

平成22年 5月20日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760447

研究課題名 (和文) 自己組織化によるセラミックス複合材料の微構造制御

研究課題名 (英文) Microstructure Control of Ceramic Composites by Self-Organization

研究代表者

小島 隆 (KOJIMA TAKASHI)

千葉大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70333896

研究成果の概要 (和文) : 本研究ではセラミックス系複合材料の微構造制御手法に関して検討を行った。複合材料の作製は、そのマトリックス相と第二相の原料となる粒子を混合し、マトリックス相の焼結進行過程において第二相を自己組織化させるという手法を用いた。粒径が均一な粒子や反応性の大きなナノ粒子を液相合成し、複合材料の原料として精選することにより、機械的性質の改善に効果的な微構造の構築が可能となった。

研究成果の概要 (英文) : Microstructure control of ceramic composites by self-organization was examined. Composites were fabricated by in-situ formation of the second phase during the sintering stage of matrix particles. Uniform ceramic particles and amorphous nanoparticles were prepared for using as the starting materials of the second phase. By using the mixed powder of uniform crystalline particles and high reactive nanoparticles as the starting material of the second phase, microstructure with improved mechanical properties were constructed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	2,100,000	630,000	2,730,000
21年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：セラミックス、複合材料・物性、フェライト、自己組織化、微構造制御

1. 研究開始当初の背景

セラミックス複合材料の自己組織化手法が考案され、ジルコニアやアルミナマトリックス中へのヘキサアルミネート相、ヘキサフェライト相の複合化等、様々な報告が国内外

において行われている。通常、セラミックス複合材料は、マトリックス成分に第二相成分そのものを混合し、焼結することにより作製される。しかしながら特に形状異方性の大きな第二相を選択した場合には、その凝集部や

マトリックス相と第二相の接合部において欠陥が残存し易く、焼結も困難であるため、機械的性質の低下が懸念される。それに対して自己組織化手法では、マトリックス相となる粒子に、第二相そのものではなく、その原料となる成分を混合し、マトリックス相の焼結進行時に第二相を、*in-situ*（その場）で反応・生成させることにより複合体を得る。従って理論的に強靱化に有効である形状異方性を有する第二相を選択した場合においても、第二相同士の凝集やマトリックス相の焼結阻害を生じにくいという特徴がある。しかしながらこの手法は、焼結と第二相の生成のタイミングを合致させることが必要不可欠であり、緻密な焼結体が作製できる系およびその焼結条件に限られてしまうため、得られる微構造には制御の余地がほとんど無いという欠点もあった。我々の研究グループではこれまでに、正方晶安定化ジルコニア中に六角板状のヘキサフェライト粒子を、自己組織化手法を用いて複合化することにより、機械的性質の向上と共に磁性の付与も可能であることを報告している。また、磁性体の複合化により、ジルコニアセラミックスに応力・破壊検知能を付与できることも見いだしていたが、微構造制御が完全でないために、特に破壊靱性値に関しては十分とは言えない状況であった。本研究グループでは、これまでの研究結果より、原料の粒径や粒度分布および反応性等が *in-situ* 生成相の粒度分布やアスペクト比等の形態に大きな影響を与えることに注目していたが、所望の原料粒子を入手できなかったため、複合相の微構造制御に関する検討が行えなかった。この様な背景から本研究では、複合材料作製に適する原料粒子の調製段階から検討を行い、原料が複合構造に与える影響を詳細に検討することとした。

2. 研究の目的

本研究では、*in-situ* 反応を用いた自己組織化によるセラミックス複合材料の微構造制御手法の確立を目的とする。複合体のマトリックス相としては正方相安定化ジルコニアを選択し、第二相としては板状結晶として成長しやすい Ba フェライト (Ba M 型ヘキサフェライト) または Ba ヘキサアルミネートを用いる。研究の第一段階としては、厳密にサイズ・形状が制御された粒子を合成し、複合体の作製時において *in-situ* 生成する第二相の原料として用いることにより、マトリックス中で生成する第二相の粒径制御と共に、その均一性、分散性を向上させる。また、原料としては従来までに報告例の無い、共沈法で調製したアモルファス粉体なども用い、より低温での複合体の作製や第二相の形態制御も試みる。最終的には、理想の複合構造を原料

段階から設計して組み上げることによる、新たな複合材料作製手法の指針を構築することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、前述の研究目的を達成するため以下のような計画を立案した。まず、液相下においてヘキサフェライト相の原料粒子となる均一なヘマタイト粒子を、粒径を制御しながら調製する。最適な粒径を有する均一な原料粒子を用いて複合体の作製を行うことにより、第二相の均一化の達成のみならず、第二相の核生成数（最終的な粒径）の制御が期待できる。また、共沈法により非常に反応性の高い第二相の原料粉末を調製し、自己組織化時の反応系内に投入する。*In-situ* 生成する第二相の粒径・形状制御および生成温度の低下が期待できると共に、自己組織化による複合構造形成機構の解明につながると考えている。最終的には、複合体の機能向上を目的とした自己組織化による微構造制御の指針を構築する。具体的には、以下のような方法で研究を遂行した。

(1) 均一な原料粒子の合成

複合体の微構造に与える原料粒子の影響を調べるため、第二相成分の原料となる均一な粒子の調製を試みた。粒子の合成は、フェライト系において第二相の形態に最も大きな影響を与えることが判明しているヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を中心に行った。また、ヘマタイトやアルミナ粉末に比べて反応性の高い原料を調製するため、共沈法を用い、Ba フェライトまたは Ba ヘキサアルミネートと同組成を有するアモルファスナノ粒子の調製をそれぞれ試みた。

(2) 複合組織の微構造制御

ジルコニア/Ba フェライト複合系および Ba ヘキサアルミネート複合系において、原料粒子の形態が自己複合組織に与える影響を詳細に検討した。Ba フェライト系複合材料は、市販の各種安定化ジルコニア粉末に、炭酸バリウムとヘマタイト粒子を混合し、焼結することにより作製した。この際、粒度分布が広い不均一な原料粒子を用いた場合には、第二相が粗大化することが判明しているため、3-1)において調製した均一なヘマタイト粒子を用いて複合材料を作製し、均一な粒径を有する第二相の自己複合化を試みた。また、共沈法により調製した Ba フェライトのアモルファスナノ粒子も、複合材料作製の原料として用いた。前述のヘマタイト系に合わせて添加することにより第二相の形態制御が期待できる。

Ba ヘキサアルミネート複合系については、主に共沈法により調製したアモルファスナノ粒子を用いた複合体の作製手法に関して検討した。また、フェライト系と同様に、ア

モルファスナノ粒子と、炭酸バリウムおよびアルミナ粒子をマトリックス中に共存させることにより、自己組織化による微構造制御を試みた。

4. 研究成果

(1) 均一な原料粒子の合成に関する検討

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の合成は、水酸化物ゲルの水熱処理により試みた。まず塩化鉄水溶液に水酸化ナトリウムを添加、恒温下で攪拌することにより前駆体ゲルを得た。得られた前駆体を 100°C で水熱処理することにより、均一な立方体状のヘマタイト粒子を得ることができた。また前駆体の恒温時における温度を変えることにより、Fig. 1 のように $0.6\sim 1.3\ \mu\text{m}$ の間で平均粒径をそれぞれ変化させた粒子を得ることができた。

Ba フェライトと Ba ヘキサアルミネートのアモルファス前駆体ナノ粒子の調製を、共沈法により試みた。その結果、Ba フェライト系においては $\text{BaCl}_2\text{-FeCl}_3$ 系水溶液に水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合水溶液を加えることによって、Ba ヘキサアルミネート系においては $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ 系水溶液に炭酸アンモニウム水溶液を加えることによって、それぞれ均一な粒径を有するアモルファスナノ粒子を調製することができた。

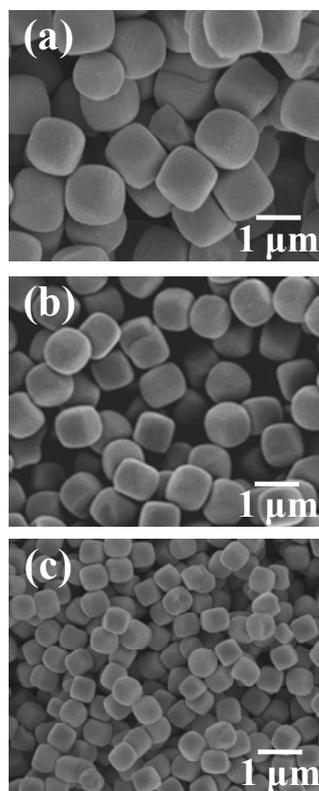


Fig. 1 前駆体調製時の恒温温度を変えて合成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子. 恒温温度: (a) 40°C , (b) 70°C , (c) 90°C .

(2) 複合材料の微構造制御に関する検討

① Ba フェライト複合化系

市販の BaCO_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混合粉末を用い、 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ で 12 h 焼結を行うことによりセリア安定化正方晶ジルコニア (Ce-TZP) /Ba フェライト複合材料の作製を試みたところ、六角板状の Ba フェライト結晶が正方晶ジルコニアマトリックス中に複合化された緻密な焼結体を得ることができた。その際、第二相の原料として粒径が不均一で凝集も顕著な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を用いた場合は、特に粒子の凝集が顕著であり、一部粗大な粒子も確認された。4-(1) で調製した均一な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を用いて、 1350°C で 12 時間の焼結により複合材料を作製したところ、従来の手法に比べて格段に均一に第二相が分散した複合体を得ることができた。また、市販の不均一な粒子よりも平均粒径が大きな場合でも第二相の粗大化は確認されなかった。従って第二相の粗大化は原料の不均一さが大きな要因の一つと考えられる。また、均一な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を原料に用いた場合、平均粒径に従って第二相の粒径も幾分変化する傾向を示した。し

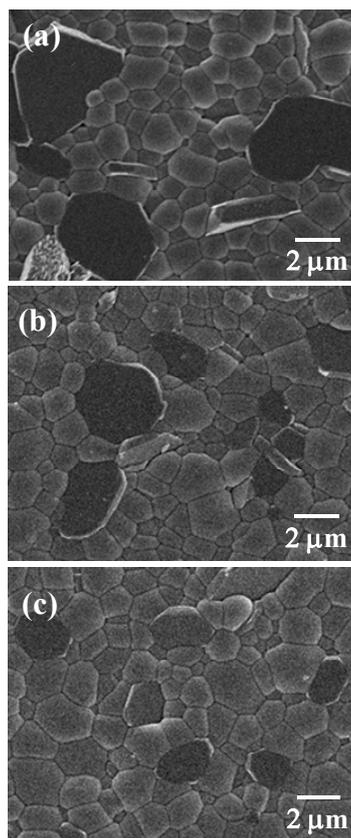


Fig. 2 第二相原料の混合比を変えて調製した Ce-TZP/Ba フェライトコンポジットの微構造, アモルファスナノ粒子: $(\text{BaCO}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) =$ (a) 100:0, (b) 95:5, (c) 90:10. 用いた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の平均粒径: $0.6\ \mu\text{m}$.

かしながらその変化は大きくはなく、アスペクト比も小さな粒子であったため、機械的性質の大きな向上は見込めない結果となった。

第二相の原料として BaCO_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混合物のみを用いる手法では、粒径を微構造がコントロールできる粒径領域に限界があったため、共沈法により調製したアモルファスナノ粒子を原料として複合体の作製を試みた。得られた複合材料は、へマタイト粒子を用いて作製した場合と比較して第二相は大粒径化したものの、その粒成長は過剰であり、凝集も顕著であったため欠陥寸法の増大による破壊強度の低下が懸念された。そこで、第二相の原料を非晶質前駆体と BaCO_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混合粉末として複合材料の作製を試みた。その微構造を Fig.2 に示す。第二相原料中の原料混合比を変えることによって、比較的大きなアスペクト比を有する第二相粒子を、それぞれ粒径を変えて合成することができた。

得られた複合材料の機械的性質を測定したところ、比較的大きなアスペクト比を有する第二相粒子を有する試料は良好な破壊靱性値を示したことから、本手法における微構造制御の有効性が確認できた。

②Ba へキサアルミネート複合化系

炭酸バリウムとアルミナの混合粉末を第二相原料として用い、Ce-TZP/Ba へキサアルミネート複合材料の作製を試みたところ、平均粒径 $3.0 \mu\text{m}$ 程度の粗大なアルミナ粒子を用いた場合には、第二相粒子のジルコニアマトリックス中における凝集が顕著であり、その周辺に空隙を生じていた。アルミナ粒子の平均粒径を小さくするにつれて、第二相粒子の凝集は押さえられ、均一に分散する傾向に

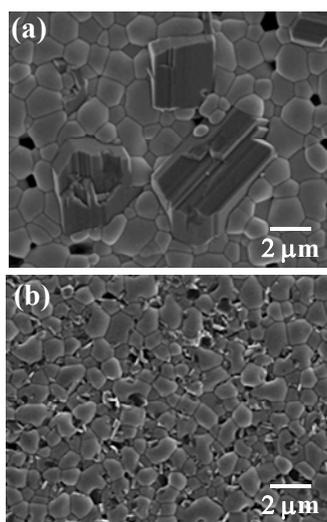


Fig. 3 第二相の原料を変えて調製した Ce-TZP/Ba へキサアルミネート粒子の微構造. (a) $\text{BaCO}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (平均粒径: $0.18 \mu\text{m}$), (b) アモルファスナノ粒子.

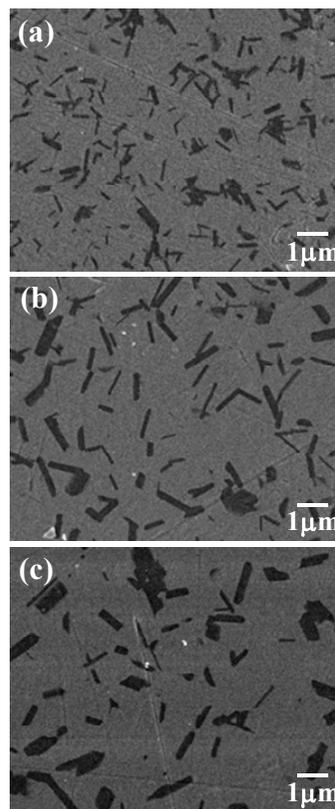


Fig. 4 第二相原料の混合比を変えて調製した Ce-TZP/Ba へキサアルミネートコンポジットの微構造 (研磨面), アモルファスナノ粒子: $(\text{BaCO}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) =$ (a) 100:0, (b) 80:20, (c) 60:40. 用いた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の平均粒径: $0.18 \mu\text{m}$.

あった。しかし、平均粒径 $0.18 \mu\text{m}$ 程度の微細なアルミナ粒子を用いても、ジルコニア単独での焼結には十分な高温である 1400°C においても緻密な焼結体を作製することができなかった (Fig. 3(a))。これに対してアモルファスナノ粒子を第二相原料として用いた場合、第二相粒子が比較的均一に分散した十分に緻密な焼結体を、これまでの報告よりも約 200°C 低い焼結温度である 1400°C で作製することができた (Fig. 3(b))。これは、炭酸バリウムとアルミナの混合粉末と比べてアモルファスナノ粒子の反応性が高く、ジルコニアの焼結と第二相の反応・成長のタイミングが合致したためであると考えられる。しかしながら、アモルファスナノ粒子から生成した第二相粒子は比較的等方的な形状を有しており、破壊靱性に与える影響はそれほど期待できないものであった。

炭酸バリウムとアルミナの混合粉末およびアモルファスナノ粒子をジルコニアマトリックス中に共存させて複合化を試みたところ、第二相粒子の粒径・アスペクト比を変化させることができた (Fig. 4)。また、本系では Ba フェライト系と異なり、アモルファスナノ粒子の割合が多いほど粒径は小さくな

る傾向にあった。これは、Ba フェライト系では反応性の高い原料が粒子の成長に大きく寄与したのに対し、Ba ヘキサアルミネート系では核生成数の増大に寄与したためである。本系においても、Fig.4(b)の様に比較的アスペクト比の大きな第二相粒子を有する試料は一般的なジルコニア焼結体に比べて良好な機械的性質を有していた。

以上の結果より、原料粒子の合成段階から最終的な自己組織化材料の微構造を設計・制御することにより、複合材料の特性向上が可能となることが確認できた。

本研究で得られた、 α -Fe₂O₃ 粒子調製の技術は、粒度分布の狭い粒子をそれぞれ粒径を制御しながら調製可能であり、この技術だけでも幅広い普及効果が期待される。

本研究で得られた各コンポジットの微構造は従来までに報告されているジルコニア/ヘキサフェライト系、ヘキサアルミネート系複合体の中でも極めて均一性が高く、第二相の形状の自由度が高い。今後は、ナノ粒子の複合化等、近年注目を集めているセラミックス構造材料の機械的性質改善手法と組み合わせることにより、さらなる特性の向上が期待される。また、本手法は固相反応を経る自己組織化を用いたあらゆる材料に応用可能であり、新たな反応系への展開を進めていく予定である。

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1件)

- ① T. Kojima, S. Oori, T. Watababe, Y. Shimada, S. Noro, N. Uekawa and K. Kakegawa, Microstructure Control of Ce-TZP/Ba Ferrite Composites Using an Amorphous Precursor of the Second Phase, *J. Ceram. Soc. Japan*, 査読有, in press.

[学会発表] (計4件)

- ① 小島 隆, Ce-TZP/Ba ヘキサアルミネートコンポジットの微構造に与える原料粒子の影響, 日本セラミックス協会第21回秋期シンポジウム, 2008年9月18日, 北九州.
- ② 小島 隆, Ce-TZP/Ba フェライトコンポジットの微構造に与える原料粒子の影響, 日本セラミックス2009年年会, 2009年3月16日, 野田.
- ③ 小島 隆, Ce-TZP/Ba ヘキサアルミネートコンポジットの微構造に与える原料粒子の影響, 無機マテリアル協会第118回学術講演会, 2008年9月18日, 千葉.
- ④ 小島 隆, Ce-TZP/BaAl₁₂O₁₉ コンポジッ

トの in-situ 微構造制御, 日本セラミックス協会第22回秋期シンポジウム, 2009年9月16日, 愛媛.

[図書] (計1件)

- ① 小島 隆, 山口十志明, “次世代構造材料の最新技術 —社会・産業へのインパクト— (第4編 構造用セラミックスの最近の進歩、第2章 2. 自己組織化による複合セラミックス),” 2008, シーエムシー出版, p. 197-203.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等
特に無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小島 隆 (KOJIMA TAKASHI)
千葉大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 70333896

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: