

微粉体プロセスの高度化による高次構造制御セラミックスの創製

Fabrication of Highly Structure Controlled Ceramics by Advanced Powder Processing

目 義雄
Yoshio SAKKA

物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット, ユニット長
Unit Leader, Materials Processing Unit, National Institute for Materials Science

Abstract

Highly structure controlled ceramics were required for improving their properties. Powder processing using fine particles provides this required control mechanism through advancement of (1) fine particle preparation, (2) surface modification, (3) consolidation, and (4) sintering. Here some elementary techniques are shown such as colloidal processing for preparing fine-grained dense or porous ceramics, texture control using a strong magnetic field, and simulation of electric current activated/assisted sintering (ECAS). As the developments of the above fine powder processing the following advanced ceramics have been demonstrated. (i) Conductive CNT dispersed alumina with excellent mechanical properties by hetero-coagulation of CNT and alumina powders followed by ECAS, (ii) Ordered porous body with controlled pore size and porosity by hetero-coagulation of burnable polymer and ceramic fine particles, (iii) Shell-like structure (nacre) of MAX phase ceramics with excellent mechanical properties by colloidal processing under strong magnetic field, (iv) Crystalline-textured laminated composite by EPD under strong magnetic field.

1. はじめに

先端セラミックスへの新しい機能の付与や性能の向上のためには、組織の微細化が重要で、さらにナノサイズからミクロンサイズの粒径を持つ組織の階層化、傾斜化、配向化が求められている。これらの要求を満たすためには、微粉体プロセスの高度化が必要である¹⁾。粉体プロセスは、①微粉体の合成、②粉体表面処理、③成形、④焼結、の過程を含む。焼結後の微細組織を得るためには、出発原料として微粒子を用いる必要がある。しかし、粒径が小さくなるとともに粒子は凝集しやすくなり、凝集粒子に起因する大きな空隙や不均一な組織になりやすい。その解決策として、微粒子を溶媒中に分散し固化・成形するコロイドプロセスが注目されて来た²⁾。

微粒子の分散・凝集制御により、成形体の細孔分布狭く、高密度に充填できれば、低温で緻密化が進み、

高密度の微細粒体を得られる。また、電荷の異なる互いに良く分散したサスペンションのヘテロ凝集を利用することで、ナノコンポジットや規則配列した多孔体



図1 先端セラミックス創製の要素技術。外場としてパルス通電焼結（左図）と超伝導マグネット（右図）を示す

の作製も可能となる。さらに、コロイドプロセス中に外界から電場、強磁場などを印加することで、高度な微構造制御につながる。図1に我々が進めているプロジェクトの要素技術を示す。ナノ構造体の作製には制御されたナノ細孔の利用も有用で、高性能なセラミックスの開発には高度な解析技術と計算科学、シミュレーションによるフィードバックが不可欠である¹⁾。

2. 粉体プロセスの高度化

2.1 コロイドプロセスによる微細粒焼結体の作製

微粒子を溶液中に分散制御し、固化成形する手法をコロイドプロセスという。鋳込成形法（スリップキャスト）（図2左）は、最も広く用いられているコロイドプロセスであり、石膏等の吸湿性の多孔質の型にサスペンションを流し込み成形する方法である。微粒子を用いるとろ過速度が低下するため、加圧、減圧または遠心力を利用して成形速度を速くする手法も採られている²⁾。一方、帯電した粒子自身が外部より印加した電場の作用を受け基板上へ移動・堆積する電気泳動法（EPD）は、堆積速度が粒径に依存せず速く、電場の制御により層厚だけでなく粒子の配置・配列制御までが可能で、微粒子を原料としたセラミックス高次構造制御体の作製に適している手法である（図2右）³⁾。コロイドプロセスにおいて最も重要なことは、微粒子の溶媒中での分散・凝集の制御である。また、一般に微粒子は凝集しているため、再分散処理をする必要がある。

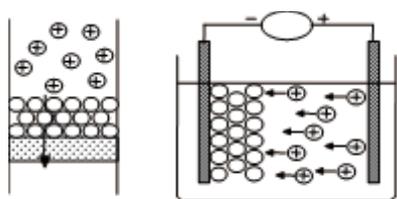


図2 スリップキャスト(左図)と電気泳動堆積(EPD)(右図)

ナノオーダーの微粒子や強く凝集した粒子の再分散処理にはビーズサイズが15~50 μmの小さなビーズを用いたビーズミル処理が効果的である⁴⁾。図3に、平均粒子径48nmの水酸アパタイト（HAP）微粒子および平均粒子径280nmの強く凝集したHPA粒子の超音波照射後と50 μmのジルコニアビーズでミリングした後の写真を示す。微粒子や強く凝集した粒子には超音波照射による分散は困難であるが、ビーズミリン

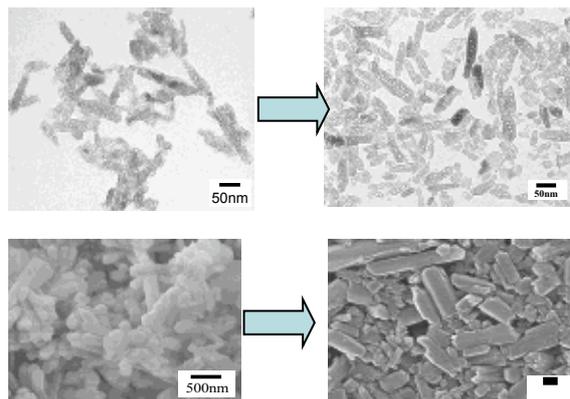


図3 平均粒径48nmのHAP微粒子(上図)および280nmの強く凝集したHAP粒子の超音波照射後(左図)およびビーズミリング後の写真

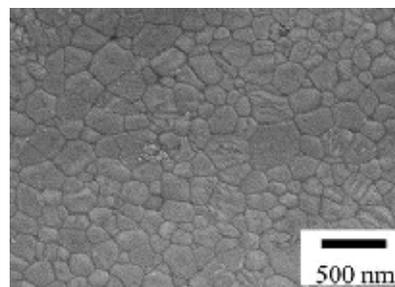


図4 1000°Cで焼結後のHAP微細粒焼結体

グにより再分散が可能であることを示している。HAP微粒子を加圧鋳込成形することにより、細孔分布のそろった密度の高い成形体が作製できた。1000°Cの焼結で図4に示すように、平均粒径170nmの緻密微細粒焼結体の作製に成功した。この緻密微細粒HAPは、超塑性特性を示した。

2.2 強磁場コロイドプロセスによる配向制御

磁気による粒子の回転は結晶磁気異方性に起因する磁気トルクの発生により起こる。その結晶構造が、正方晶や六方晶のような非対称な構造であるならば、結晶軸方向に依存した磁化率に異方性が存在し、その異方性と磁場の相互作用により式(1)のように生じる磁気トルクが粒子を回転させる⁵⁾。

$$T = -\frac{\Delta\chi VB^2}{2\mu_0} \sin 2\theta \quad (1)$$

ここで、Tは磁気トルク、 μ_0 は真空の透磁率、 $\Delta\chi$ は磁化率の異方性、Vは粒子の体積、Bは磁束密度、 θ は粒子の磁化容易軸と磁場印加方向とがなす角度である。常磁性体や反磁性体の磁化率は極めて小さいた

め、磁気トルクは無視されて来た。しかし、近年超伝導技術と冷凍技術の進歩により10Tを超える強磁場が比較的容易に得られるようになり、磁気トルクによる配向が可能になって来た。この強磁場中でコロイド成形することで、反磁性体であり磁化率が極めて小さい α -アルミナ、チタニア、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、酸化亜鉛、窒化ケイ素、水酸アパタイトや各種圧電セラミックスなどにおいて結晶配向付与が可能であることを実証して来た⁵⁾。ここで、アルミナやチタニアは、 c 軸方向の磁化率が ab 軸より大きいため、静磁場印加により1軸配向が可能である。一方、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、酸化亜鉛、窒化ケイ素、水酸アパタイトなどは、 ab 軸の磁化率の方が大きいので、静磁場印加では c 面配向体が得られるのみである。このような場合、回転磁場を用いることにより、1軸配向の作製が可能である。⁶⁻⁸⁾

図5は、12Tの静磁場中で鑄込成形した窒化珪素と回転磁場中で成形した試料を、1800℃で焼結後の微構造を示す。ここでは、焼結助剤として、イットリアとアルミナを5at%添加しているが、針状の β 窒化珪素が静磁場では配向 c 面上でランダムな方向に析出・前立成長しているのに対し、回転磁場では c 軸方向に1軸配向していることが分かる。さらに、焼結助剤としてイットリアと、 MgSiN_2 粉末を用いることにより、 c 軸方向の熱電導度が $176\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ の高熱伝導窒化珪素の作製にも成功した。この手法により作製した窒化珪素を放熱基板として用いると厚さ方向に c 軸とすることが可能であり、パワーエレクトロニクス用の放熱基板として期待される⁸⁾。

さらに、高機能化の組織制御手法として、1軸のみの配向より2軸、さらに3軸配向への高度化が望まれる。2軸配向体作製例として、 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 板状粒子の重力による配向と磁場印加による配向の組み合わせが挙げられる⁹⁾。ミクロンオーダーの板状粒子では、分

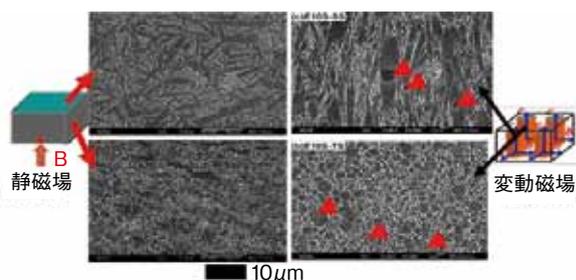


図5 静磁場(左図)と回転磁場(右図)で成形し、焼結後の β 窒化珪素焼結体の微構造

散状態で最も大きなエネルギーは、重力エネルギーであるため、板状粒子は底面と平行に配向し、さらに磁場印加により2軸配向する。また、方位の多軸化の試みとして、磁場印加を順次2方向から行うことにより、 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の2軸配向体が得られている¹⁰⁾。さらに、磁場の回転速度を所定の角度で変化させる(回転変調磁場)ことにより、常温では常磁性体である $\text{Y}_2\text{BaCu}_7\text{O}_y$ の3軸配向体がエポキシ樹脂中で得られている¹¹⁾。

2.3 新規な焼結法

通常焼結は外部加熱により昇温させるが、電磁波の照射により分子を振動させ試料を自己発熱させるマイクロ波やミリ波焼結、試料にパルス的に電流・電圧を印加するとともに加圧焼結するパルス通電加熱(一般に、スパークプラズマ焼結法(SPS)と呼ばれる)は、急速昇温、効率的な焼結法として注目されている。特に、SPSは加圧により低温、短時間焼結が可能で緻密で微細な組織が得られる⁹⁾。しかしながら、SPS基礎過程の現象の理解およびその制御技術は、必ずしも進展していない。その大きな要因は、試料温度の計測が困難なことと試料内の温度分布による微構造の不均一性にある。温度は、試料側面のダイを通して計測されるため、実際の試料温度とは異なる。さらに、試料内部とパンチに接する外側とは温度が異なり、半径方向に温度分布が存在する。そのため、印加電流、試料電導度、印加圧力などのプロセスパラメータに対するSPSの基礎過程を理解するには、シミュレーション技術の開発が極めて重要である。

本研究では、SPSの高度化に取り組み、印加電流、印加圧力と試料内の温度の関係をシミュレートする方法を開発した¹³⁾。SPS過程の系全体は、各構成物質の電気電導度、熱伝導度、熱容量、相対試料密度と初期条件、境界拘束条件を与えて、Maxwellの式とエネルギーバランスの式を有限要素法を用いて解析することにより、プロセスパラメータと試料温度の関係をシミュレートした(図6)。この結果を実験値と比較し、モデルにフィードバックすることでシミュレーションの信頼性を向上させた。

グラファイト試料を用いた実験から、パンチとダイ間のクリアランスにより、試料外側の温度とダイの温度は変化し、印加圧が低いほどこの差は大きくなることを明らかにした。また、温度計測は、クリアランスの影響のない上部からパンチを通して計測することに

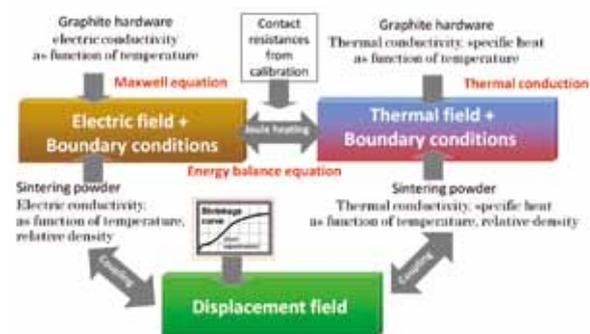


図6 有限要素法によるプロセスパラメータと試料温度のシミュレートの手法

より温度分布が小さくなり、温度制御が容易であることを実証した¹⁴⁾。

さらに、市販のアルミナ粉体（平均粒子径約200nm）を用いて、シミュレーションと計測温度、微構造との詳細な検討により、透光性アルミナの作製を2つの手段により試みた。1つは、2段階加圧法による作製で、初期に35MPaの圧力で昇温、加熱し、温度保持3分後に圧力を80MPaに上げた。2段階加圧にすることで、温度分布の均一性が増し、透光性も増した¹⁵⁾。もう1つは、WCパンチを用いた高加圧システムの作製とその適用である。500MPaの高加圧力にすることで、通常の80MPaと比較して、SPS温度1150℃から1000℃あるいは950℃に低減することができ、直線透過率64%（波長645nm）の優れた透光性アルミナを得た¹⁶⁾。

3. 高次構造制御セラミックス

3.1 高導電性CNT分散アルミナ

アルミナは絶縁材料として知られているがその力学特性を維持し導電性を付与する手法としてカーボンナノチューブ（CNT）の添加が挙げられる。そのためには、CNTとアルミナが高分散した混合粉体を調整し、緻密な焼結体を作製する必要がある。親水化処理したCNTとアルミナ粉末のサスペンションをそれぞれ調整し、CNTとアルミナは酸性で異なる表面電位をとることを利用し、pH=4.4で混合、ヘテロ凝集させ良く分散した混合粉を作製した（図7(a),(b)）。このCNT-アルミナ混合粉のSPSにより、20vol%の高濃度までCNTが良く分散した緻密な焼結体を得られた（図7(c)）¹³⁾。アルミナ基としては最高の電気伝導度（5000S/m）を示した。CNT添加量を変えて測定した曲げ強度および破壊靱性値は10vol%まで増加

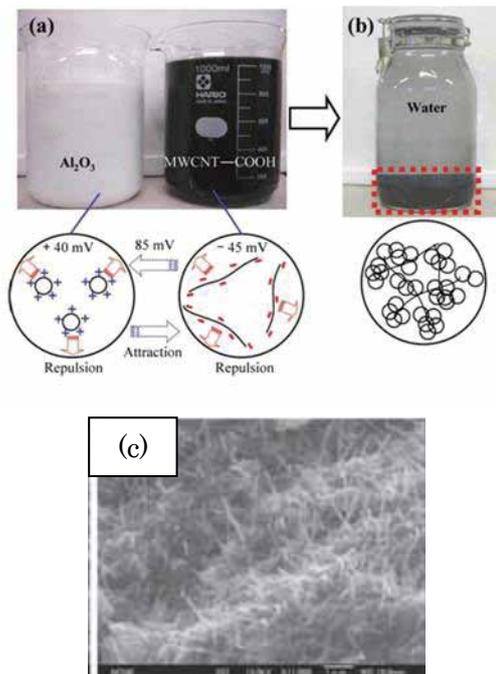


図7 親水化処理したCNTとアルミナ粉末のサスペンション(a)、ヘテロ凝集(b)、20vol%CNT分散アルミナの破面(c)

し、20vol%では無添加と同程度の値であった¹⁴⁾。この手法は、高強度高導電性セラミックスの作製手法として注目されている。

3.2 規則配列多孔体セラミックス

図8に多孔体作製の模式図を示す。核となるポリマー粒子表面と修飾するセラミック粒子表面の表面電位が所定のpHで異なるサスペンションを別々に調整する。つぎに両者を混合すると、両者間に静電引力が作用し、ポリマー表面にセラミックス粒子が均一に修飾

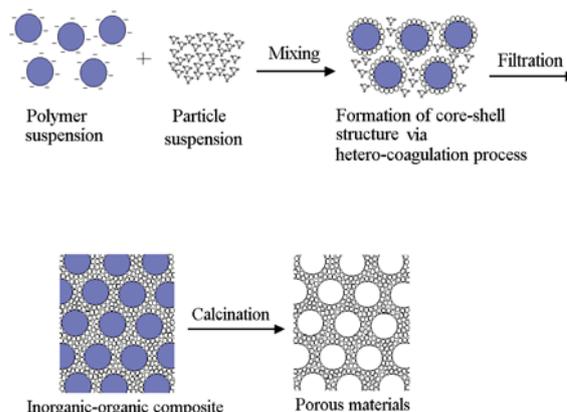


図8 規則配向多孔体セラミックス作製の模式図

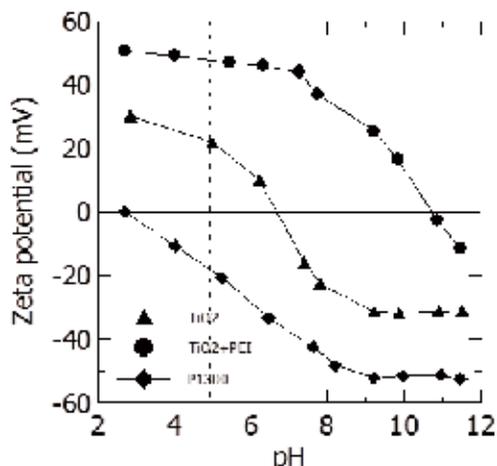


図9 PMMAとチタニアおよびPEI添加でのpHとゼータ電位の測定値

される。このようにして作製したヘテロ凝集体のサスペンションを、減圧鋳込成形法により固化成形したのちに、所定の温度で焼成する。焼成により、球状ポリマー粒子は燃焼除去され、同時にセラミックス微粒子間が結合することにより、気孔形状が揃いかつ規則的に配列したセラミックス多孔体が作製できる¹⁹⁾。

図9は、粒径1300nmのPMMA粒子と粒径30nmのチタニアの水系サスペンションの調整例を示す²⁰⁾。チタニアそのままではpH=8付近では、PMMAと同じ負に帯電するため、チタニア粒子に正の電荷を付与するため、カチオン性分散剤であるPEI（ポリエチレンジアミン）を添加した。pH=8付近で調整したお互い良く分散したサスペンションを混合、ヘテロ凝集させた。図10は、減圧鋳込成形した成形体を500℃4時間の仮焼後、850℃で焼成したチタニア多孔体の破面のSEM写真を示す。細孔径が揃った3次元多孔体が作製できていることが分かる。

本手法は、セラミックスの種類、粒径および高分子

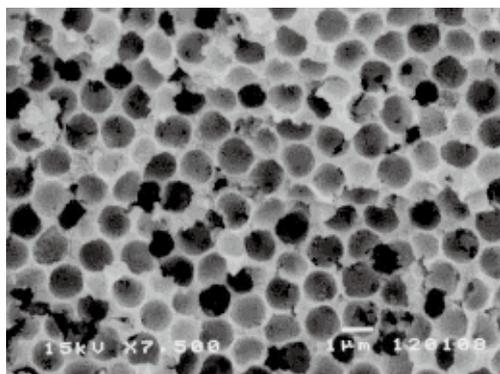


図10 チタニア多孔体のSEM写真

の種類、粒径を変えることで、多様な系、粒径の制御が可能な簡便な多孔体作成の手法である。

3.3 貝殻真珠層類似構造セラミックス

微構造制御による材料特性向上のヒントは、自然界にある。数百万年にわたる進化の過程で、植物や動物は過酷な環境で生き残るために構造的にも最適な選択をしたといえる。例えば、貝殻真珠層は100nm程度の厚さを持つ配向した炭酸カルシウムの板状組織が積層し、その界面にタンパク質膜を数パーセント含んだ配向積層構造（階層構造）をとる（図11(a)）²¹⁾。この組織は、炭酸カルシウム焼結体と比べて、強度、韌性（壊れ難さ）とも格段に優れた特性を持つ。両者を同時に大きくするためには、そのマイクロ構造が1) 粒界面が弱く、2) 粒子が棒状、板状組織を有する、という2つの性質を持つことが必須である²¹⁾。これをヒントに、ナノサイズの層として、MAX相セラミックスに注目した。MAX相は $M_{n+1}AX_n$ と表され、Mは遷移金属、AはAグループ元素、そして、XはCまたはNとなる。n=1~3とするのが理想的で、層状構造（図12）を示す²²⁾。

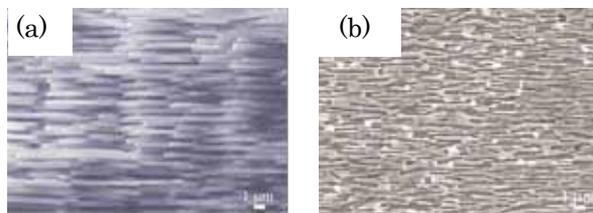


図11 貝殻真珠層 (a) と配向Nb₄AlC₃セラミックス (b) のSEM写真

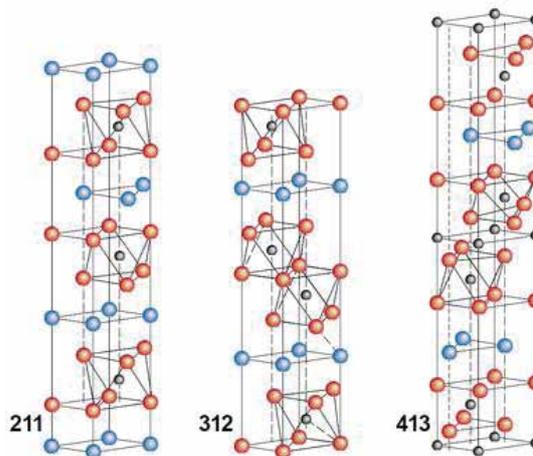


図12 MAX相のユニットセル

に協力してもらった。特に、鈴木達主席研究員は磁場配向、打越哲郎グループリーダーにはEPDプロセス、F.Q.Tan 博士には規則配列多孔体、S. Grasso 博士にはSPS プロセス、C.F. Hu および佐藤仁俊博士には高強度 MAX 相セラミックス、X.W.Zhu 博士には窒化珪素の高度化、M. Estille 博士にはCNT系ナノコンポジット創製、に関し多大な貢献をしてもらった。ここに深く感謝いたします。

引用文献

- 1) Y. Sakka, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 371 (2006).
- 2) 目 義雄, 打越哲郎, 材料の科学と工学, **41**, 205 (2004).
- 3) Y. Sakka and T. Uchikoshi, *KONA Powder Particle J.*, **28**, 74 (2010).
- 4) G. Suarez, *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 470 (2009).
- 5) Y. Sakka and T. S. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 26 (2005).
- 6) X. Zhu and Y. Sakka, *Sci. Technol. Adv.. Mater.*, **11**, 033001 (2008).
- 7) X. Zhu, *et al.*, *Acta Mater.*, **58**, 146 (2010).
- 8) X. Zhu, *et al.*, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **34**, 2585 (2014).
- 9) T. S. Suzuki, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 1085 (2013).
- 10) T. S. Suzuki, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 132902 (2006).
- 11) T. Fukushima, *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **1**, 111701 (2008).
- 12) S. Grasso, Y. Sakka, G Maizza, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **10**, 053001 (2009).
- 13) G Maizza, S Grasso, Y Sakka, *J. Mater. Sc.*, **44**, 1219 (2009).
- 14) S Grasso, Y Sakka, G Maizza, *Mater. Trans.*, **50**, 2111 (2009).
- 15) S Grasso, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 1405 (2011).
- 16) S Grasso, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 2460 (2010).
- 17) M. Estili, A. Kawasaki, Y. Sakka, *Adv. Mater.* **24**, 4322 (2012).
- 18) M. Estili, Y. Sakka, A. Kawasaki, *Nanotechnology*, **24**, 155702 (2013).
- 19) F. Tang, *et al.*, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **24**, 469 (2004).
- 20) F. Tang, H. Fudouji, Y. Sakka, *Scripta Mater.*, **49**, 735 (2003).
- 21) M. A. Meyers, *et al.*, *Prog. Mater. Sci.*, **53**, 1 (2008).
- 22) M. W. Barsoum, *Prog. Solid State Chem.*, **28**, 201 (2000).
- 23) C. Hu, *et al.*, *Scr. Mater.*, **64**, 765 (2011).
- 24) T. Uchikoshi, *et al.*, *J. Mater. Res.*, **18**, 254 (2003).

Captions

- Fig. 1 Elemental technology for fabricating advanced ceramics. Pulse electric current activated/assisted sintering equipment (left-hand side) and superconducting magnet (right-hand side) are shown
- Fig. 2 Schematic of slip casting (left-hand side) and electrophoretic deposition (EPD) (right-hand side)
- Fig. 3 Comparison of the particle morphology after ultrasonic irradiation (left-hand side) with that after beads milling treatment (right-hand side). The upper photo is fine HAP particle with primary particle size of 48 nm and bottom is heavily agglomerated HAP particle with mean particle size of 280 nm
- Fig. 4 Fine grained and dense HAP after sintering 1000°C
- Fig. 5 SEM microstructure of sintered β -Si₃N₄ consolidated under static magnetic field (left-hand side) and rotation magnetic field (right-hand side)
- Fig. 6 Scheme of the simulation of the SPS processing parameters and temperature of sample
- Fig. 7 Well dispersed suspensions of CNT after hydrophilic treatment and alumina (a), hetero-coagulated one (b), and fractured surface of 20 vol% CNT dispersed alumina nanocomposite after sintering (c)
- Fig. 8 Schematic of preparing ordered porous body with controlled pore size and porosity
- Fig. 9 pH vs zeta potential data for PMM and

titania with PEI and without PEI

Fig. 10 SEM photo of titania porous body

Fig. 11 Microstructure of nacre (a) and textured Nb₄AlC₃ ceramics (b)

Fig. 12 Unit structures of three types of MAX phase ceramics

Fig. 13 Comparison of bending strength and fracture toughness of textured Nb₃SiC₂ ceramics with various ceramics reported

Fig. 14 Schematic of EPD in a strong magnetic field

Fig. 15 Schematic illustration and the cross-sectional microstructure of a crystalline-textured alumina/alumina laminated composite prepared by EPD in 12 T, where the direction of the electric current relative to the magnetic field is alternately changed as 45°/-45°, layer by layer