

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350099

研究課題名(和文) 強磁場中コロイドプロセスによる高配向セラミックス作製に関する研究

研究課題名(英文) Study on fabrication of highly textured ceramics by colloidal processing in a strong magnetic field

研究代表者

目 義雄 (SAKKA YOSHIO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・センター長

研究者番号：00354217

研究成果の概要(和文)：本研究では、強磁場中でのコロイドプロセスによる配向に関し、理論による予測と実験から詳細に検討し、精密配向化のための要件を体系化することを目的とした。そのために、(1)微粒子の高分散化、(2)強磁場中配向過程の直接観察と理論的検討、(3)形状、サイズと容易軸磁化方向および磁場印加様式(静および動的磁場)の異なる試料の磁場印加方向を変えることによる配向度と配向方向の詳細な検討を行った。c軸が磁化容易軸な粒子として、 Al_2O_3 、 TiO_2 を、a,b軸が磁化容易軸の粒子として、HAP(水酸アパタイト)、 Si_3N_4 を取り上げた。粒子サイズがサブミクロン以上の微粒子分散系では、最も大きなエネルギーは重力である。また、磁化容易軸がc軸かa,b軸かにより、一軸方向に配向させるには、磁場印加方向および回転磁場の選択が重要である。さらに、この知見をMAX相セラミックスに適用し、 Nb_4AlC_3 および Ti_3SiC_2 セラミックスの配向化に成功した。特に、配向性 Nb_4AlC_3 セラミックスの曲げ強度と破壊靱性は、セラミックス系の報告値との比較において、最も高い強度と靱性を示した。

研究成果の概要(英文)：We intend to systematically clarify the requirement for fabricating highly textured ceramics through colloidal processing in a strong magnetic field. The following points were examined in details; (1) highly dispersion of fine particles, (2) in-situ observation and theoretical consideration of particle alignment in a strong magnetic field, and (3) effect of particle shape and size on the degree and direction of orientation. We examined Al_2O_3 and TiO_2 as ceramics where the magnetic susceptibility of c-axis is larger than that of a,b-axis, and Si_3N_4 and HAP where the magnetic susceptibility of ab-axis is larger than that of c-axis. To obtain one-directional alignment the direction of applied magnetic field and/or rotation magnetic field is very important. Furthermore we succeeded to fabricate textured MAX phase ceramics such as Nb_4AlC_3 and Ti_3SiC_2 . Especially textured Nb_4AlC_3 shows highest bending strength and fracture toughness among reported ones in ceramics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2009年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2010年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：セラミックス、強磁場配向、コロイドプロセス、粒子プロセス、配向体、焼結、MAX相セラミックス

1. 研究開始当初の背景

材料の異方性に着目した高次構造制御が注目されている。誘電体材料における分極異方性、熱伝素子の電気伝導度あるいは熱伝道の異方性、長繊維やウィスカーによる一軸方向強化など様々な例を挙げることができる。セラミックスの配向制御方法として、テープキャストなどで配向させた形状異方性粒子をシードとして粒成長させる、ホットフォーミングする、一軸押し出し成形する、等が行われてきた。しかしながら、これらの配向手法では、基本的には剪断力等を用いるために形状が限定され、形状に対する配向方向を任意に設定することが難しく、部材形状に対する配向方向が限られてしまう欠点があった。

一方、この10年程の間超伝導技術の進歩により、液体Heを必要としない超伝導マグネットが手軽に利用できる状況になり、いわゆる新磁気科学と呼ばれる分野が日本発で急速に発展してきた。従来ならば非磁性体と呼ばれていた常磁性体や反磁性体に及ぼす様々な現象が強磁場下で研究され、物体の磁気浮上、磁気分離、高分子などの磁場配向などの興味深い現象が多く見出されている。この中で、我々のグループでは常磁性・反磁性セラミックスでも強磁場とコロイドプロセスを用いることにより配向制御が可能であることを見出しており、このプロセスを用いれば、上記欠点を克服した複雑形状成形体での任意方向への配向制御が可能となり、アルミナ、炭化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、窒化アルミ等の弱磁性材料への適用が可能であることを示してきた。さらに、アルミナ粒状微粒子において、磁場配向が粒成長に伴って著しく向上することを見出し、中性子回折から加熱前の磁場配向は角度分布を持って配向しているが、粒成長に伴って角度がシャープになって著しく配向度が上昇の様子を実証した。これらの結果を基に、配向のための要件を抽出したが、まだ次の問題がある。(1)磁化容易軸がa,b方向の場合、一軸配向が困難、(2)エネルギーが最も大きい重力の影響により、形状によっては磁場配向が困難、

(3)複合酸化物の場合、単分散した単結晶粒子の合成が困難、な場合が多くある。これらの問題を解決するため、(1)については、回転磁場(実際には試料を回転する)により、解決されつつある(図1参照)。一方、(2)の問題は、(1)とも複雑に絡み合うため、体系的な取り扱いが必要である。すでに、理論的な検討は済み、それを実証していく段階にあるが、そのためには、粒子の単分散化が極めて重要な問題となっている。最近では、我々は、ビーズミルにおいて、微小なジルコニア製ビーズ(粒径50ミクロン以下)を用いることで、従来の超音波照射では解砕されなかった強固に凝集したサブミクロン粒子や凝集したナノ粒子も解砕され、ほぼ単分散することを見出し、従来配向しなかった粒子でもあるいは大幅に配向度が上昇することを実証できるまでになった。(3)に関しては、素粉末混合サスペンションにより、核となる粒子を配向させ、反応焼結により配向した複酸化物セラミックスが作製可能であり、これは(1)と(2)の知見を基に大きな発展が期待できる。

2. 研究の目的

材料の高機能化あるいは新機能の発現には、高次の構造制御が不可欠である。本研究は、我々が開発した強磁場中でのコロイドプロセスによるセラミック配向体作製法を理論と実験の両面からの詳細な検討を通して、より高度化し、手法の体系化、高機能化への指針を示そうとするものである。

3. 研究の方法

(1) 微粒子の単分散化

実験で取り上げる Al_2O_3 、 TiO_2 、HAP、 Si_3N_4 の粒状微粒子、棒状(針状粒子)、板状粒子にポリカルボン酸あるいはポリエチレンイミンを適量添加し安定サスペンションを得る。ここで、超音波照射により再分散させた試料の電子顕微鏡写真と粒度分布の関係を検討し、超音波では解砕が十分でない試料については、ビーズミルによる解砕を検討する。この時、ジルコニア製ビーズのサイズを50~15

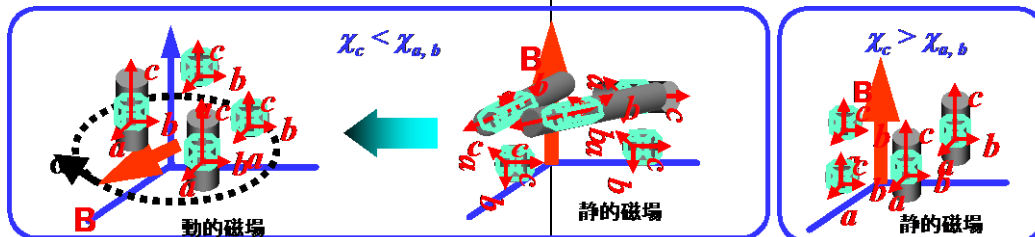


図1 静磁場と動的(回転)磁場での磁場印加方向と配向の様子の模式図。c軸が容易軸の場合(右図)磁場印加方向にc軸は一軸配向するが、a,b軸が容易軸の場合動的磁場の場合のみ一軸配向が可能である。

μm とし、従来の大きなサイズのビーズ（数 mm サイズ）を用いたミリングおよび超音波照射との違いを明確にする。

(2) 配向度と配向方向の詳細な検討
形状、サイズと容易軸磁化方向の異なる Al₂O₃、TiO₂、HAP、Si₃N₄ に対し、(1) で高分散が確認された試料について、静的磁場の磁場印加方向を変えることによる配向方向と試料形状、磁化容易軸との関係を明確にする。さらに、a, b 軸が容易磁化方向である Si₃N₄ に対して、回転磁場の影響を検討する。これらのプロセスは、最初に簡単なコロイドプロセスであるスリップキャストで行う。これは、バルク体作製には適したプロセスであるが、膜やパターンニング作製には不向きである。そこで、膜あるいは積層体作製に対しては、微粒子分散系に直流電場を印加し、電気泳動堆積させる電気泳動堆積 (EPD) 法を用いる。

4. 研究成果

(1) 本研究では、強磁場中でのコロイドプロセスによる配向に関し、理論による予測と実験から詳細に検討し、精密配向化のための要件を体系化することを目的とした。粒子サイズがサブミクロン以上の微粒子分散系では、最も大きなエネルギーは重力である。また、磁化容易軸が c 軸か a, b 軸かにより、一軸方向に配向させるには、磁場印加方向および回転磁場の選択が重要である。図 2 にその結果をまとめた。

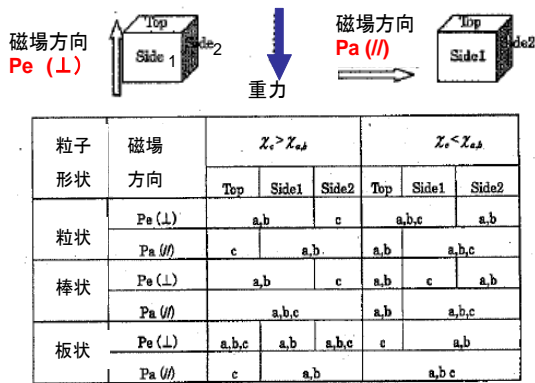


図 2 容易磁化方向、粒子形状、磁場印加方向をパラメータとした成形体の c 面 (Top と表記) と a, b 面 (side1 および side2 と表記) で理論的に予想される配向方向。重力の影響が大きいことと、a, b 軸が容易磁化方向の場合一軸配向は難しいことがわかる。

Al₂O₃、TiO₂、HAP、Si₃N₄ の粒状微粒子、棒状 (針状粒子)、板状粒子にポリカルボン酸あるいはポリエチレンイミンを適量添加し安定サスペンションを得た。ここで、超音波照射により再分散させた試料の電子顕微鏡写真と粒度分布の関係を検討し、超音波では解砕が

十分でない試料については、ビーズミルによる解砕を検討した。その結果、Al₂O₃、HAP、ZrO₂ ナノ粒子あるいは強く凝集した粒子は、超音波では解砕が不可能であったが、ジルコニア製ビーズのサイズを 50 μm ~ 15 μm としたビーズミルを行うことにより、一次粒子まで解砕が可能であることを実証した。一例として、HAP の例を図 3 に示す。

ミリングにより分散した HAP は、磁場中ス

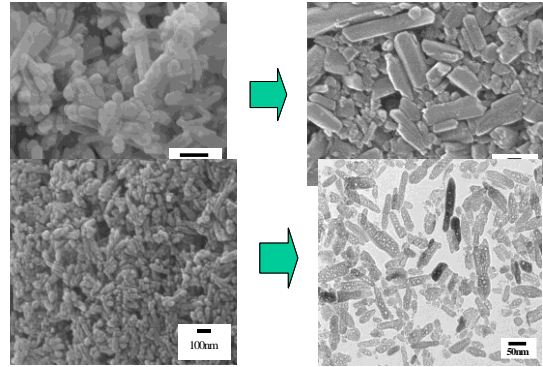


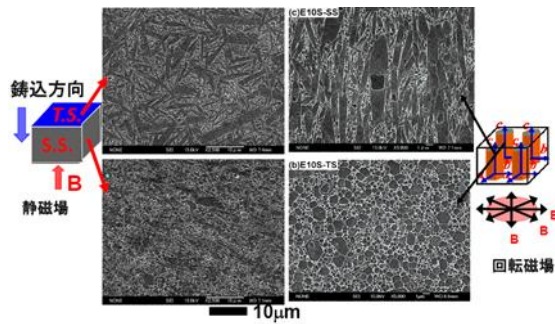
図 3 強固な凝集粉 (上図) とナノ粒子 (下図) HAP の超音波照射後 (右図) と 50 μm サイズのジルコニアビーズを用いたミル後 (右図) の SEM 写真

リップキャスト、大気中焼結により、高配向な緻密焼結体が得られた。

(2) β-Si₃N₄ の一軸配向体作製であり、そのため ①微粒子の高分散化、②出発原料としての α-Si₃N₄ と β-Si₃N₄ の違い、③形状、サイズと容易軸磁化方向および磁場印加様式 (静および動的磁場) の異なる試料の磁場印加方向を変えることによる配向度と配向方向の詳細な検討、④焼結助剤による液相焼結過程での相変態と配向の関係の検討、を行った。まず、静的磁場の磁場印加方向を変えることによる配向方向と試料形状、磁化容易軸との関係を明確にした。α-Si₃N₄ および β-Si₃N₄ ともに結晶磁気異方性により強磁場中でのコロイドプロセスによる配向が期待できるが、β-Si₃N₄ の方が大きな配向度を示した。また、出発原料の α-Si₃N₄ に 5% の β-Si₃N₄ 添加することで、磁場配向した β-Si₃N₄ がシードの役割をし、液相焼結中に溶解した Si₃N₄ が配向した β-Si₃N₄ に析出することにより、配向体が得られることが分かった。さらに、回転磁場を取り入れることで、一軸配向 β-Si₃N₄ が得られた (図 4)。このとき、β-Si₃N₄ として、ウィスカーを使用することで、より高配向な β-Si₃N₄ が得られた。一軸方向に配向した β-Si₃N₄ は、大きな熱伝導特性の配向依存性を示した。

図 4 静磁場 (左図) および回転磁場 (右図) により作製した配向体の SEM 写真。

(3) ペリスコープシステムにより、800nm



の解像度で、強磁場中の挙動が直接観察できるようになった。これにより、粘度を調整した TiO₂ 針状粒子の強磁場中での配向の様子を直接観察できるようになった。各粒子のサイズと回転角が 20 から 80 度になる時間をその場で測定することにより、粘度、粒径、回転に要する時間の関係を理論と比較検討し、高配向体作製のための要件を抽出した。

(4) パターンの形成に対しては、磁場中での MIMIC (Micro-Molding in Capillaries) 法を試み、TiO₂ の配向パターンの作製に成功した。配向膜に関しては、TiO₂ 分散サスペンションを調整し、強磁場中 EPD を行い、磁場印加方向と直流印加方向を制御することにより、基板に対して特定の方位に配向した膜を作ることに成功した。さらに、α-Al₂O₃ サスペンションを調整し、磁場と直流電流の角度を交互に変えることにより、配向積層膜を作製した。

(5) 粉碎、再分散による Nb₄AlC₃ および Ti₃SiC₂ 微粒子の分散サスペンションの作製、磁場中スリップキャストによる配向体化、パルス通電焼結により、Nb₄AlC₃ および Ti₃SiC₂ セラミックスの配向緻密焼結体の作製に成功した。

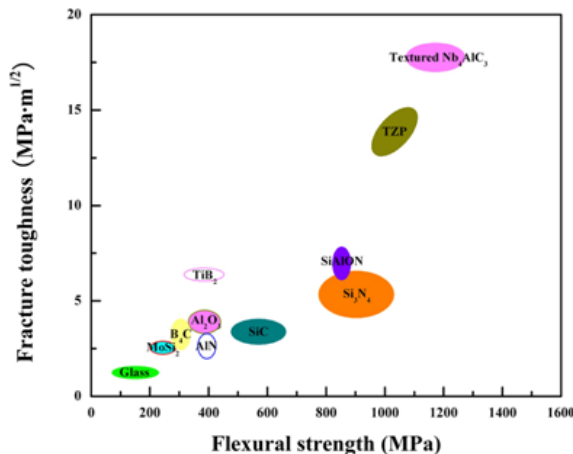


図5 報告されているセラミックス系の強度と靱性の比較。

特に、Nb₄AlC₃ においては、力学特性の方位依存性を検討し、曲げ強度は c 軸方向への曲げの場合が 1184.9 ± 283.3 MPa であり、破壊靱

性は c 軸方向への荷重時の場合が 17.9 ± 5.16 MPa · m^{1/2} が得られた。c 軸方向に曲げるとジグザグ破壊モードが現れ、このジグザグ破壊面は機械エネルギーから転換された表面エネルギーが大きいことを示した。配向性 Nb₄AlC₃ セラミックスの曲げ強度と破壊靱性は、セラミックス系の報告値との比較において、最も高い強度と靱性を示した (図5)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 33 件)

- ① S. Grasso, C. Hu, O. Vasyukiv, T.S. Suzuki, S. Guo, T. Nishimura, Y. Sakka, High-hardness B4C textured by a strong magnetic field technique, Scripta Mater., 64 (2011) 256-259. 査読有
- ② T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka, Effect of sintering conditions on microstructure orientation in α-SiC prepared by slip casting in a strong magnetic field, J. Eur. Ceram. Soc., 30 (2010) 2813-2817. 査読有
- ③ T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, Fabrication of c-axis oriented zinc oxide by electrophoretic deposition in a rotating magnetic field, J. Eur. Ceram. Soc., 30 (2010) 1171-1175. 査読有
- ④ M. Kawakita, J. Kawakita, Y. Sakka, T. Shinohara, Orientation dependence of semiconductor properties in anatase TiO₂ polycrystalline aggregates, J. Electrochem. Soc., 157 (2010) 65-68. 査読有
- ⑤ X.W. Zhu, Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, S. Kikkawa, The c-axis texturing of seeded Si₃N₄ with β-Si₃N₄ whiskers by slip casting in a rotating magnetic field, Acta Mater., 58 (2010) 146-161. 査読有
- ⑥ Z. Q. Sun, X. Zhu, M. S. Li and Y. Sakka, Tailoring texture of gamma-Y₂Si₂O₇ by strong magnetic field alignment and two-step sintering, J. Am. Ceram. Soc., 91 [8] (2008) 2521-2528. 査読有
- ⑦ N. Hirota, T. Ando, T. Shimada, H. Wada, Y. Sakka, In situ observation of the magnetic orientation process of feeble magnetic materials under high magnetic fields, Sci. Technol. Adv. Mater, 9 (2008) 024211. 査読有
- ⑧ Y. Sakka T. S. Suzuki and T. Uchikoshi, Fabrication and some properties of textured alumina-related compounds by

- colloidal processing in high-magnetic field and sintering, J. Europ. Ceram. Soc., 28 [5] (2008) 935-942. 査読有
- ⑨ Y. Sakka, K. Takahashi, T. S. Suzuki and S. Ito and N. Masuda, Texture development of hydroxyapatite ceramics by colloidal processing in a high magnetic field followed by sintering, Mater. Sci. Eng. A, 475[1-2] (2008) 27-33. 査読有
- ⑩ X. W. Zhu, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, Texturing behavior in sintered reaction-bonded silicon nitride via strong magnetic field alignment, J. Europ. Ceram. Soc., 28 [5] (2008) 929-934. 査読有

〔学会発表〕(計 47 件)

- ① 目義雄, C-F. Hu, 朱新文, Fabrication of textured ceramics by colloidal processing in a strong magnetic field and subsequent sintering, ICC3, 2010/11/14-2010/11/18、大阪
- ② 目義雄, Fabrication of textured β -Si₃N₄ and β -Sialon by slip casting in a strong magnetic field and reaction-sintering, 3rd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SiAlONs AND NON-OXIDES, 2010/06/01-2010/06/04、カッパドキア (トルコ)
- ③ 目義雄, 打越哲郎, 鈴木達, Fabrication and some properties of energy-related textured ceramics ACTSEA-2009, 2009/11/01-2009/11/04、上海
- ④ 目義雄, Fabrication and some properties of textured ceramics by colloidal processing in a strong magnetic field, ICMAT 2009 2009/06/28-2009/07/03、シンガポール
- ⑤ 目義雄, FACTORS AFFECTING TEXTURE OF FEEBLE MAGNETIC CERAMICS BY COLLOIDAL PROCESSING UNDER STRONG MAGNETIC FIELD, 11th International Conference and Exhibition of European Ceramic, 2009/06/21-2009/06/25、クラコフ (ポーランド)
- ⑥ 目義雄, Texture development of feeble magnetic ceramics by colloidal processing in high magnetic field, 2nd International Congress on Ceramics, 2008/06/29-2008/07/04、ベローナ (イタリア)
- ⑦ 目義雄, 朱新文, 鈴木達, 高配向 β -Si₃N₄ 焼結体の作製 高配向 β -Si₃N₄ 焼結体の作製, 粉体粉末冶金協会春季大会 2008/05/27-2008/05/29、東京

〔図書〕(計 2 件)

- ① 目義雄, 他, 日刊工業新聞社、粒子から高次構造体をつくる、2009、117-12
- ② 目義雄, 他, 日刊工業新聞社、入門粉体材料設計、2011、132-143

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/ncc/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

目義雄 (SAKKA YOSHIO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・センター長

研究者番号：00354217

(2) 研究分担者

鈴木 達 (SUZUKI TOHRU)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主幹研究員

研究者番号：50267407

打越 哲郎 (UCHIKOSHI TETSUO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主席研究員

研究者番号：90354216

(3) 連携研究者

廣田 憲之 (HIROTA NORIYUKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主任研究員

研究者番号：10302770