

粒子複合化プロセスによる
ナノ粒子分散型窒化ケイ素セラミックスの開発
Development of Nano-particle Dispersed Si_3N_4 Ceramics Using
Composite Powders Prepared by Mechanical Treatment

多々見純一^{a)}，渡邊 洋史^{b)}，脇原 徹^{c)}，米屋 勝利^{d)}，目黒 竹司^{e)}

Junichi TATAMI, Dr., Hiroshi WATANABE, Dr., Toru WAKIHARA,

Katsutoshi KOMEYA, Dr., Takeshi MEGURO, Dr.

横浜国立大学大学院 環境情報研究院

Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University

a) 准教授 Associate Professor, b) 大学院生 Graduate School Student,

c) 助教 Assistant Professor, d) 特任教授 Distinguished Professor,

e) 教授 Professor

1. はじめに

21世紀のIT，環境，エネルギー関連のブレークスルーには摩擦と摩耗の制御が不可欠であり，これが部品材料技術革新のキーテクノロジーになると考えられる。例えば，ベアリングは航空宇宙，半導体など各種極限環境で用いるためのものが求められている。窒化ケイ素 (Si_3N_4) セラミックスは高剛性，高強度，高靱性，軽量，低熱膨張，高熱伝導率，高耐食性などベアリング材料として最適な特性を有しており，これを用いたセラミックスベアリングの開発と実用化が行われてきた。

これまで，我々の研究グループでは，ベアリング用 Si_3N_4 セラミックスについて研究を進めてきた。市場にある最も典型的なベアリング用 Si_3N_4 セラミックスは，難焼結性である Si_3N_4 の液相焼結のための一般的な焼結助剤である Y_2O_3 と Al_2O_3 だけでなく TiO_2 と AlN が添加されて作製されている。我々はこれまでに TiO_2 と AlN の同時添加が低温での緻密化を促進すること，および TiO_2 と AlN あるいは Si_3N_4 が焼成中に反応して， TiN が生成し，その TiN が酸化チタンと同じ大きさで粒界に存在していることを明らかにしてきた。また，軸受などにおいて材料にくり返し接触とすべりが作用することから，これらの力学的環境による材料の損傷を評価することが必要である。さら

に，球状圧子圧入試験により Si_3N_4 セラミックスのくり返し接触損傷を評価した結果， TiN が Si_3N_4 セラミックスの粒界に分散して存在することにより，高いくり返し数での材料の劣化が抑制され，長寿命化が達成されることも明らかにしてきた。すなわち， TiN 粒子の Si_3N_4 セラミックスへの分散は高信頼性が要求されるベアリング材料としての応用には不可欠である。この長寿命化は TiN が分散した Si_3N_4 セラミックスの破壊抵抗曲線が， TiN のないものと比較して，初期値が高く，上昇傾向が小さいことに起因している。

現在，ボールに Si_3N_4 セラミックスをリングに軸受鋼を用いたハイブリッドベアリングが高いコストメリットから多く用いられているが，この際には， Si_3N_4 ボールと軸受鋼リングの間のすべりによる摩耗も生じる。そこで，ディスクに Si_3N_4 セラミックス，ボールに軸受鋼を用いたボールオンディスク試験によりその摩耗挙動についても評価した。その結果，大きな TiO_2 を用いた場合，すなわち，大きな TiN が分散している場合にはボールが大きく摩耗していることがわかった。摩耗面の走査型プローブ顕微鏡像から，粗大な TiN が分散している Si_3N_4 を用いた場合には，ボールの摩耗面に TiN と同程度の大きさの溝が形成されている様子が観察され，大きな TiN が分散した Si_3N_4 の研磨面には高硬度の TiN が突出して存在していたことから，この溝は高い硬度を有する TiN によるア

ブレッシブ摩耗で形成されたものであると考えられる。この結果から類推すると、ナノサイズのTiNを分散すれば、TiNが存在しない場合と同程度の摩耗率が実現できると予想される。

Si₃N₄セラミックスの製造プロセスは、原料粉末を焼結助剤と混合し、成形した後、焼成、加工する。この中で、TiN ナノ粒子の分散を支配するのは混合プロセスである。Si₃N₄粉末と焼結助剤と湿式混合して分散媒を除去した後も、凝集しやすいナノサイズのTiO₂の再凝集を抑制して均一な分散を保持しておくことが解決すべき課題となる。そこで本研究では、TiNの原料となるTiO₂ナノ粒子の均一分散技術の確立を行うために、TiO₂ナノ粒子の液中への均一分散とともに、機械的粒子複合プロセスによるTiO₂ナノ粒子の分散により、TiN ナノ粒子分散Si₃N₄セラミックスを作製し、低相手攻撃性を実現することを目的とした。

2. Si₃N₄粒子とTiO₂ナノ粒子のプレミックス

本研究では、まず、実験室レベルで使用可能なエタノールを分散媒に用いてTiO₂ナノ粒子を分散し、TiN ナノ粒子 Si₃N₄セラミックスの作製を試みた。粒径20nmのTiO₂(日本アエロジル(株), P-25, BET比表面積: 46 m²/g)と分散剤として分子量300~10000のPolyethyleneimines(日本触媒(株), PEI)およびクエン酸アンモニウム(AC)を用いてボールミルで24時間混合した。図1に分散剤を用いて調整したスラリーの沈降実験の結果を示す。これより、分子量300あるいは1200のPEIを用いた場合には、長時間でも良好に分散して安定したスラリーが得られることがわかった。また、図2にACを用いた場合の沈降実験の結果を示す。ACでもPEIと同様にTiO₂の沈降は抑制された。図3にACおよび分子量1200のPEIを用いた場合のTiO₂スラリー中の粒度分布を示す。分子量1200のPEIを用いることにより、TiO₂は一次粒子サイズでエタノール中に分散していることが確認された。以上より、PEI1200あるいはACを用いることで、ナノサイズのTiO₂をスラリー中に均一分散できることが明らかとなった。

3. 粒子複合化によるTiO₂ナノ粒子の均一分散技術の開発

ナノサイズの粒子は液中では均一分散していたと

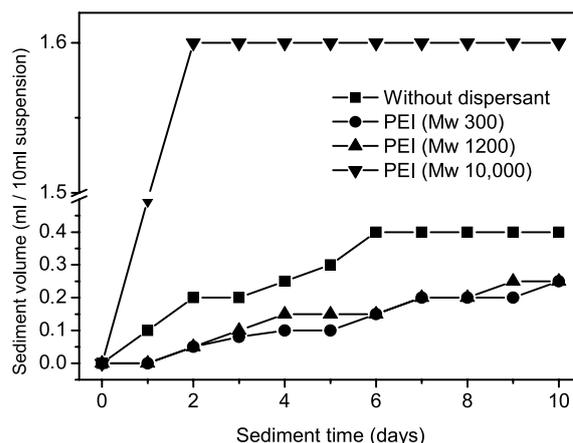


図1 分子量の異なるPEIを用いて調整したTiO₂スラリーの沈降実験の結果

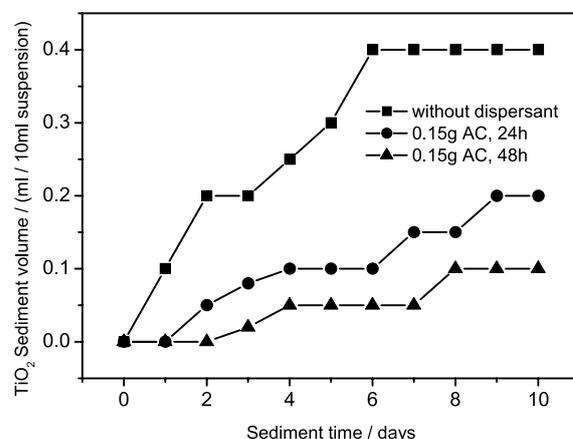


図2 クエン酸アンモニウムを用いて調整したTiO₂スラリーの沈降実験の結果

しても、スラリーの乾燥工程にて再凝集してしまう可能性がある。そこで、本研究では、ドライ状態にてナノサイズのTiO₂をSi₃N₄と複合化させることにより、TiO₂を凝集させずに均一分散させる技術の開発を

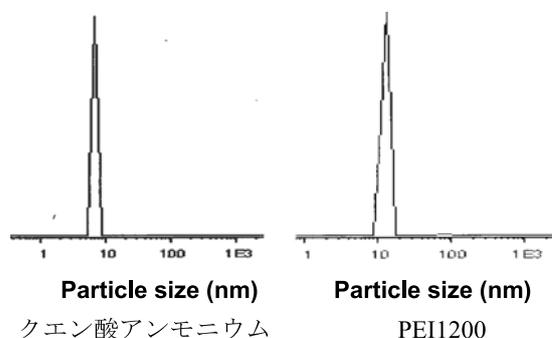
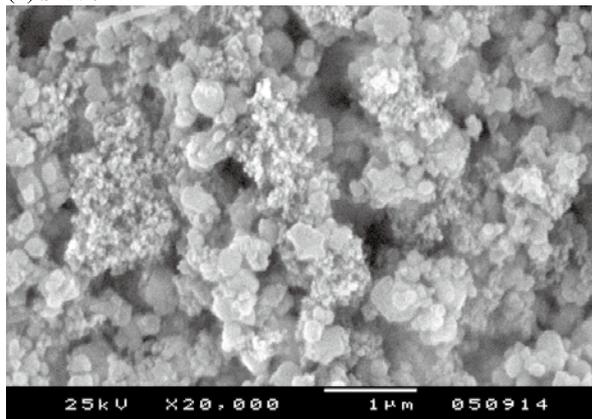
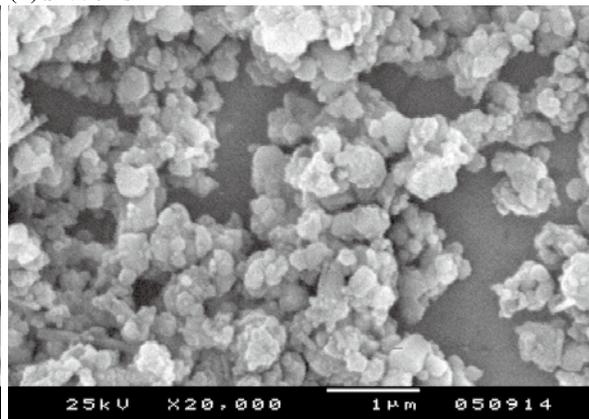


図3 クエン酸アンモニウムあるいは分子量1200のPEIを用いて分散したTiO₂ナノ粒子の粒度分布

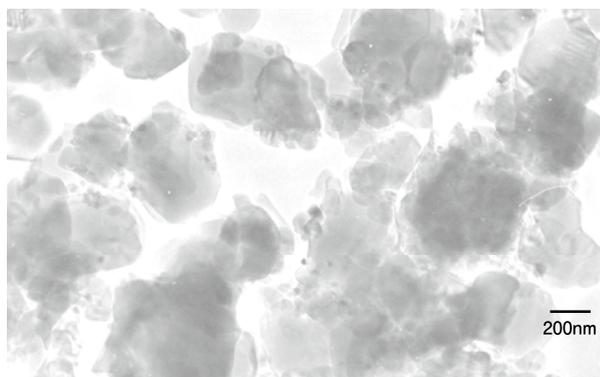
(a)複合化前



(b)複合化後

図4 複合化前後の $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ 粉末のSEM写真

行った。原料として平均粒径：20nmの TiO_2 粉末（日本アエロジル(株)，P-25，純度>99.5%）および Si_3N_4 （宇部興産(株)，SN-E-10，純度>98%，平均粒径：0.6 μm ）を用いた。重量比で92：5になるように Si_3N_4 と TiO_2 を粒子複合化装置（ホソカワミクロン(株)製，ノビルタ）に投入し，回転数約5000rpm，処理時間10min，負荷約0.55kWで粒子複合化を行った。また，前節の手法によりエタノールにて Si_3N_4 と TiO_2 を均一分散させてから乾燥させて得られたプレミックス粉末も同様に複合化処理を行った。図4に粒子複合化前後の粉末のSEM写真を示す。これより，複合化前には TiO_2 粒子が凝集している様子が見られたのに対して，複合化処理後にはこのような凝集体は確認されなかった。図5に複合化粒子のTEM写真を示す。これより，20nmの TiO_2 粒子は凝集することなく Si_3N_4 上に存在しており， $\text{TiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 複合粒子を形成できることがわかった。

図5 $\text{TiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 複合粒子のTEM写真

4. 各種分散方法で調整した原料を用いた Si_3N_4 セラミックスの作製

前節までの手法により混合した Si_3N_4 とナノサイズの TiO_2 の混合粉末（表1中 $A_0\sim A_5$ およびE）を原料として用いて，これに焼結助剤として， Y_2O_3 （RU-P信越化学(株)）， Al_2O_3 （AKP-30）， TiO_2 （堺化学(株)）， AlN （グレードF，(株)トクヤマ）を添加した。これらに分散剤（セルナE305，中京油脂(株)）を加えて，ボールミルによりエタノール中で96時間混合した。エタノールを除去した後，シクロヘキサンに溶解したパラフィンをバインダーとして添加して，60メッシュのナイロン篩に通篩することで造粒した。得られた顆粒を用いて，50MPaの圧力で一軸加圧成形し，さらに，200MPaの圧力で静水圧加圧成形することにより， $\phi 15\times 7\text{mm}$ および $\phi 15\times 20\text{mm}$ の成形体を作製した。これらの成形体中のバインダーを500 $^{\circ}\text{C}$ の空气中で熱処理して除去した後，雰囲気加圧焼結炉（ハイマルチ5000，富士電波工業(株)）を用いて，最高温度1600 \sim 1800 $^{\circ}\text{C}$ ，保持時間0 \sim 120分，昇温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，0.9MPa N_2 の条件で焼成した。図6に Si_3N_4 セラミックスの研磨面の原子間力顕微鏡DFMモードの形状像を示す。いずれの図中においても，白く明るい部分がTiNである。これより，湿式混合のものよりも粒子複合化を行った場合の方が小さなTiNが均一に分散している様子が確認された。特に，湿式混合にてプレミックスしてから粒子複合化をした場合には，TiNがさらに均一に分散していることもわかる。すなわち，湿式と粒子複合化を適切に組み合わせることでナノ粒子の分散性を大きく向上できること

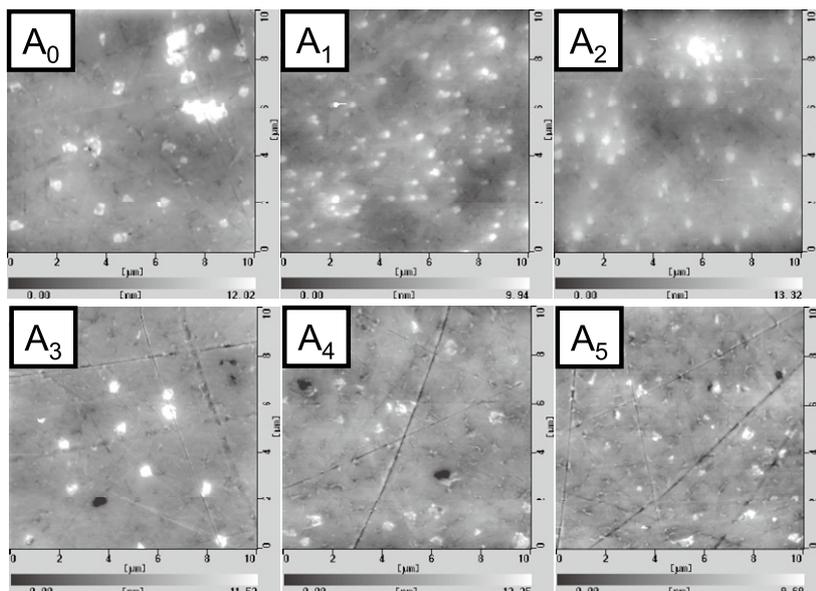


図6 TiN粒子分散Si₃N₄セラミックスの研磨面の走査型プローブ顕微鏡DFMモードの形状像(A₀~A₅は表3参照)

が明らかとなった。

5. TiNナノ粒子分散Si₃N₄セラミックスのトライボロジー特性

前節で作製した各種Si₃N₄セラミックスのトライボロジー特性をボールオンディスク試験により評価した。ボールには半径3 mmのSUJ 2(軸受鋼)を、ディスクには作製したSi₃N₄セラミックスを用い、荷重5 N、摺動距離250mの条件で試験を行った。試験後のSi₃N₄ディスクおよびSUJ 2ボールの摩耗体積を算出するとともに、摩耗面の走査型プローブ顕微鏡観察を行った。表1に試験後のディスクおよびボールの摩耗体積を示す。これより、Si₃N₄ディスクの摩耗体積はナノサイズのTiO₂粒子の分散方法によらず、ほぼ一定であった。これに対してボールの摩耗体積は

粒子複合化処理を行ったものが湿式混合のみのものと比較して摩耗量は小さかった。特に、TiO₂とSi₃N₄をプレミックスしてから複合化処理をしたもの(表中A₅およびA₆)は、従来の分散剤と混合方法で作製したもの(表中A₀)と比較して摩耗体積が半分以下になっていた。この値は、TiO₂とAlNを添加せずに作製したSi₃N₄セラミックス、すなわち、相手攻撃性の要因となるTiNが存在していないSi₃N₄セラミックス(表中E)の摩耗体積とほぼ同等であった。これより、湿式混合によるプレミックスと粒子複合化処理を行うことによって、TiNナノ粒子が均一に分散したSi₃N₄セラミックスを実現でき、相手攻撃性を低減することが可能であることがわかった

表1 Si₃N₄ディスクおよびSUJ2ボールの摩耗体積(5N, 250m)
単位:m³

	ディスク	ボール	手法	分散剤
A ₀	9.8×10 ⁻¹²	3.9×10 ⁻¹²	湿式混合	セルナ
A ₁	8.1×10 ⁻¹²	5.3×10 ⁻¹²		AC
A ₂	8.8×10 ⁻¹²	5.8×10 ⁻¹²		PEI1200
A ₃	9.4×10 ⁻¹²	2.7×10 ⁻¹²	粒子複合化	セルナ
A ₄	9.9×10 ⁻¹²	1.6×10 ⁻¹²	プレミックス + 粒子複合化	AC
A ₅	9.5×10 ⁻¹²	1.5×10 ⁻¹²		PEI1200
E	10.0×10 ⁻¹²	1.6×10 ⁻¹²	湿式混合	セルナ

6. おわりに

ナノスケールで微構造制御されたセラミックスを実現するために原料として用られるナノ粒子は極めて凝集しやすく、一般的な湿式混合によるプロセスだけではセラミックス中へのナノ粒子の均一分散は困難である。本研究で示したように、機械的手法によるナノ粒子複合化プロセスはナノ粒子の均一分散には極めて有効である。今後、本手法によるセラミックスの高性能化と高信頼性化の更なる発展が期待される。

Captions

- Fig. 1 Sediment volume of TiO_2 slurry prepared using PEI of different molecular weight
- Fig. 2 Sediment volume of TiO_2 slurry prepared using ammonium citrate
- Fig. 3 Particle size distribution of TiO_2 dispersed using ammonium citrate or PEI (Mw 1200)
- Fig. 4 SEM photographs of Si_3N_4 - TiO_2 powders before and after mechanical treatment
- Fig. 5 TEM photograph of Si_3N_4 - TiO_2 composite particles
- Fig. 6 DFM images of polished surfaces of TiN particle dispersed Si_3N_4 ceramics