

微粒子複合化・構造制御とその応用展開

Particle Composite and Microstructure Control Process, and Their Application

多々見 純一¹, 中野 裕美²

Junichi TATAMI, Hiromi NAKANO

1 横浜国立大学, 2 豊橋技術科学大学
Yokohama National University, Toyohashi University of Technology

Abstract

A mechanical particle composite process was applied to develop several kinds of advanced ceramics. Nanoparticles were stuck on a larger particles and they were well dispersed in powder mixtures. In most cases, microstructure of the developed advanced ceramics was very uniform. CNT-TiO₂ nanocomposite particles for electrically conductive CNT-dispersed Si₃N₄ ceramics from, AlN-Y₂O₃ nanocomposite particles for AlN ceramics having highly electrical insulation, ZnO-Al₂O₃ nanocomposite particle for ZnO ceramics with highly electrical conductivity, Al₂O₃-carbon black nanocomposite particles for pore size and morphology-controlled porous Al₂O₃ ceramics, and BaCO₃-TiO₂ nanocomposite particles for synthesis of tetragonal BaTiO₃ nanoparticles having highly crystallinity were prepared by the mechanical particle composite process. It was shown that the mechanical particle composite process is very effective in the microstructure control and improvement of many kinds of properties of advanced ceramics.

1. はじめに

金属, セラミックス, 高分子およびこれらの複合材料の多くが, 粉体を利用して作製されている。このような材料の特性は, 原子間の結合や結晶構造だけでなく, 粒径, 粒界, 不純物, 第二相粒子, 気孔, 欠陥などの微構造に依存する。特に, 粉体を原料として製造される材料においては, 後者の微構造因子が粉体プロセスから強く影響を受ける。すなわち, 粉体の構造と存在状態の制御が, 材料の高機能・多機能化のキーポイントとなる。例えば, 材料中にナノ粒子という不均質構造を積極的に導入したナノコンポジット材料は, ミクロスケールのコンポジットと比較して優れた特性を有することが知られており, ナノ粒子の分散による新機能の発現・機能の多重化も可能になる。しかし, ナノ粒子を凝集した状態で添加しても, 得られる材料の特性は粗大な粒子を添加したものと同じかそれ以下

となってしまう, ナノ粒子添加のメリットを得ることはできない。粉体による材料構造制御を実現する重要な手法の一つが, 微粒子複合化である^{1) 2)}。本稿では, これまでに我々が行ってきた先進セラミックスについての機械的処理による微粒子の複合化と構造制御について, いくつかの実例を挙げながら報告する。

2. 機械的処理によるナノ複合粒子の調製とセラミックスへの応用

2.1 CNT分散導電性Si₃N₄セラミックス

窒化ケイ素 (Si₃N₄) セラミックスは機械的特性, 化学的安定性に優れた材料であり, ベアリングなどへ応用されている³⁾。近年, 絶縁体である Si₃N₄ セラミックスにカーボンナノチューブ (CNT) を分散させることにより導電性を付与する研究が注目されている⁴⁾が, 所望の特性を発現するためには CNT の分散

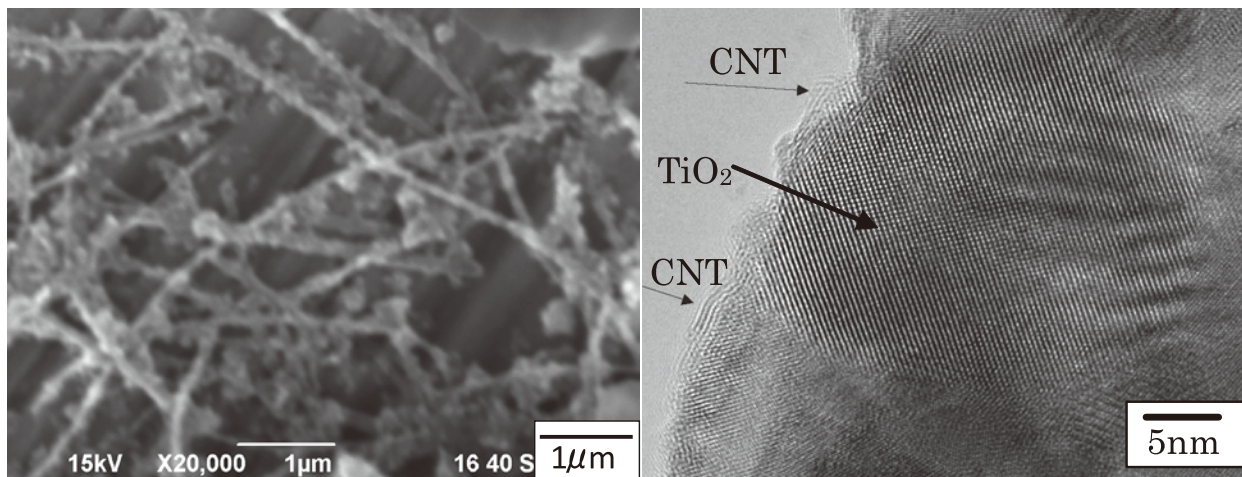


図1 機械的処理で調製した TiO_2 -CNT ナノ複合粒子の SEM および TEM 写真

がキーププロセスとなる。これを受けて、我々は機械的粒子複合化により Si_3N_4 セラミックスの焼結助剤の一つである TiO_2 粒子と CNT からなる複合粒子を調製し、これを用いて CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスを作製した⁵⁾。

まず、粒径20nmの TiO_2 と CNT を TiO_2 : CNT = 10 : 1 および 5 : 1 の重量比で秤量した。これらの原料粉体を、機械的粒子複合化装置（ノビルタ NB-130（ホソカワミクロン（株）製））を用いて、1.5kw、10分保持の条件で機械的処理を行った。複合粒子の微構造観察の結果、CNT は TiO_2 と複合粒子を形成して良好に分散していることが確認された（図1）。

この複合粉体を用いて、 Si_3N_4 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 AlN が重量比で 92 : 5 : 5 : 3 : 5、CNT が外掛けで 0.5、1.0wt% となるように、エタノール中で湿式混合した。スラリーを乾燥して得られた造粒粉体を用いて、一軸成形及び CIP 成形にて成形体を作製した。脱脂した成形体を 0.9 MPa N_2 雰囲気下にて 1700 ~ 1800°C、2 h の条件でガス圧焼結した。さらに 100 MPa N_2 雰囲気下、1700°C、1 h の条件で HIP 処理を施した。焼結体の相対密度はいずれも 95% 以上となり、緻密な焼結体を得ることができた。導電率測定の結果、CNT が 0.5wt% の試料では導電性は発現しなかったが、1.0wt% の試料では 2.8 ~ 6.5 S/m の導電率を有し、焼結温度が高いほど高い導電率を示した。SEM による微構造観察の結果、多くの CNT が Si_3N_4 セラミックス中に残存しており（図2）、これらが導電パスとなったと考えられる。また、曲げ強度と破壊靱性は湿式プロセスで作製したものとはほぼ同程度の値となった。すなわち、乾式プロセスである機械的粒子

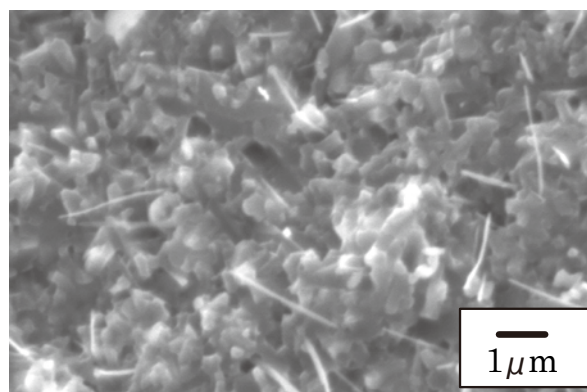


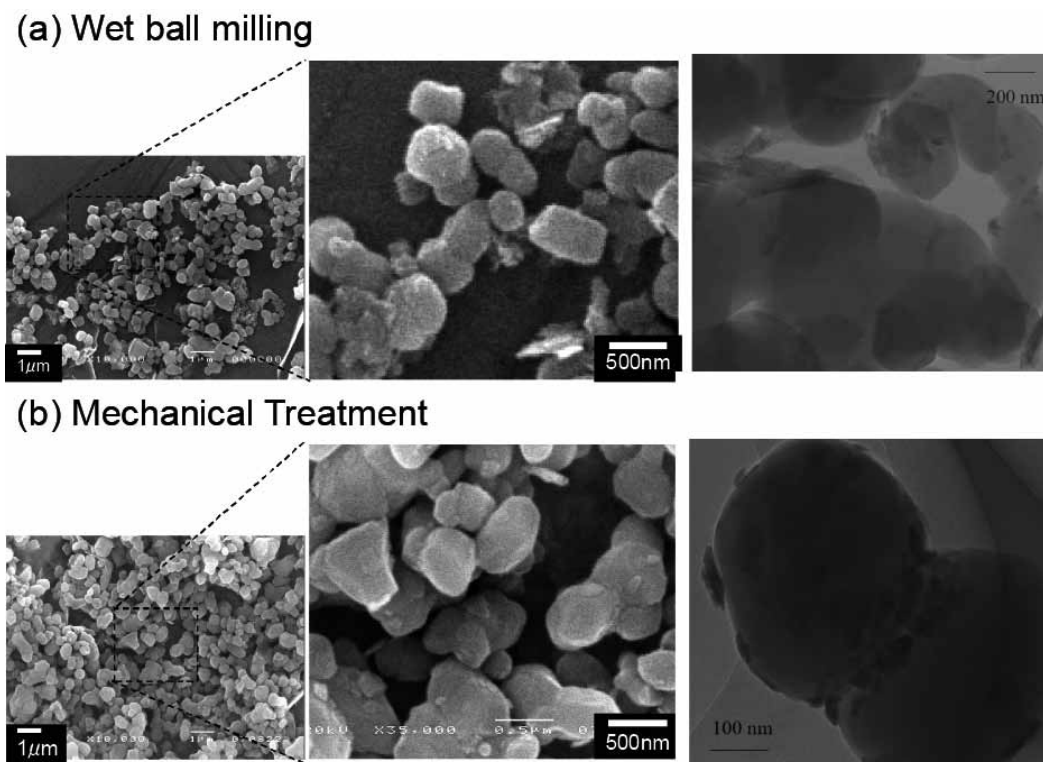
図2 1700°C で焼成した CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスの破面の SEM 写真（CNT1wt%）

複合化により従来の湿式プロセスより簡便に CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスを作製できることが分かった。

2.2 AlNセラミックスの電気抵抗制御

AlN セラミックスは高い熱伝導率を活かして、放熱用絶縁基板などに応用されている⁵⁾。このような AlN セラミックスは、 Y_2O_3 などの焼結助剤を添加した液相焼結で緻密化が図られる。特性向上のためには、均質な微構造を実現することが必須であるが、このためには焼結助剤の均一分散が不可欠である。そこで、機械的処理により AlN- Y_2O_3 ナノ複合粒子を調製し⁶⁾、これを用いた AlN セラミックスの作製を試みた。

原料粉末として高純度かつ微細な AlN 粉末と平均粒径 50nm の高純度 Y_2O_3 粉末を用いた。これらの粉末を 1 wt% Y_2O_3 となるように湿式混合でプレミックスした後、機械的粒子複合化装置（ホソカワミクロン（株）：NOB-130）によりナノ複合粒子を調製した。こ

図3 AlN-Y₂O₃混合粉体の微構造

れを用いて作製した成形体を N₂雰囲気0.6MPa, 1650～1850℃, 2 h の条件で焼成した。また, ボールミルによる湿式混合のみを行った試料も同様に焼結体を作製して評価した。

SEM および TEM 観察の結果, Y₂O₃ ナノ粒子は AlN 表面に接合して均一に分散して存在していることがわかった (図3)。このようなナノ複合粒子を用いて作製した AlN セラミックスの構成相は, 焼成温度と混合プロセスによらず AlN と YAG であった。AlN セラミックス中に存在する第2相の YAG の粒径は, ボールミルでは広い分布を有しているのに対して, 粒子複合化プロセスでは均一かつ微細に分散していた (図4)。AlN セラミックスの相対密度と熱伝導率は焼成温度の上昇とともに増加したが, ボールミルと粒子複合化プロセスでほぼ同じ値であった。一方, 体積抵抗率は, いずれの焼成温度でもボールミルより機械的粒子複合化プロセスの方が高い値となった。これは, 粒子複合化プロセスにおいて第2相の YAG が微細かつ均一に分散していることに起因していると推測される。

2.3 ZnOセラミックスの導電率制御

ZnO は優れた電氣的, 力学的, 光学的特性を活か

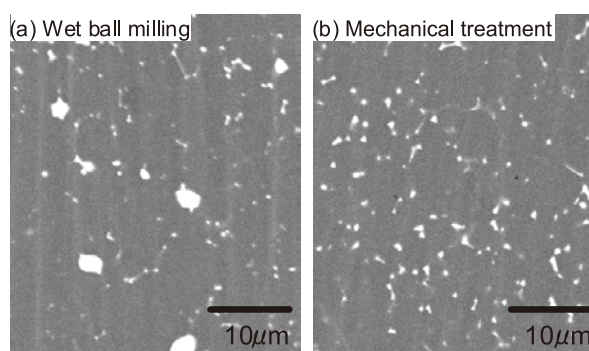


図4 AlN セラミックスの微構造 (反射電子像 (組成像))

して, 多くの分野に応用されている機能性材料である。機能向上のために各種微量成分の添加が行われており, 例えば, ZnO への Al₂O₃ の添加は導電率の向上に効果的である。これを受けて我々は, 機械的粒子複合化プロセスにより調製した Al₂O₃ ナノ粒子 / ZnO 複合粒子を用いて ZnO セラミックスを作製し, 電氣的特性や微構造に及ぼす Al₂O₃ 添加量と粉末調製プロセスの影響について検討した⁷⁾。

原料粉末として平均粒径 7 nm の γ -Al₂O₃ と平均粒径 400 nm の ZnO を用いた。本実験では, ZnO と Al₂O₃ の混合比が 1 : 0.01 及び 0.001 mol となるように

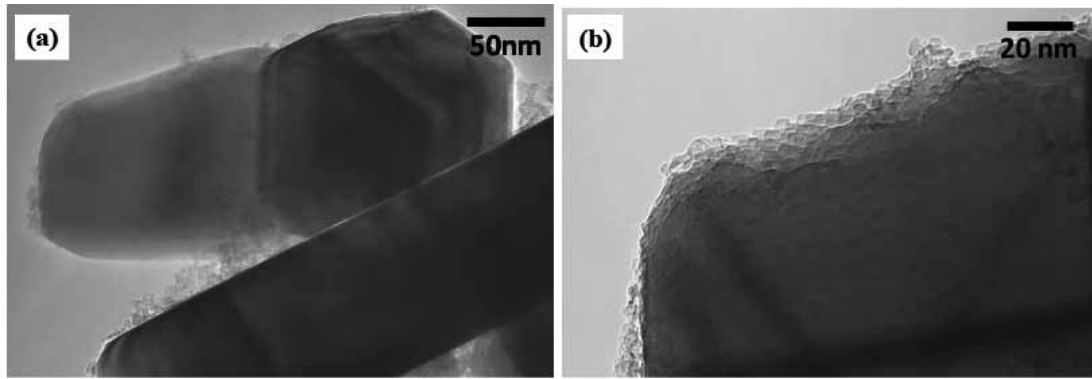


図5 機械的処理で調製した ZnO-Al₂O₃ ナノ複合粒子の TEM 写真 ((b) は (a) の拡大図)

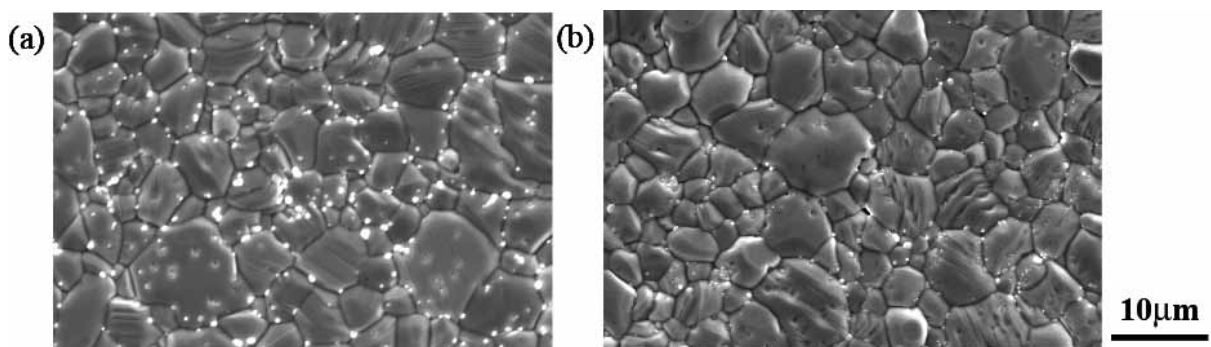


図6 1.0mol%Al₂O₃添加 ZnO セラミックスの微構造 (a) ボールミル (b) 機械的処理

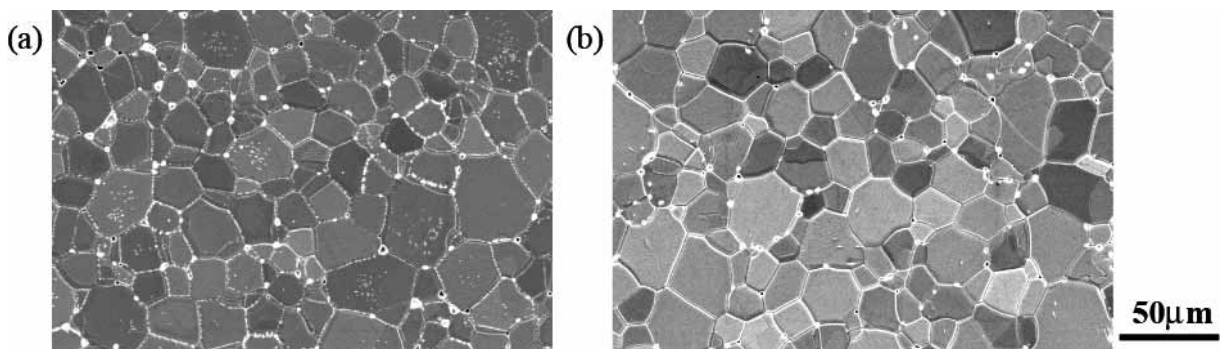


図7 0.1mol%Al₂O₃添加 ZnO セラミックスの微構造 (a) ボールミル (b) 機械的処理

調整した。プレミックスとして、Al₂O₃ボールを用いた乾式混合を行った。その後、機械的粒子複合化装置(ホソカワミクロン株, NOB-130)により粒子複合化を行った。図5に機械的処理により混合を行った粉末のTEM像を示す。寸法の大きい濃い色の粒子がZnOである。γ-Al₂O₃の明らかな凝集体は確認することができなかった。ZnO粒子の表面近傍を拡大して観察した結果、図5(b)に示すようにZnOの表面に約10nm程度の非常に微細な粒子が鱗状に分散している

様子が確認された。添加したγ-Al₂O₃粒径が7nmであることから、機械的処理によりZnO粉末の表面にγ-Al₂O₃粒子が接合したことが確認できた。

得られた粉末を造粒した後、50MPaで一軸成形、200MPaでCIP成形した。これを、1400℃、5℃/min、2h、大気中の条件で焼成して焼結体を作製した。得られた焼結体の密度測定、微構造観察、および、電気特性評価を行った。また、比較試料としてエタノールによる24hのボールミル湿式混合も行った。

機械的粒子複合化および湿式ボールミルのいずれの混合方法で作製した試料も相対密度約99%の緻密な焼結体が得られた。図6および7に機械的粒子複合化および湿式ボールミルで得られた混合粉体を使用して作製した焼結体の微構造を示す。機械的複合化処理で得られた粉体を用いて作製した試料の方がZnOの粒成長が抑制されている様子が確認された。直流四端子法にて測定した1.0mol% Al_2O_3 添加 ZnO セラミックスの導電率は、湿式ボールミルで333S/cm, 機械的処理で588S/cm, 0.1mol% Al_2O_3 添加 ZnO セラミックスの導電率は、湿式ボールミルで38.5S/cm, 機械的処理で116S/cm という結果をとった。すなわち、いずれの組成でも機械的処理粉末を用いた ZnO セラミックスの導電率は、湿式ボールミル粉末 ZnO セラミックスより2倍以上の高い値となることが分かった。これは、機械的処理により Al_2O_3 が ZnO 表面に均一に分散したことで、粒成長が抑制されるとともに、短時間の焼成で Al が ZnO 内に均一に拡散したことにより、高い導電率を得ることができたと推測される。

2.4 Al_2O_3 多孔体の気孔構造制御

セラミックス多孔体はフィルター、電池、断熱材、触媒担体など多岐にわたる応用がなされている。この場合に機能発現のために重要なのは気孔構造の制御である。ここでは、機械的処理により調製したナノ複合粒子を用いた Al_2O_3 多孔体の気孔構造制御を行った例を示す。球状フェノール樹脂（ベルパール R200, エア・ウォーター(株)製, 平均粒径 $5.8\mu\text{m}$) と高純度アルミナ（TM-DAR, 大明化学工業(株)製, 平均粒径 $0.1\mu\text{m}$) を用いた。これらの粉体を重量比52.5 : 47.5 (=体積比78.0 : 22.0) となるように秤量した。この場合、アルミナ粒子の断面積の総和を樹脂粒子の表面積で除して計算して得られた被覆率は400%となる。これらを機械的粒子複合化装置（ノビルタ NOB-130, ホソカワミクロン(株)製）に投入し、出力0.2~5 kW, 保持時間10分の条件で処理した。図8に機械的粒子複合化後の粒子のSEM写真を示す。機械的粒子複合化時の負荷が増大するほど被覆している粒子が低減していることがわかる。これは、内藤らにより報告されているように、高負荷では付着した粒子の剥離が生じているためであると考えられる。この実験では、0.2kWが適当であることがわかったので、この条件で作製さ

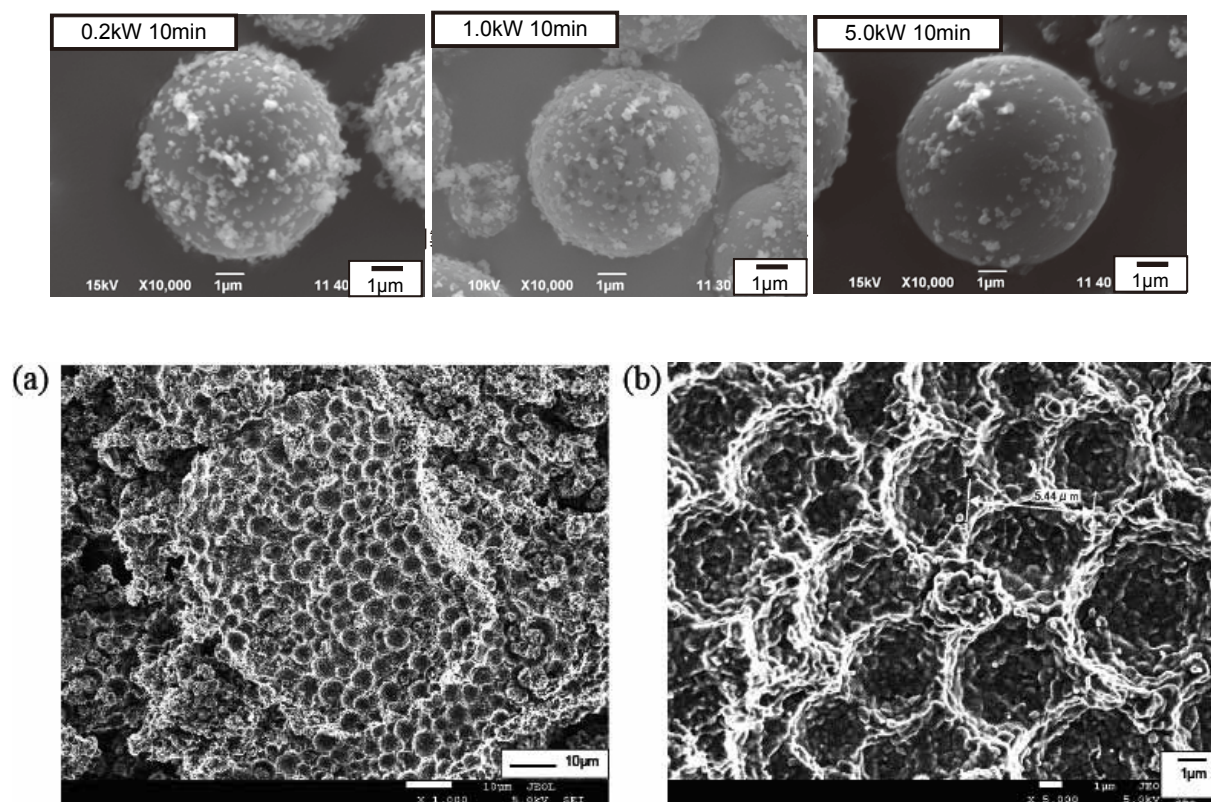


図9 ナノ複合粒子を用いて作製した Al_2O_3 多孔体の SEM 写真 ((b) は (a) の拡大図)

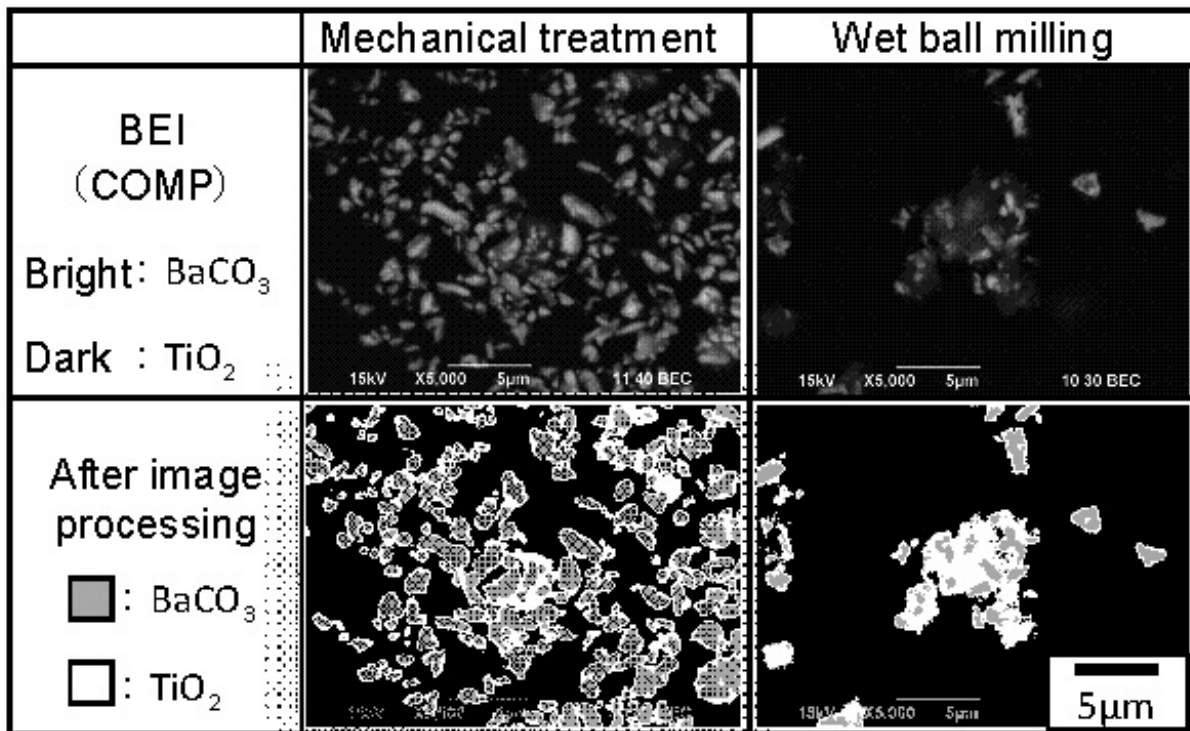


図10 機械的処理および湿式ボールミルで調製した BaCO₃-TiO₂混合粉体の SEM 写真

れた複合粒子を用いて多孔体の作製を行った。

得られた混合粉体にバインダーとしてパラフィンを追加した後、圧力50MPaの条件で一軸成形を行った。得られた成形体を大気中、昇温速度10℃/min、最高温度1400℃、保持時間1hの条件で焼成した。図9に作製されたアルミナ焼結体のSEM写真を示す。図9(a)に示すように球状粒子が比較的規則正しく整列して多孔体を形成していることがわかる。また、図9(b)に示すようにSEM写真から観察される気孔径は約5µm程度であり、造孔剤が消失したことにより多孔体が作製されることが確認された。多孔体の壁の厚さは約0.5~1µmであった。これは、被覆率が40%であることからほぼ妥当であると考えられる。

アルキメデス法により測定した焼結体の密度は1.30g/cm³であった。これは相対密度はとして32.6%、気孔率67.2%に相当している。水銀ポロシメーターにより焼結体の気孔径分布を測定した結果、気孔径分布には0.8µm, 5.2µm, 9.8µmの3つのピークが確認された。特に、0.8µmの気孔が多数存在していることがわかった。前述のSEM写真の通り、多孔体中にはフェノール樹脂に起因した5µm程度の気孔が存在していた。5.2µmの気孔はこれに対応していると考えられる。9.2µmの気孔の起源は明確ではない

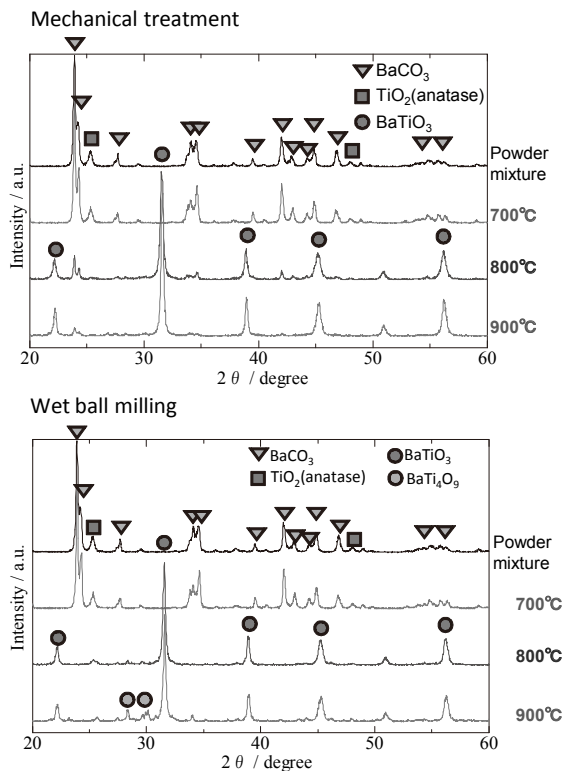


図11 原料混合粉体および種々の温度で焼成して作製した生成物の XRD プロファイル

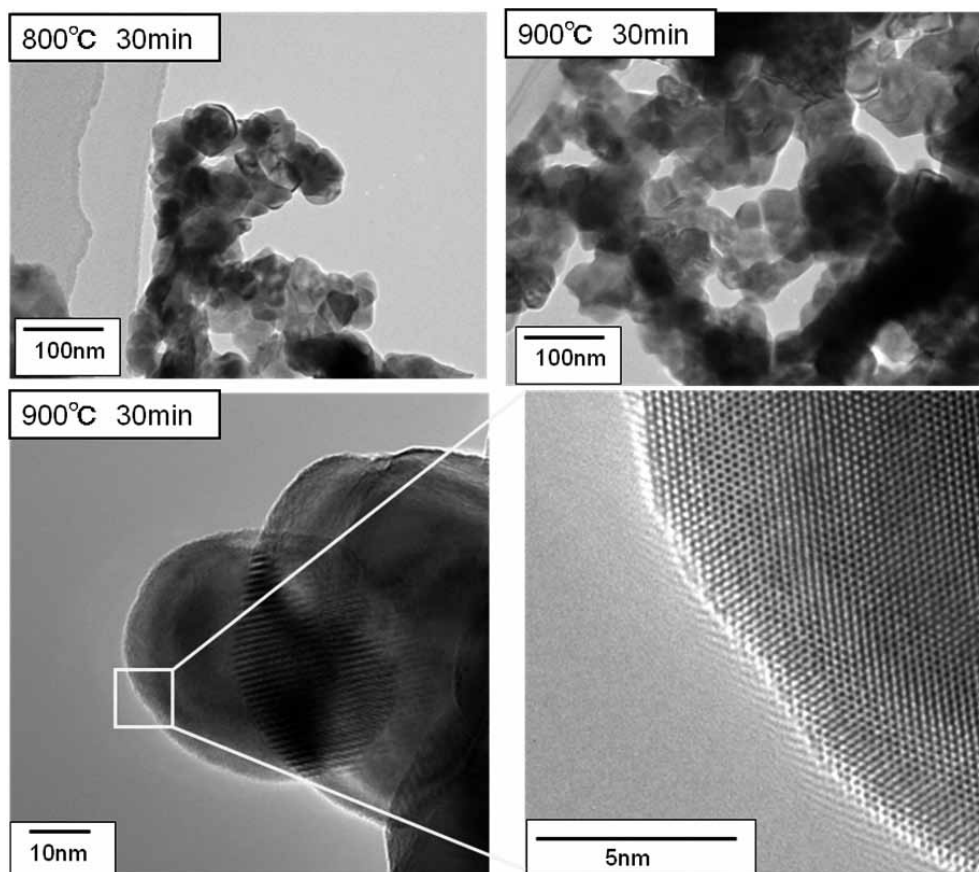


図12 ナノ複合粒子を用いて作製した BaTiO₃粒子の TEM 写真

が、フェノール樹脂2つ分の孔に相当していることから、二つの連結した気孔に起因していると推測される。一方、0.8 μmの気孔は機械的粒子複合化による被覆が不十分な領域によるものと、複合粒子間の気孔に相当していると考えられる。特に後者は連続気孔を形成していると考えられることから、水銀ポロシメーターにより多数の気孔が確認されたものと考えられる。

2.5 BaCO₃-TiO₂系の反応制御

固相反応による物質合成は広い範囲で行われている汎用なプロセスである。固相反応はその界面で起こるが、機械的処理により調製したナノ複合粒子は粒子間で界面を形成することから、効率的な固相反応による物質合成が期待できる。BaTiO₃積層セラミックコンデンサの大容量化に伴う薄層化のために、微細なBaTiO₃粉体が求められている。BaTiO₃はBaCO₃とTiO₂の固相反応で合成されることから、機械的処理で作製したナノ複合粒子の利用は効果的であると予想される。そこで、機械的粒子複合化プロセスにより

BaCO₃粒子とTiO₂ナノ粒子からなるナノ複合粒子を調製し、これを用いてBaTiO₃ナノ粒子を合成することとした。

BaCO₃粉体と平均粒径20nmのTiO₂粉体をBaCO₃:TiO₂=1:1のモル比で秤量した。これらの粉末を、粒子複合化装置(ノビルタNB-130(ホソカワミクロン(株)製))を用いて、5.0kW、10分保持の条件で機械的処理を行った。この混合粉体を、アルミナボートに載せて、大気中、700~900℃、30分保持の条件で焼成した。

混合粉末のSEMによる微構造観察の結果、機械的粒子複合化処理を行った混合粉体では、TiO₂ナノ粒子の凝集体は観察されず、TiO₂は良好に分散していることが確認された(図10)。また、機械的処理前後の粉末の構成相に変化は見られなかった。焼成後の試料のXRDによる構成相同定の結果、700℃で焼成した試料は焼成前のものと同じ構成相であったが、800℃、30分保持の焼成ではBaCO₃が少量残存しているものの、BaTiO₃が主相であることが確認された(図11)。また、900℃、30分保持ではBaCO₃はほぼ消

失し、ほとんどがBaTiO₃に変化していた。XRD プロファイルから算出したBaTiO₃の結晶子サイズは、約20nmと見積もられた。これはTEM観察の結果と良く対応しており、良好な結晶性も確認された(図12)。このように低温でBaTiO₃ナノ粒子が合成されたのは、TiO₂ナノ粒子の均一に分散に起因すると考えられる。

3. おわりに

機械的処理による微粒子複合化とそのセラミックスへの応用展開について概説した。その応用範囲は、今回のセラミックスに限らず多岐にわたると考えられる。接合メカニズムの解明、すなわち、学問分野としてのナノ接合科学なども含めて、今後のさらなる発展に期待したい。

参考文献

- 1) Naito, M., Kondo, A. and Yokoyama, T. (1993): Applications of Comminution Techniques for the Surface Modification of Powder Materials, ISIJ International, No. 33, pp. 915-924.
- 2) Tatami, J., Nakano, H., Wakihara T., Komeya, K., (2010): "Development of Advanced Ceramics by Powder Composite Process," KONA Powder and Particle Journal, No. 28, pp. 227-240.
- 3) 多々見純一, 窒化ケイ素軸受材料 (特集 窒化ケイ素系材料: 過去から未来へ), セラミックス, 47, 20-24 (2012).
- 4) J. Tatami T. Katashima, K. Komeya, T. Meguro and T. Wakihara, Electrically Conductive CNT-dispersed Si₃N₄ Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 88, 2889-2893, 10 (2005).
- 5) Hashimoto, A., Yoshio, S., Tatami, J., Nakano, H., Wakihara, T., Komeya, K., Meguro, T., (2011): "Fabrication of CNT-dispersed Si₃N₄ ceramics by mechanical dry mixing," Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol. 32 pp83-88.
- 6) Daisuke Hiratsuka, Junichi Tatami, Toru Wakihara, Katsutoshi Komeya and Takeshi Meguro, "Fabrication of AlN ceramics using AlN and nano-Y₂O₃ composite particles prepared by mechanical treatment" Key Engineering Materials, 403, 245-248 (2009).
- 7) Satoko Tasaki, Junichi Tatami, Hiromi Nakano, Toru Wakihara, Katsutoshi Komeya, Takeshi Meguro, "Fabrication of ZnO ceramics using ZnO/Al₂O₃ nanocomposite particles prepared by mechanical treatment", Journal of the Ceramic Society of Japan, FEB, 118, 118-121 (2010).

Captions

- Fig. 1 SEM and TEM images of TiO₂-CNT nanocomposite particle prepared by mechanical treatment
- Fig. 2 SEM image of the fracture surface of CNT-dispersed Si₃N₄ ceramics sintered at 1700°C (CNT: 1.0wt%)
- Fig. 3 Microstructure of AlN-Y₂O₃ powder mixtures
- Fig. 4 Microstructure of AlN ceramics (Back scattered electron image (Composition image))
- Fig. 5 TEM photographs of ZnO-Al₂O₃ nanocomposite particles prepared by mechanical treatment. (b) is an enlarged view of (a)
- Fig. 6 Microstructure of 1.0 mol%Al₂O₃ doped ZnO ceramics prepared by (a) ball milling and (b) mechanical treatment
- Fig. 7 Microstructure of 0.1 mol%Al₂O₃ doped ZnO ceramics prepared by (a) ball milling and (b) mechanical treatment
- Fig. 8 SEM photographs of Al₂O₃-phenol resin nanocomposite particles prepared by mechanical treatment
- Fig. 9 SEM photographs of porous Al₂O₃ ceramics prepared using nanocomposite particles. (b) is an enlarged view of (a)
- Fig. 10 SEM photographs of powder mixtures prepared by mechanical treatment and wet ball milling
- Fig. 11 XRD profiles of the raw powder mixtures and the products fired at various temperatures
- Fig. 12 TEM images of BaTiO₃ particles prepared using nanocomposite particles