顆粒および成形体内部構造の可視化による評価

— 浸液透光法 —

Direct Characterization of Internal Structures of Granules and Green Bodies

— Liquid Immersion Technique —

植 松 敬 三*

Keizo UEMATSU

Key Words : Granules, Microstructure, Ceramics, Green body, Characterization

1. 緒 言

最近我々は、浸液を用いて成形用顆粒および成形体を透明化し、光学顕微鏡でその内部構造を評価する手法を開発した¹⁻³⁾。この浸液透光法は技術的、経済的に非常に簡便であるが、その能力は極めて高く、これまで直接的な評価の不可能であった顆粒および成形体の内部構造を、光学顕微鏡レベルの高分解能で明らかにできる。

セラミックス成形体中には気孔、粉体凝集体などの欠陥が存在し、それらのうちの特に大きな欠陥は焼結によって除去できず、最終製品中に残って、材料欠陥となる⁴⁾。これらの欠陥は、構造セラミックスの破壊や、電気セラミックスの絶縁破壊の源点として振舞い、材料特性を低下させる主原因である。セラミックスの高性能化のため、これまで粉体の合成、そのハンドリング、成形、焼結などについて、種々の研究が行われ

ているが、モノリシック材料における研究を総括すると、その目指すところは、微粒子からなる均一な成形体の実現に集約されるといえる。まだ多くの制約はあるにしろ、本解説の方法ではじめて可能となった成形用顆粒および成形体の構造の評価、およびそれによって得られる高度情報は、セラミックス高性能化の強力な推進力になると期待できる。

本方法は、可視光の少なくとも一部を透過する物質からなる系に適用可能である。フェライトなど、物質自体が可視光全域に強い吸収をもつ系には使えないが、表1に示したとおり、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素、炭化珪素、PLZTなど、技術的に重要な多くの系は、可視光領域に顕著な吸収をもたないため⁵⁾、その粉末成形体は本手法の評価対象となる。そこで次に、成形体における透明化の原理、観察方法、顆粒および成形体内部構造の観察例について紹介する。

表1 各種固体の屈折率と色調⁶⁾

固体	屈折率	色調
酸化アルミニウム	1.77	無色
酸化ジルコニウム	2.20	無色
窒化珪素	2.05	無色 - 薄灰色
PLZT	2.5	無色 - 薄黄色
炭化珪素	2.38	無色 - 薄緑
燐	2.05	淡黄色
硫黄	1.96	黄色

平成2年12月17日受付

*長岡技術科学大学化学系(〒940-21 長岡市上富岡町1603-1)
TEL 0258-46-6000 内線 3212

<著 者 紹 介>

昭和44年東京工業大学理工学部卒、昭和51年マサチューセッツ工科大学大学院博士課程修了、東京工業大学助手を経て、平成3年から長岡技術科学大学教授、Ph.D.

専門：セラミックス材料科学、セラミックスの製造から応用まで、研究手法の開発を含めて、従来とは違った角度から研究を行うのをモットーにしている。

2. 透明化と観察の原理

物質的には同一である透明なサファイアと不透明なアルミナ成形体との比較から明らかとなり、物質自体が光学的に透明であっても、その微細な粉体粒子の集合体である成形体は一般に不透明である。その成形体を透明にして粉体充填構造を調べるための原理を図1に示す¹⁾。この透明化は、粉体集合体中において、式(1)で与えられる粉体粒子と粒子間空間との界面における光の反射⁶⁾を抑制することにより達成されるものである。なお、ここで R は垂直入射光に対する反射率、 n は相対屈折率、すなわち界面をはさむ物質の屈折率の比である。

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (1)$$

表1中の屈折率約1.77をもつアルミナ成形体を例にとる。通常の成形体では空気屈折率がほぼ1であることから、上式中の相対屈折率は1.77程度となる。反射率は7.7%であり、入射光の強度は、各界面を通過するごとに92.3%に減少し、各粒子を通過するごとにその二乗、つまり約82.5%に減少する。こうして、成形体の一端から入射した光は数10 μm の距離(数10個の粒子に相当)をとる間にその光路が不規則に曲げられ、入射方向に沿って直進する光は実質的にすべて失われる。一方、界面からの反射光が他の粒子による吸収およびその界面による散乱を受けつつ成形体から出てくる。このため、成形体は白色不透明となる。いま、粒子間の空間をアルミナと同じ屈折率をもつ浸液で満たすと、相対屈折率は1となり、界面での反射が生じなくなる。光は粒子-浸液界面をすべて入射方向に沿って直進することとなり、成形体の一端から入った光は、その光路を変えることなく他端からでる。したが

図1 浸液による透光化の原理

図2 浸液によるアルミナ成形体(厚さ2mm)の透明化
浸液の屈折率：左から1.0, 1.69, 1.74, 1.76, 1.79

って成形体は全体として透明になると期待される。なお、浸液による界面反射抑制の原理はこれまで固体の屈折率の決定に利用されているが、成形体の評価に用いられたことはない。

図2に透明化の実証例を示す。写真はすべてアルミナ成形体(厚さ2mm)であり、期待どおり、浸液とアルミナの屈折率の合致がよくなるにしたがい、透明性が増している。また、写真には示さないが、屈折率の合致の最もよい場合には、厚さ4mmの成形体でも非常に高い透明性が得られた。

一方、この透明化が完全に行われると、原理的に、試料は均一な透明体となって、粉体粒子の不均一なパッキングなどにより生じる成形体内部構造を見ることができなくなるはずである。しかし実際には、次の理由により、このようなことは生じない。まず、粉体と浸液の屈折率を完全に一致させることは、たとえ狙っても現実的に難しい。また、物質の屈折は分散をもち、屈折率は波長により変化する。さらに、この分散は物質によりこととなり、一般に固体は液体に比べて低い。したがって、たとえ浸液と粉体との屈折率がある波長で完全に合致しても、それ以外の波長では両者の屈折率がことなるため、粒子-液体界面では僅かな反射が必ず生じることになる。そのため、観察に種々の波長の光からなる白色光を使用する限り、存在する内部構造は必ず見える。

3. 観察方法

3.1 浸液の調製と取り扱い上の注意

種々の浸液の屈折率⁶⁾を表2に示す。試料の屈折率1.75以下の場合には、これらの液体を適当に混合し、屈折率計によりその屈折率の値を調べることで、必要とする浸液を得ることができる。

我々は高屈折率の試料用の浸液として、いまのところヨウ化メチル-黄燐-硫黄系のみを用いている。図3にこの系における組成と屈折率の関係を示す。黄燐

表2 種々の液体の屈折率⁷⁾

液体	屈折率 n_D
水	1.33 (20℃)
1, 2 ジブロモプロパン	1.52 (25℃)
1-ブロナフタレン	1.66 (19.4℃)
ジヨードメタン	1.75 (25℃)

図3 CH_2I_2 -P-S 系飽和溶液(重量比1:8:1)を CH_2I_2 で希釈するときの屈折率の変化

は青酸カリに匹敵する毒性和自然発火性をもつため、その使用に際しては厳重な注意が必要である。ヨウ化メチルと硫黄は可燃性であるが、猛毒性はもたない。

浸液調製は次の手順で行う。水中に保存されている黄燐表面の水分を手早く拭い、少量のヨウ化メチル中に入れる。これによって、黄燐が空気と接触する時間を最小限に抑える。次にヨウ化メチルを徐々に追加して、すべての黄燐を溶解させる。この飽和溶液中には重量比で、ヨウ化メチル1に対して8の黄燐が溶解している。次に必要量の硫黄粉末を加えて溶解させる。

浸液の屈折率は、それを満たしたプリズムにアルゴンレーザのビームをあて、その最小屈折角を測定することにより求めている。現在、測定用としてスライドガラスを接着剤で固定した簡単なプリズムを用いているが、成形体の透明化を達成するのに必要な3桁程度の精度を得るのに支障はない。屈折率の温度変化についての特別な配慮は払っておらず、測定は20℃近辺で行なっている。

浸液はそのつど必要最小限の量、通常1ml程度以下を調製することになっている。この程度の量であれば万一発火しても、簡単に対処できる。ヨウ化メチルはその高い揮発性により容易に蒸発し、浸液を放置するとほぼ間違いなく自然発火するから、浸液の保存は注意すべきである。浸液をそのつど調製することにより、そのような心配もいらなくなる。浸液は、繊維質のもの、たとえば衣服等に付着すると、数秒後に発火する。火そのものはたいしたことではないが、衣服に穴が開

くので、注意が必要である。使用済みの浸液はティッシュペーパーで拭き取り、消却処分する。この際、火をつけなくても数10秒後には確実に燃え始める。燃えてしまえば、黄燐は酸化燐となって、猛毒性はもたなくなるとともに、ふたたび自然発火する恐れもなくなる。

現在、ジルコニアや窒化珪素など屈折率2程度の系では内部構造の評価ができています。炭化珪素や窒化アルミなど、屈折率の極端に高い系についての評価技術は未完成であり、現在評価に必要とする装置の開発を進めているところである。

3.2 操 作

顆粒はそのまま浸液中に浸して、光学顕微鏡の透過モードで観察することができる。我々が用いた市販の高性能アルミナ顆粒の場合、脱気等の特別の処理をしなくても浸液は浸漬後1分程度で顆粒中に行き渡り、観察を始められる。ただし、含まれるバインダーが多量、あるいはそれが浸液に溶解するものである場合は脱バインダーの必要がある。

通常の光学顕微鏡では対物レンズ先端と焦点位置のあいだの間隔すなわち作動距離が短いこと、および試料内の異なる深さにある構造が重なり合って見えることにより、厚い試料の奥深くにある内部構造を観察するのは難しい。そこで現在のところ、成形体は脱脂後サンドペーパー等で厚さ0.5mm程度以下に削って用いている。この際、若干高めの温度で脱バインダー処理を行っておくと、粒子間がある程度焼結して試料の強度が高まり、薄片化が容易になる。浸液は空気との置換を円滑に行うため、なるべく薄片試料の一方から浸透させるようにしているが、それ以上の高度な注意は払っていない。この場合にも、浸液は数分で成形体中に均一に拡がり、脱気処理は不必要である。

顕微鏡観察では、焦点位置を変えることにより、試料の上端から下端まで全体積を調べることが可能であり、またこのように行うことが必要でもある。たとえば、後で示すとおり、焦点位置をある特定箇所固定した観察では、重なりあった顆粒と顆粒内の気孔とを区別できないことがある。光学顕微鏡が焦点位置にある構造をくっきりと浮かび上がらせ、それ以外のものを不明瞭にすることは、重なりあった細かな構造を調べる上で有利である。また、この性質を利用して鏡筒の基準点からの移動距離をもとに、内部構造の深さ方向の位置を知ることができる。

4. 観 察 例

4.1 アルミナ顆粒

図4は市販の高性能アルミナ顆粒についての浸液透光法による観察の結果を示す。この顆粒は原料塩を熱分解して得た微粉体をスプレードライすることにより作製したものと推察されるが、その製造条件の詳細は不明である。顆粒の形状はほぼ球状で、その寸法はさまざまである。一部異形粒子も含まれている。この写真において、一部の顆粒は、その中央部が明るく、あたかも内部に気孔を含むように見える。しかし、焦点位置をずらして観察すると、それらは顆粒の重なりによるものであり、明るく見えたのは透明化した球形顆粒のレンズ作用によるものである。実際、左端の異形顆粒を除いて、この視野内のすべての顆粒は内部まで粒子の詰まったもの、すなわち中実顆粒である。

顆粒は明らかに均一ではなく、長さ10~20 μm 程度の板状あるいは棒状の構造、および他の不均一性を含んでいる。このうち、棒状の構造は多くの顆粒に認められ、一見した印象では、その体積分率はかなり大きいように見える。しかし、これは浸液透光法では、顆粒の全体積を観察するためそのように見えるのであって、実際には、その含有量は顆粒1個当たり1個程度以下である。棒状構造の体積分率は、その寸法および顆粒の寸法から概算すると0.1%程度以下と推定される。

図5に棒状構造の正体を調べるために行った、顆粒研磨面のSEM観察の結果を示す。図5(a)の全体像における構造は、その形状や寸法から図4の棒状構造に対応するものと考えられる。(b)の拡大写真でわかるとおり、この構造は明らかに粒子の凝集体である。

図5の棒状構造がその表面に露出した顆粒は極めて少数である。実際、写真の1個の構造を見いだすために、我々は数百個の顆粒表面について調べなくてはならなかった。浸液透光法の結果がなければ、おそらくこの構造をさがし出そうと考えることはなく、したが

図4 アルミナ顆粒の内部構造

図5 アルミナ顆粒研磨面のSEM観察
(a) 全体像(下方の構造に注目)
(b) 拡大像

って、この構造を見いだすことはなかったと思われる。

SEMで棒状構造を検出するのが困難であるのは、その評価対象の体積が少ないという原理的な制約と、構造が試料の作製プロセスで壊れるという技術的な制約のためと考えられる。まず、SEMで評価できるのは表面に露出した構造だけであり、また任意の構造が表面に現れる確立はその体積分率に比例するから、体積分率0.1%以下の構造を検出するには、試料作製が理想的に行われた場合でも、その構造の千倍程度の面積を調べなくてはならない。表面に露出した構造が壊れやすい場合には、さらに大きな面積にわたる探索が必要である。

その他SEM観察で明らかにされたことを記す。ほとんどの顆粒は中実であり、これは浸液透光法の評価結果から予想されるとおりである。しかし、その構造は見掛け上、比較的均一であり、浸液透光法で検出された種々の構造を認めることは不可能であった。SEMは小さな体積を詳しく評価するには適しているが、低濃度の欠陥、たとえば強度材料の破壊源となる欠陥にたいする検出能力は低いと考えられる。

4.2 TZPジルコニア顆粒

図6に市販のジルコニア顆粒の構造を示す。ほとんどの顆粒は球形であり、異形のは極めて少ない。顆粒の一部は中空であるが、その割合は少ない。すべての顆粒は細かなモザイク状の構造からなっている。これはSEM観察の結果と一致している。TZPジル

図6 ジルコニア粉体顆粒

コニアは高い屈折率をもつことと、正方晶を主体にそれと異なる屈折率をもつ単斜晶あるいは立方晶を微量含む複数の相からなることから、評価が困難と予想された。しかし、実際に行ってみると、写真に示したとおり、その評価は容易であった。

4.3 窒化珪素顆粒

図7に窒化珪素顆粒の構造を示す。すべての窒化珪素顆粒は窒化珪素粉体粒子の他に、焼結助剤のアルミナやイットリアなど、異なる屈折率をもつ粒子を含むことと、それ自体の屈折率が高いことにより、高い透明性は本質的に得られない。しかし、この写真から明らかなとおり、顆粒の構造評価を行う上での障害となるほどではない。写真からわかることは、まずこれらの顆粒が明らかに中空であることである。また、焼結助剤粒子は均一に分散していることもわかる。なぜなら、焼結助剤が遍在すれば、その領域は光の散乱が増し、暗い部分が生じると考えられるからである。焼結助剤を含まないサンプルでは、透明性がかなり高いことを確認しており、焼結助剤の存在は予想されるとおり成形体の透明性を低下させる。

4.4 アルミナ成形体

図8に成形圧力がアルミナ成形体の構造におよぼす影響を示す。成形圧20MPaでは直径数10μmの円形の構造が多数認められる。これらは、破壊されている

図7 窒化ケイ素粉体顆粒

図8 アルミナ成形体内部構造の成形圧力による変化
(浸液透光法)
(a) 20MPa, (b) 100MPa, (c) 600MPa

い顆粒に対応すると考えられる。成形圧力100MPaでは顆粒はつぶれて、完全円形状の構造は認められないが、円弧の一部は容易に認められる。また3個の顆粒の境界に対応する放射状の構造も認められる。これらの成形体中の欠陥は、成形圧力600MPaでは、非常に少なくなるが、注意深く調べると依然として一部が残存していることがわかる。その濃度は1立方ミリメートルあたり数個程度と考えられ、セラミックスの強度試験用JIS試験片の破壊源となる可能性をもっている。

円形の構造は、実際には球形をもつであろう顆粒の表面あるいはその表面とマトリックスとの界面を、接線方向から観察することによってのみ認められるものと考えられる。顕微鏡の焦点をずらして観察を行っても、この接線方向以外の位置での顆粒-マトリックス界面は全く認められないことから、その界面は極めて薄いものと考えられる。

また、成形体中には、棒状の構造が多数認められる。その濃度は顆粒中の棒状構造のそれと同等であり、顆粒中に存在した粉体凝集体によるものと考えられる。市販粉体としては世界最高レベルの高性能粉体とされ

(a)

(b)

(c)

図9 アルミナ成形体内部構造の成形圧による変化
(SEMによる破面観察)
(a) 20 MPa, (b) 100 MPa, (c) 600 MPa

る本試料で、このような構造が多数認められたことは予想外のことである。これは、本方法の高い欠陥発見能力を示すものとも考えられる。

これらの棒状構造は焼結体中の破壊源形成と密接に関係する可能性がある。本試料は常圧焼結により700 MPa程度の強度が得られる粉体であり、もし破壊源が気孔であれば、その強度はHIP焼結により著しく改善されると考えられる。しかし我々が別に行った予備的研究では、その強度はHIP焼結を行っても、あまり変わらなかった。破壊源は、使用したHIP条件(予備焼結温度より50℃低温において圧力100 MPaで2時間)では除去できない性質のもの、たとえば密度の不

均一による内部集中応力などである可能性がある。ただ、表面加工傷による影響など、他の要因による可能性も考えられるため、この点については現在検討を進めているところである。

図9に比較のため、成形体破断面のSEM写真を示す。SEM観察では、破面の表面構造に関しては非常に微細スケールでの評価が行えるが、成形体の内部構造あるいは平均構造については、その評価能力は浸液透光法よりはるかに劣る。通常のSEM観察では、成形圧600 MPaの成形体は均一な構造をもつと判定される。前にも説明したとおり、これはSEMにおける評価体積が小さく、低濃度の欠陥を見逃していることが原因である。サンプリングした試料の全体積を評価できる本方法は、種々の制約はあるが、高強度材料の成形体中にある欠陥の評価に非常に有力である。

5. ま と め

見えるままが必ずしも真実とはいえない場合もあるが、視覚的な情報は、材料中の欠陥の様子を知る上で非常に有用である。ここで示した内部構造は、あるいは従来からその存在が知られていたものも多いと思うが、このように実際に見てみると、そのもつインパクトがまた違うであろう。ここでの結果は、市販品として現在の最高レベルにある粉体や成形体が、おそらく非常に高度の技術で製造されたにもかかわらず、驚くほど多くの欠陥を含んでいることを示している。これは、セラミックスの高性能化を推進するには、粉体合成および成形プロセスの抜本的改善が必要であり、またそうすることによりセラミックスの大幅な高性能化が可能なのも示している。本手法は非常に手軽に行え、成形体評価の他に顆粒の製造管理用としても直ちに利用できるもので、多くの方に利用して頂きたい。詳細な評価を通じてセラミックスの特性が向上し、その普及が促進されたら筆者として望外の喜びである。操作上疑問点があればご一報されたい。

引 用 文 献

- 1) 植松敬三, 金 鎮映, 加藤善二, 内田 希, 斎藤勝一: 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, 515 (1990)
- 2) Uematsu, K., J.-Y. Kim, M. Miyashita, N. Uchida and K. Saito: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2555 (1990)
- 3) Kim, J.-Y., M. Inoue, Z. Kato, N. Uchida, K. Saito and K. Uematsu: *J. Mater. Sci.*, (in press)
- 4) Zheng, J. and J. S. Reed: *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 810 (1989)
- 5) 山口 喬, 柳田博明編, 宮内克己, 戸田亮三著: “セラミックスサイエンスシリーズ3, オプトセラミックス”, p.4, 技報堂(1984)
- 6) Kingery, W. D. 他著, 小松和蔵他訳: “セラミックス材料科学入門(基礎編)”, p.631, 内田老鶴圃(1981)
- 7) 日本化学会編: “化学便覧(改訂3版, 基礎編II)” p.II-557, 丸善(1984)