_1 dT_2$ 内にある粒子数の割合が、

$$P(S, T_1, T_2) dS dT_1 dT_2 = \frac{1}{N} \exp \left(-\frac{(S - \ln(V_0))^2}{2\sigma_V^2} \right) \times \exp \left(-\frac{(T_1 - \ln Q_0)^2 + (T_2 - \ln Q_0)^2 + (T_1 - T_2)^2}{2\sigma_Q^2} \right) \times dS dT_1 dT_2 \quad (1)$$

で表されるものと仮定する。この分布関数の始めの部分が粒体積分布に関する因子で文献1)などで論じられているもの、次が粒形状分布に関する因子であり本研究で新たに付け加えたものである。 V_0 は ABC の平均値に、 Q_0 は上述の意味で平均粒形状に対応するパラメーターである。 σ_V , σ_Q は、粒体積のばらつき、粒形状のばらつきに対応するパラメーターであり S あるいは T_1 , T_2 が平均値からずれる程度を示す。 N は規格化定数である。なお、各粒子の軸半径の三個の値に対して A , B , C とどう対応づけるかは自由なので、(1)式を A , B , C について対称化しておかねばならない。粒断面の s 及び t に関して、それぞれの平均値及びばらつきを再現するには少なくとも、それに対応して4個の独立なパラメーターを導入すべきである。この意味でここで仮定した分布は最低限必要とされるレベルのものである。

3. 結果と考察 (Al₂O₃ 焼結体への適用)

2章で述べた方法を、前述の2個の試料に適用した。その断面 SEM 写真を図3に示す。長半径と短半径 (a , b) を計測する際、十分に判別できる大きさ以下のもの、すなわち、 $ab < (ab)_{\min}$ であるものは捨てた。 $(ab)_{\min}$ は、試料 A で $0.057(\mu\text{m})^2$, B で $0.27(\mu\text{m})^2$ とした(写真上で同じ大きさになる)。全データ数は、順に943個, 566個である。得られた s に関する Observed Histograms が図4, t に関するものが図5である。同時に Calculated Histograms も示してある。ヒストグラムのランクは s , t についてそれぞれ4.6から0.2きざみ, 0.0から0.1きざみにとってある。ただし、長さの単位は画像処理装置のメッシュサイズ (pixel) である。計算に用いた分布パラメーターは、 $\langle s \rangle$, $\langle (s - \langle s \rangle)^2 \rangle$, $\langle t \rangle$, $\langle (t - \langle t \rangle)^2 \rangle$ (ここで $\langle s \rangle$ は s の平均値を表す。ただし $ab > (ab)_{\min}$ の粒子に関して平均する) を実データより算定した値に一致するように、収束計算により決めた。その値は表1に示す。また、インターセプト法で求めた平均インターセプト長も示した。なお、この解析においては、焼結体側面における HP 軸と粒断面の長軸のなす角の分布を計測した結果、配向性の影響は小さいと考え、

Fig. 3. SEM photographs for the cross-sections of sintered alumina body. (a) α - Al_2O_3 and (b) γ - Al_2O_3 .

Fig. 4. Histograms of $s = \ln(ab)$. a and b are the long and the short radii of the grain cross-section. Rank interval is 0.2 and the minimum of s is 4.6. Used unit is pixel.

無視した。

Observed Histograms と Calculated Histograms は定性

Fig. 5. Histograms of $t = \ln(a/b)$. a and b are the long and the short radii of the grain cross-section. Rank interval is 0.1 and the minimum of t is 0.0.

Table 1. Determined distribution parameters. $\bar{L}$ is the average intercept length.

	$V_0^{1/3}$	σ_V	Q_0	σ_Q	$\bar{L}$
α - Al_2O_3	0.40 (μm)	1.0	0.68	0.26	0.63 (μm)
γ - Al_2O_3	0.67 (μm)	1.1	0.63	0.25	1.20 (μm)

的には一致しており、焼結体断面での粒断面の面積及び軸比の分布が(1)式の形の粒子分布から、ほぼ再現されることが分かった。計測した分布 (Observed Histograms) が、仮定した分布関数により計算した期待値 (Calculated Histograms) と矛盾しないかどうかはカイ 2 乗検定により判定することができる。カイ 2 乗の値は、試料 A の s, t についてそれぞれ 12.4 (ランク 1~13), 34.5 (ランク 1~8), 試料 B の s, t についてそれぞれ 17.4 (ランク 1~11), 10.8 (ランク 1~8) であった。これによると特に試料 A の t についてのヒストグラムのずれが顕著である。(自由度 $n=7$ の χ^2 分布において $P(\chi^2 < \chi_0^2) = 95\%$ とすると $\chi_0^2 = 14.1$ であり $14.1 < 34.5$) これは、本研究で仮定し

た(1)式の分布の帰結としてObserved Histogramsを説明できるとすると矛盾することを示している。しかし、定性的には一致しており、(1)式に修正を加えるならば、本研究の手法で定量的にも満足のいく一致が可能であると考えている。Observed HistogramsはCalculated Histogramsに比べて、よりシャープなピークをもち、かつまたテールを引くようである。

$Q_0 < 1$ は、平均的な粒形状が、ミカン型であることを示している。2個の試料において、粒径のみならず、この Q_0 の値の違いが顕著であるが、これは試料Bの粒子が、より扁平な形状であることを示している。なお $Q_0 > 1$ では、 $t = \ln(a/b)$ のヒストグラムを計算すると、 $t=0$ でピークを持ちObserved Histogramsは再現できない。また $V_0^{1/3}$ がかなり違うにもかかわらず、ばらつきのパラメーター σ_v, σ_Q は、ほとんど違いがない。

従来のインターセプト法によって測られる平均インターセプト長 $\bar{L}$ は、「単位体積当たりの粒界面積の逆数 $\times 2$ 」という量であり³⁾、適当な一定の補正因子 k を乗じれば、平均粒径が得られると考えられている⁴⁾。補正因子 k の値をどう取るべきかについて、種々論じられてはいるが、ここでは粒形状や粒径のばらつきに対しては適当に仮定してしまっている。本研究は、そのような仮定を用いずに粒断面に関するヒストグラムから、平均粒体積、粒体積のばらつき、平均粒形状、粒形状のばらつきに対応するパラメーターを同時に求める試みである。平均粒径を $\bar{D}$ を $\bar{D} = 2V_0^{1/3}$ で定義すれば、 k の値は表1より分かるように試料A, Bについてそれぞれ1.27, 1.12であり、かなりの差違がある。このことから、著者らは平均インターセプト長 $\bar{L}$ に「単位体積当たりの粒界面積の逆数 $\times 2$ 」以上の意味づけをするのは困難であると考えている。

データの誤差が、OHPシートに写すとき及び画像処理装置による計測のときに発生する。計測の後、線幅による補正を加えたが、誤差の大きさは明確にできなかった。より現実的な粒子の分布関数を検討するには、まず、この誤差が十分小さいことが保証でき、かつ大量のデータを計測する方法の開発が重要であると思われる。また同時に、「どのような分布関数の形を仮定すべきか？」についても、焼結過程でどのような分布をとりうるかの考察に基づいた検討をしなければならない。

針状粒子からなる Si_3N_4 焼結体等、他種の焼結体においても本研究で用いた解析の手法は有効であろうと考えるが、

(I) 粒子の形状及び、それを規定するパラメーター、

(II) 数個の分布パラメーターを持つ分布関数の形、
に関する仮定について、修正を要する可能性がある。

4. まとめ

粒子の体積と軸比に関する分布関数を4個の分布パラメーターを持つ適切な形に仮定し、それから計算される粒子断面の面積、軸比分布が現実のものと一致するように、

分布パラメーターを決定した。ここで決定された分布パラメーターは、従来のインターセプト法で測られる「平均粒径」に比して、より詳細に粒度・軸比分布を規定する「組織の指数」である。

仮定した分布関数の形は自然な形ではあるが、パラメーターを増やす等の改善も考えられる。その評価には断面写真の画像処理技術の向上による大量のデータ収集が必要である。これが可能になれば、本研究のような手法で分布関数を更に詳細に論ずることが可能になり、種々の物性値との相関も明らかになっていくと思われる。

付録. プログラムの作成

4個の分布パラメーターから、焼結体断面での粒断面のヒストグラムを計算するプログラムを作成した。その方法を述べる。

(1) だ円体の方程式は、

$$\left(\frac{x}{A}\right)^2 + \left(\frac{y}{B}\right)^2 + \left(\frac{z}{C}\right)^2 = 1 \quad (\text{A1})$$

と書ける。

このだ円体をオイラー角 (φ, θ, ψ) を用いて回転してやることで任意の空間的方位を得ることができる。 $z=l$ 平面との交点の軌跡はだ円をなすが、 φ 回転は平面とだ円体の相対的位置関係を変えないので $\varphi=0$ として、その方程式は、

$$\begin{aligned} & \left(\frac{x \cos \psi - y \sin \psi \cos \theta + l \sin \psi \sin \theta}{A} \right)^2 \\ & + \left(\frac{x \sin \psi + y \cos \psi \cos \theta - l \cos \psi \sin \theta}{B} \right)^2 \\ & + \left(\frac{y \sin \theta + l \cos \theta}{C} \right)^2 = 1 \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

である。これを用いて、 θ, ψ, l に対して粒断面のだ円の長半径 a 、短半径 b を計算することができる。

(2) $L^2 \times L$ の立方体の空間内にA, B, Cで指定されるだ円体粒子が、ランダムにN個分布しているとする。その立方体の底面と粒子の相対的位置関係は、その面と粒子中心間の距離を l として、 (l, θ, ψ) により指定される。N個のうち $dld\theta d\psi$ 中にある粒子の数 dN は、

$$dN = N \times \left(\frac{dl}{L} \right) \times \left(\frac{\sin \theta d\theta}{2} \right) \times \left(\frac{d\psi}{2\pi} \right) \quad (\text{A3})$$

と表される。単位面積当たりでは、これを書きかえて、

$$\frac{dN}{L^2} = \frac{N}{L^3} \times \left(\frac{l_M dv d\omega d\psi}{4\pi} \right) \quad (\text{A4})$$

と書ける。ただし、ここで θ, ψ の楕円体の z 軸方向長さを $2l_M$ (A, B, C, θ, ψ の関数である)、 $\omega = l/l_M, v = -\cos \theta$ とした。

(3) 粒子のパラメーター(A, B, C)の乱数を(1)式に従うよう発生させる。また、 v, ω, ψ についてはそれぞれ区間 $(-1, 1), (-1, 1), (0, 2\pi)$ の一樣乱数を発生させる。これより、(1)で述べたようにA, B, C, v, ω, ψ の関数として a, b を計算することができる。同様に l_M も計算する。これを(A4)式に従い l_M のウエイトを考え積算することでヒストグラム等を得ることができる。発生させた乱数は全部で 10^5 セットであり、 5×10^4 セットの場合と比較することで乱数発生数が十分であることを確認した。

(1992年1月第30回セラミックス基礎科学討論会発表)

文 献

- 1) E. E. Underwood, "Quantative Stereology", Addison-Wesley (1970) pp. Chap. 4 and 5.
- 2) R. T. DeHoff, *Trans. Metal. Soc. AIME*, 224, 474-75 (1962).
- 3) JME, "The Journal of Material Education" Vol. 4 (1982) No. 2, 「セラミックスの微構造」, 大津賀 望, 中川善兵衛, 岡田 清編訳, 内田老鶴圃 (1986) 第1章.
- 4) M. I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 443-46 (1969).