

平成21年3月31日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18350103

研究課題名（和文） CNT-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系のナノ構造制御による導電性と耐摩耗性の共生

研究課題名（英文） Development of electrically conductive CNT-dispersed silicon nitride ceramics with high wear-resistance

研究代表者

米屋 勝利（KOMEYA KATSUTOSHI）

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・特任教授

研究者番号：30215412

研究成果の概要：

窒化ケイ素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)セラミックスは優れた機械的・熱的特性によって、ベアリングボールとして金属軸受鋼(SUJ2)では適用できない分野に広く利用されている。しかし、現用の材料は絶縁体であることから、各種応用機器の作動中に静電気が発生することが問題となっている。本研究は、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの粒界にカーボンナノチューブ(CNT)を分散させて微量で導電性を付与させることを特徴とするものである。本研究者は、3年間にわたってCNTの均一分散技術と焼結技術に特化した研究開発を行い、導電性と高耐摩耗性を共生させたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスを開発するとともに関連の基礎データを取得した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成18年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
平成19年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
平成20年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：窒化ケイ素、焼結体、カーボンナノチューブ、導電性、粉体プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

窒化ケイ素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)ベアリングは優れた機械的・熱的性質によって、高速回転や腐食環境下など金属では適用が不可能な領域に広く利用されている。現在、世界で使われている標準的ベアリング材料の一つがSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-AlN系の焼結体であり、焼結助剤の易焼結性と優れた耐久性を特徴としている。しかし、現在のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系材料は結晶

粒と粒界相ともに絶縁体であることから、各種応用機器の作動中に静電気が発生して塵埃が付着することによるトラブルが予想され問題となっている。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に導電性を付与する研究例としては、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系にTiNを添加する研究があるが、この場合は大量のTiNが必要であり、アルカリ系のイオン導電物質を添加する研究も報告されているが、強度・耐性が不十分で

あった。CNTを用いる研究もいくつか報告されているが、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ に対する成功例は認められなかった。

本研究者らは、このCNTに着目し、超微細で硬質性と導電性に優れたCNTを粒界に配するナノ構造体を作製することを目的として研究を行った。課題は、(1)CNTの添加によって焼結性が著しく阻害されることと、(2)CNTと $\text{Si}_3\text{N}_4$ や $\text{Si}_3\text{N}_4$ の表面に存在する $\text{SiO}_2$ と反応して $\text{SiC}$ が生成しCNTが失われることであった。これを克服するために、本研究者らは易焼結性を示す $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlN}$ 系焼結助剤が低温で緻密化を促進するとともに、緻密化の先行によって $\text{SiC}$ の生成を抑制できることを見出し、緻密で導電性を示す $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスを世界で初めて実現した。この新材料シーズをベアリング材として実用化するためには、CNTの分散技術をキーとするナノ構造制御が大きな障壁となっていた。

## 2. 研究の目的

前項で述べたように、CNTを残存させる独自のコンセプトと選定された易焼結助剤を用いて緻密化を達成し、高強度で導電性を示す $\text{Si}_3\text{N}_4$ シーズの創製に成功したが、研究はまだ緒についたばかりであり、信頼性を高めるためのナノ構造化と焼結体の高信頼性化、開発材料のトライボロジー特性など課題が山積している。本研究は、これを実現するための提案であり、(1)CNT原料の選択、(2)CNTの分散・混合の最適化、(3)CNTを粒界に導くための粒界ナノ構造制御、(4) 転がり疲労試験等による導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスの摩擦摩耗挙動の解明等を行い、高強度・耐摩耗材料を開発することを目的とする。中でもCNTと $\text{Si}_3\text{N}_4$ の均一分散がキーであることから、CNTナノ粒子の分散技術と焼結技術に特化することとした。

## 3. 研究の方法

CNTを添加した導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ シーズにおいて、CNTを有効に結晶粒界に導入して最少のCNT量で導電性と耐久性を発現させることを狙いとするもので、(1)CNT原料の選択、(2)CNTの分散・混合の最適化、(3)CNT粒界導入のための粒界ナノ構造制御、(4)CNT分散導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の特性評価、特に導電性と耐摩耗性の評価等の研究からなる。そのうち(2)

と(3)に視点をおいてCNTの均一分散技術の開発を行った。分散・混合技術として従来型の湿式法にエネルギーを付加する超音波照射法やビーズミルなどの新しい方式を採用した。後半では開発した技術を用いて導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料を作製し特性を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) 材料開発基礎技術

#### ① CNTの選択と分散・混合技術

最初に5種類のCNT(A~E)を選定した。CNT-AはBと同程度の直径を持つが凝集物を多く含んでいる。CNT-CとCNT-Dの径はそれぞれ60nm, 100nmと他よりも大きく、アスペクト比はCの方が大きい。CNT-Eは最も微細で直径にばらつきがあり、多量の凝集物を含んでいる。各CNTを1.8wt%添加した $\text{Si}_3\text{N}_4$ -焼結助剤系成形体を1800°C、2h、0.9MPa $\text{N}_2$ の条件で焼成した焼結体の相対密度と導電率を調べたところ、CNT-Eを除いて、いずれも相対密度は90%以上となり、緻密な焼結体が得られたが、導電率はCNT-B, Cが高い値を示した。微構造観察の結果から、CNT-B, Cの場合CNTの多くは焼結体粒界に残存しており、導電パスの形成に寄与していることが確認された。

そこで、CNT-B, Cに対してCNT添加量(0.5~1.8wt%)と焼結温度(1700~1800°C)を変化させて焼結体を作製して物理的・機械的特性を評価した。その結果、1800°Cの高温焼成では低いCNT量(0.5、1.0wt%)の試料で緻密化が不十分であり、CNTの減量が炭素量測定によって確認された。しかし、1700および1750°C焼成では、逆にCNT添加量の減少とともに密度は増加し、多くのCNTが $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックス中に残存することが観察された。そこで、CNT量を0.5、1.0wt%とし1700および1750°Cで焼成して相対密度、導電率、曲げ強度を測定した結果、いずれにおいても高い密度と導電率が得られた。平均曲げ強度は約900MPaであった。

#### ② CNT- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -焼結助剤系の最適化検討

上述の通り、CNT分散 $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスの作製においては、低温焼結させることが重要であることが改めて確認されたので、焼結助剤と焼結条件についてもさらに検討を行い、低温焼結性に優れた助剤系として $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-HfO}_2\text{-AlN}$ 系を開発した。

CNTの添加量を0.5~1.8wt%、TiO<sub>2</sub>とHfO<sub>2</sub>をそれぞれ0~5wt%の範囲で添加して焼結体を作製し、密度、曲げ強度、導電率の測定及び微構造観察を行った。その結果、HfO<sub>2</sub>添加によって密度が上昇し、高い曲げ強度と優れた導電率が得られた。

### ③ CNT分散Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの特性評価

表面を鏡面研磨したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>試料をディスクに用い、ボールにSUJ2を用いてボールオンディスク型の摩耗試験を行った。図1に試験後のボール及びディスクの摩耗体積より求めた材料の摩耗率を示すが、これによると金属ボールの摩耗率はCNTの添加によって低下している。摩耗面をSPMで観察した結果、ディスク摩耗面にCNTが突出して存在していることがわかった。これより、ボールの摩耗率の低下はCNTがディスクとボールの界面に突出して存在することで、両者の直接接触する面積が低減するか、カーボンの固体潤滑作用によると推察される。以上から、CNT添加によって金属軸受へのダメージが低減できるという新しい知見が得られた。

## (2) CNT分散Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの材料特性評価

### ①微構造解析と特性評価

CNT分散Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの微構造と特性にかかわる諸因子（CNTの種類、添加量、焼結助剤、混合・分散方法、焼成条件等）の最適化条件を把握することを目的として研究を行った。

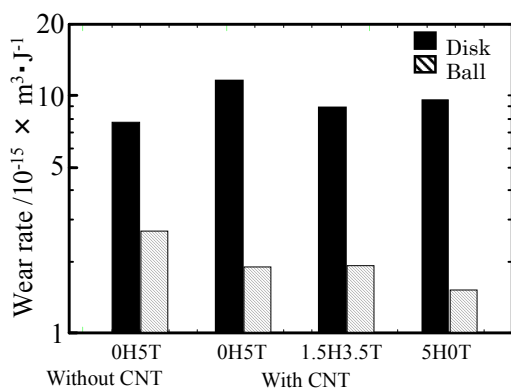


図1 CNT分散Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ディスクとSUJ2ボールの摩耗率の変化：0H5Tは0wt%TiO<sub>2</sub>-5wt%HfO<sub>2</sub>を示す

混合・分散方法としては、従来のボールミル法、超音波法に加えてビーズミルの適用も検討した。焼結助剤としては、TiO<sub>2</sub>添加系とTiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>添加系を選択し、得られた焼結体について密度及び曲げ強度の測定、微構造の観察を行った。

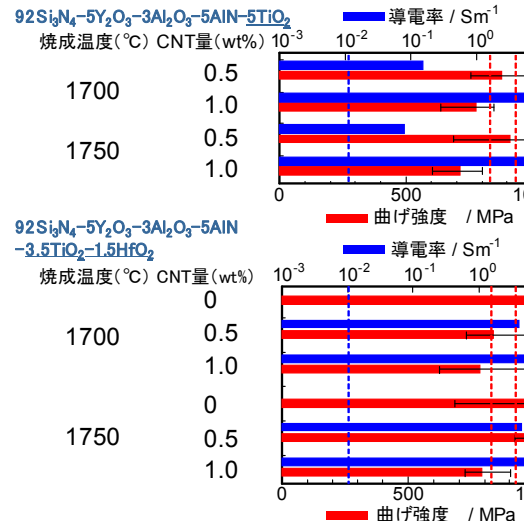


図2 CNT分散Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの曲げ強度と導電率：曲げ強度は3点曲げ、誤差棒は最大値、最小値、導電率は4端子法

具体的には、超音波+ボールミルによる分散・混合プロセスを用い、短径20~50nmのCNTを2種類、添加量を0.5wt%と1.0wt%にして焼結体を作製し評価した。得られた焼結体の特性を図2に示す。

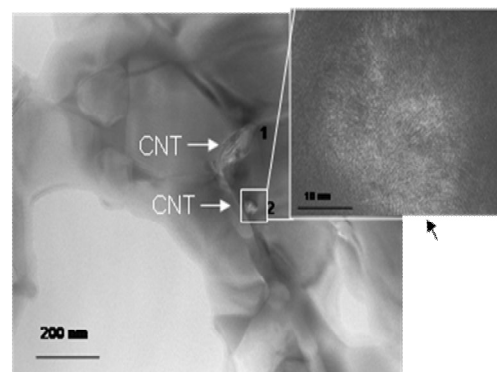


図3 CNT分散Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの代表的な破壊源：CNTは粒界に存在している様子が高分解能TEMで確認される

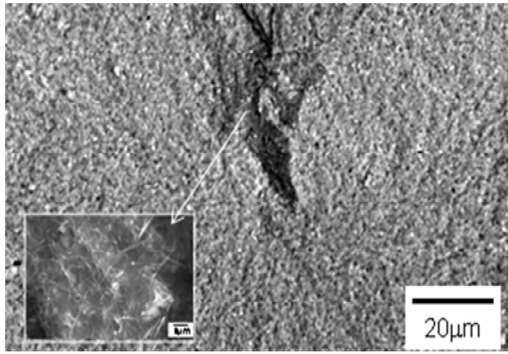


図4 CNT分散Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックス中低強度を示した試験片の破壊源：CNTの凝集部から破壊している様子が観察される

これによると、平均強度(800~1000MPa)、導電率( $10^{-1} \sim 10^2 \text{Sm}^{-1}$ )、破壊靱性、硬度等は概ね優れた特性を示し、CNTが粒界に存在している様子が破壊源の高分解能TEMによって観察された(図3)。しかし、一部低強度を示した試験片の破壊起点には図4のようなCNTの凝集体の存在が観察された。なお、ボールオンディスク法による摩耗試験の結果から、前項で述べたような相手金属攻撃性が低減することが改めて確認された。

一方、ビーズミルに関してはCNT均一分散スラリーの開発を第一優先として実験を行った。ここでも、先程と同様に短径20~50nmのCNTを用いた。その結果、ビーズミルを用いて作製されたスラリーは長時間にわたって優れた分散状態を保持できるという重要な知見が得られた。

## ② 性能評価試験

円板状のCNT分散Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスを試作し、スラスト型転がり疲労試験機を用いて転がり疲労寿命(最大接触面圧(P<sub>max</sub>): 5.9 GPa)を測定した。その結果、疲労寿命が10<sup>7</sup>回を超えるものも得られたが、10<sup>6</sup>~10<sup>7</sup>回で破損したものが多かった。その破壊起点には前述のCNTの凝集や気孔などの存在が認められた。開発された材料は現時点ではCNT添加系としては最高レベル強度を保有しているが、実用材としてはさらなる欠陥排除の必要性が示唆された。

## (3) 研究のまとめと今後の課題

CNT分散Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの開発において、CNTの選択と均一分散技術、焼結技術

を中心にプロセスの開発を行い、CNT添加量0.5~1.0wt%で導電率 $10^{-1} \sim 10^2 \text{Sm}^{-1}$ 、曲げ強度800~1000MPaを有する導電性と優れた機械特性を共生させた材料を開発した。また、SUJ2と開発材料の摩耗試験の結果から、開発したCNT分散Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は従来材に比べて相手金属攻撃性を低減できるというハイブリッドベアリングに有利な新しい知見が得られた。しかし、局所的にCNTの凝集体が存在すると、破壊強度が低下することがSEM、TEM、高分解能TEMによって確認され、今後の課題として残された。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

- ① S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya and T. Meguro, "Fabrication of electrically conductive Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics by dispersion of carbon nanotubes," Key Engineering Materials, 403, 19-22 (2009).
- ② D. Horikawa, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya and T. Meguro, "Sintering shrinkage behavior and mechanical properties of HfO<sub>2</sub>-added Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics," Key Engineering Materials, 403, 35-38 (2009).
- ③ K. Komeya and J. Tatami, "Seeds Innovation and Bearing Applications of Silicon Nitride Ceramics", Ceramic Transaction, Key Engineering Materials, 3, 147-152 (2007).

[学会発表](計20件)

- ① 松岡光昭, 山川智弘, 多々見純一, 脇原徹, 米屋勝利, 目黒竹司, "HfO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>添加CNT-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの微構造と特性," 日本セラミックス協会2009年年会, 野田, 2009年3月16-18日.
- ② 吉尾紗良, 多々見純一, 山川智弘, 脇原徹, 米屋勝利, 目黒竹司, 荒牧賢治, "カーボンナノチューブの液中分散挙動の解析," 日本セラミックス協会2009年年会, 野田, 2009年3月16-18日.
- ③ K. Komeya, J. Tatami, T. Yamakawa, D. Horikawa, T. Wakihara, M. Kondoh, N. Endo, Effect of HfO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> addition on sintering of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-sintering aids," ISNT 2009, Karlsruhe, Germany,

- March 15-18, 2009(Invited).
- ④ T. Yamakawa, J. Tatami, K. Komeya, T. Wakihara, T. Meguro, "Fabrication of CNT-dispersed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics by HfO<sub>2</sub> addition," ISNT 2009, Karlsruhe, Germany, March 15-18, 2009.
- ⑤ 多々見純一、高橋賢司、吉尾紗良、脇原徹、目黒竹司、米屋勝利、HfO<sub>2</sub>およびTiO<sub>2</sub>添加によるCNT分散Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの作製、日本セラミックス2008年年会、長岡、2008年3月20~22日。
- ⑥ J. Tatami, K. Komeya, "Processing and microstructure control of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics for bearing application," ISASC2008, Cheju, Korea Jun. 8-11, 2008 (Invited).
- ⑦ 多々見純一、吉尾紗良、高橋賢司、脇原徹、米屋勝利、目黒竹司、小豆島明、"CNT分散導電性Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの機械的特性," 日本機械学会2008年度年次大会、横浜、2008年8月3-7日。
- ⑧ 吉尾紗良、多々見純一、脇原徹、米屋勝利、目黒竹司、荒牧賢治、"ビーズミルによるカーボンナノチューブの分散とその応用," 日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、北九州、2008年9月17-19日。
- ⑨ J. Tatami, H. Nakano, T. Wakihara, K. Komeya, "Microstructural control of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and AlN ceramics using nanocomposite particles prepared by mechanical treatment," MS&T2008, Pittsburgh, U. S. A., Oct. 5-9, 2008 (Invited).
- ⑩ K. Komeya, International Symp. on Standardization of Fine Ceramics, Seoul, Korea, Oct. 16-17, 2008 (Invited).
- ⑪ K. Komeya, J. Tatami, T. Yamakawa, D. Horikawa, T. Wakihara, M. Kondou, T. Endou, "Sintering behavior of HfO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> added Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics," 2008CMCEE, Shanghai, China, Nov. 10-14, 2008 (Invited).
- ⑫ J. Tatami, S. Yoshio, K. Takahashi, D. Horikawa, T. Wakihara, K. Komeya, M. Takeshi, "Development of CNT-dispersed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics using sintering aids for low temperature densification," Sintering 2008, La Jolla, California, U.S.A., Nov. 16-20, 2008.
- ⑬ K. Komeya, Current Status and Future Prospect of Silicon Nitride and Aluminum Nitride, 3<sup>rd</sup> International Symposium Korean Ceramic Society, Mokpo, Korea, June 6-9, 2007(Invited).
- ⑭ K. Takahashi, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro and A. Azushima, Tribological Properties of CNT Dispersed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics, PacRiM 7, Shanghai, Nov.11-14, 2007.
- ⑮ S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro and A. Azushima, Fabrication and Evaluation of CNT Dispersed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics, PacRiM 7, Shanghai, Nov.11-14, 2007.
- ⑯ D. Horikawa, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro and A. Azushima, 2<sup>nd</sup> International Symposium on SiAlONs and Non-Oxides, Dec. 2-5, 2007.
- ⑰ Y. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya and T. Meguro, 2<sup>nd</sup> International Symposium on SiAlONs and Non-Oxides, Dec. 2-5, 2007.
- ⑱ T. Wakihara, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro and A. Azushima, 2<sup>nd</sup> International Symposium on SiAlONs and Non-Oxides, Dec. 2-5, 2007.
- ⑲ J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, Development of Carbon Nanotube-dispersed Silicon Nitride Ceramics, 2<sup>nd</sup> International Symposium on SiAlONs and Non-Oxides, Dec. 2-5, 2007(Invited).
- ⑳ K. Komeya and J. Tatami, Progress and Seeds Innovation of Silicon Nitride Ceramics for Bearing Applications, ACTSEA-2007, Pingtung, Taiwan, Nov. 4-7, 2007(Invited).
- [図書] (計2件)
- ① J. Tatami, Electrical conductive CNT dispersed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics, Nano-Particle Technology Handbook, Elsevier, 2007, p.498-500. (共著)
- ② 多々見純一, ナノパーティクル・テクノロジー・ハンドブック, 日刊工業新聞社,

2006, p.468-470. (共著)

[その他]

- ① 米屋 勝利, ISO/TC206/WG36 の  
Convenor として国際規格 ISO26602  
「転がり軸受ボール用窒化ケイ素材  
料」を制定(2009年2月).

6. 研究組織

(1)研究代表者

米屋 勝利(KOMEYA KATSUTOSHI)  
横浜国立大学・大学院環境情報研究院・特  
任教授  
研究者番号: 30215412

(2)研究分担者

多々見 純一(TATAMI JUNICHI)  
横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准  
教授  
研究者番号: 30303085

脇原 徹(WAKIHARA TORU)  
横浜国立大学・大学院環境情報研究院・助  
教  
研究者番号: 70377109

(3)連携研究者

なし