

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25289264

研究課題名(和文) 強磁場を用いた新規な微構造組織を実現するセラミックス創製プロセスに関する研究

研究課題名(英文) Development of processing for achieving novel microstructure in ceramics

研究代表者

鈴木 達 (Suzuki, Tohru)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：50267407

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：セラミックスにおいて、結晶方位制御は特性向上に有効であり、その手法を精緻化することは重要となる。形状異方性粒子と強磁場配向制御を組み合わせたプロセスにおいて、棒状粒子の場合でもテープキャストを強磁場中で行うことにより3軸配向に成功した。また、AlNにおいては、熱処理での粒界相除去により透光性と熱伝導度への特性向上に成功し、配向の効果も確かめた。配向SiCでは、c面内での電気伝導がc軸方向よりも高く、熱伝導の異方性と同様の傾向を示すことを明らかにした。さらに、アルミナにおいて熱間静水圧プレスを用いずに透明化を達成し、配向の効果が各結晶での屈折率差の減少にあることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Tailoring the crystallographic orientation in ceramics is very useful for improving their properties. The control of the tri-axial orientation was achieved by tape casting of rod-like particle in a magnetic field. The b-axis was aligned by the magnetic field, and the a-axis was aligned by the geometric effect and shear stress during tape casting. In the case of AlN, the translucency and the thermal conductivity can be improved by reduction of grain boundary phase and the c-axis orientation also was effective way to increase these properties. The thermal conductivity and the electrical conductivity perpendicular to the c-axis was higher than that parallel to the c-axis in the textured SiC. Furthermore, Transparent alumina with the c-axis orientation can be fabricated by magnetic field alignment and spark plasma sintering. We revealed that the c-axis orientation reduced the actual difference of the refractive index and suppressed remarkably the birefringence.

研究分野：粉体プロセス

キーワード：結晶配向 強磁場 セラミックス 微構造制御 焼結

1. 研究開始当初の背景

従来のセラミックス材料における特性向上、新機能発現のための組織制御は、微細化、第二相分散、粒界制御などが主であった。しかし、物質の異方性にも着目すると、気体や液体を除いた物質や材料において、その特性が完全に等方的であることは稀であり、性質が異方的であることを意図的に利用して有用な材料とする場合が多くある。さらに、積層構造や階層構造を加味することにより、高次構造による特性の飛躍的な改善につなげられるのではないかと期待できる。常磁性・反磁性セラミックスでも強力な磁場を用いることによる配向制御が可能であることを見出し、このプロセスを用いれば、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、酸化チタン等の弱磁性材料への適用が可能であることを世界で初めて示してきた。

2. 研究の目的

本提案においては、強磁場を用いたセラミックスの組織制御のための新たな展開を図るために、強磁場プロセスに電場、さらに回転電場、形状異方性粒子、表面修飾した粒子などのプロセス因子を加えて発展させることにより、結晶配向に加えて多軸配向等の新規な微構造組織の種を有する成形体を作製する。さらに、この成形体を緻密化する段階で、放電プラズマ焼結などの手法を用いて粒成長の制御などを行うことで、より複雑な微構造制御を行うためのセラミックス創製プロセスを確立し、機能や特性に要求される微構造組織のデザインを可能にすることを目指す。

3. 研究の方法

市販のセラミックス微粒子、または作製した形状異方性粒子を用いて、安定に分散したスラリーを作製する。このスラリーをスリップキャスト、テープキャストなどを用いて磁場中での成形を行う。この成形体を放電プラズマ焼結などを用いて緻密化することにより、配向制御セラミックスを創製する。

4. 研究成果

(1) 磁場プロセスを用いて 3 次元配向制御を試みた。図 1 に示すような $MgTi_2O_5$ の棒状粒子を固相反応により作製した。この棒状粒子を磁場中スリップキャストにより成形したが、形状異方性での配向を制御することが出来なかった。

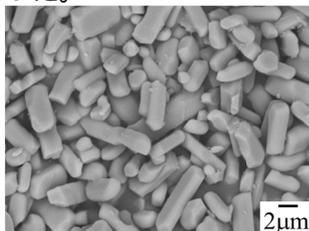


図 1 合成した $MgTi_2O_5$ 棒状粒子の外観

そのため、磁場中でのテープキャストでシート状に成形し、そのシートを切断、積層することで図 2 に示すように、3 軸を配向したセラミックスの創製に成功した。

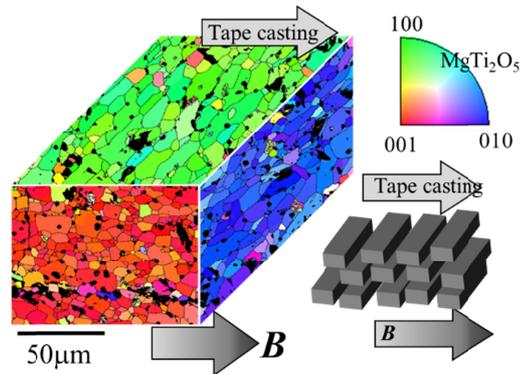


図 2. 3 次元配向制御 $MgTi_2O_5$ の EBSD 解析

(2) 配向制御による透光性高熱伝導 AIN の作製を試みた。磁化容易軸は a 軸であることを既に明らかにしていたので、c 軸配向制御には回転磁場を用いることにより図 3 に示す配向を得た。64%の結晶粒の c 軸が鉛直方向と 20° 以内になっている事が分かる。

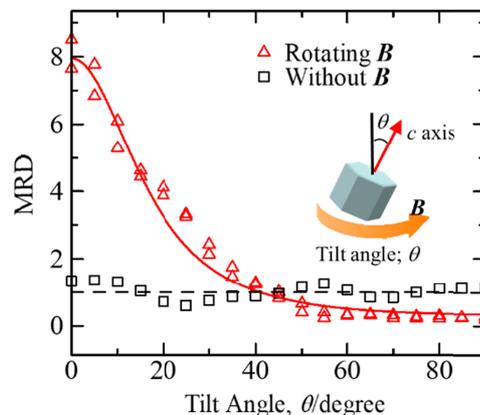


図 3. 磁場配向 AIN の c 軸方位の傾き分布

このような配向性を有する AIN に対して、放電プラズマ焼結 (SPS) による緻密化を行った。スラリー作製時に焼結助剤として CaF_2 を添加しており、その効果も検討した。図 4 には熱伝導性と透過率の CaF_2 濃度依存性を示す。 CaF_2 添加量を増やすと熱伝導、透過率ともに向上することが分かる。また、c 軸配向制御による熱伝導と透過率の向上への効果も得られた。微構造組織を観察したところ粒界に CaF_2 に起因する粒界相が生成していることを見出した。そこで、透光性の更なる向上を目指して、窒素雰囲気中での熱処理を施すことでこの粒界相を削減することを行った。すると、配向制御 AIN のおいては 50% を超える透過率を得た。このように c 軸配向、緻密化と粒界相の削減により、熱伝導と透光性に優れた AIN の創製に成功した。

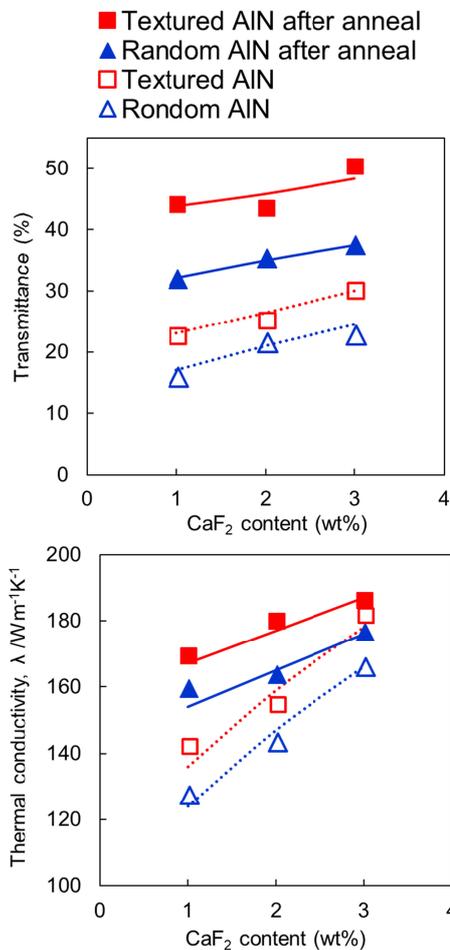


図4. 配向 AlN の CaF₂ 添加量に対する熱伝導と透過率の依存性

(3) SiC の配向制御による特性異方性の測定を行った。高分散スラリーの作製により、磁場中成形後のパッキング構造が優れた成形体を作製することにより助剤を用いない SPS による焼結により相対密度で 98% 以上の緻密化に成功した。

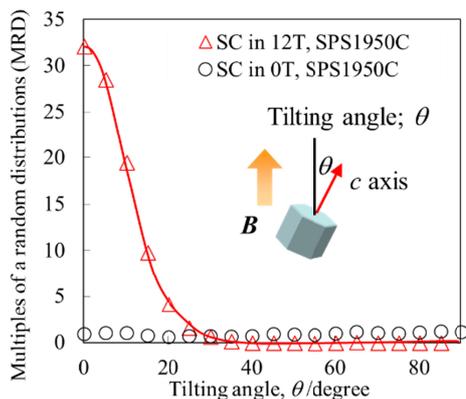


図5. 磁場配向 SiC の c 軸方位の傾き分布

この緻密配向 SiC における配向性を c 軸方位の傾き分布として図 5 に示す。SiC の場合には 88% の結晶粒の c 軸が鉛直方向と 20° 以内と非常に高い配向性が得られている事が分かる。

電気伝導特性の方位依存性を図 6 に示す。c 軸と垂直方向、すなわち c 面内での電気伝導度が c 軸方向の伝導度よりも高く、また、ランダム体においてはその間となっていることがわかる。これは熱伝導の異方性と同様であった。また、伝導度の異方性は室温付近においては 2 桁程度もあることが見出された。

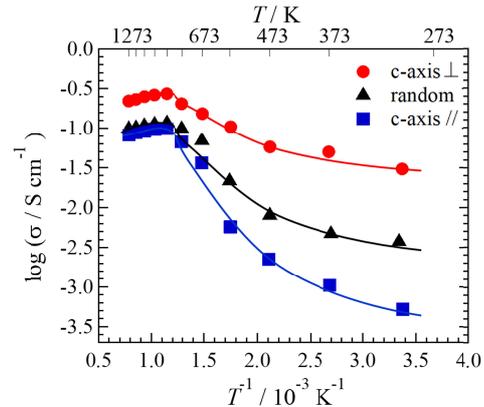


図6. 配向 SiC における電気伝導度異方性

(4) 配向透光アルミナの作製を試み、配向制御の効果を解析した。磁場中成形を行ったアルミナ成形体を SPS の低速昇温を用いて緻密化を行い、透光性を付与した。図 7 に低速昇温 SPS により緻密化した Al₂O₃ の配向性を c 軸方位の傾き分布として示す。Al₂O₃ の場合には 71% の結晶粒の c 軸が鉛直方向と 20° 以内となる高い配向性が得られている事が分かる。

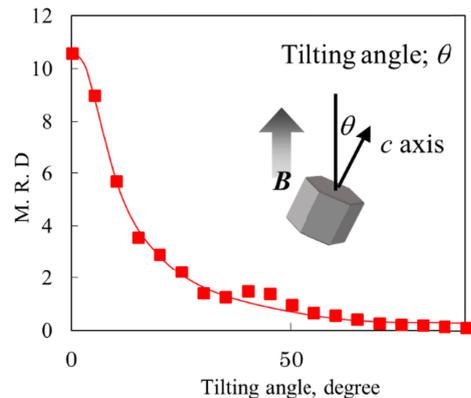


図7. 磁場配向 Al₂O₃ の c 軸方位の傾き分布

粉末から SPS 緻密化した試料 (P2)、無磁場中スリップキャストにより成形体としてから SPS 緻密化したランダム試料 (R2)、磁場中スリップキャストにより成形体としてから SPS 緻密化した配向試料 (T2) の 3 つを比較した。図 8 には、直線透過率測定結果を示す。ランダム体である R2 と P2 では同様の透過率であったが、配向制御することにより直線透過性を向上することに成功した。全透過率の直線透過率の測定より、散乱係数の算出が可能であり、さらに粒界での屈折率差を式 (1) から求めることができる。

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi} \left(\frac{2}{3d} \gamma_{sca} \right)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 Δn は粒界毎の屈折率差、 d は結晶粒径、 λ は波長である。図9には、式(1)から求めた屈折率差の波長依存性を示す。

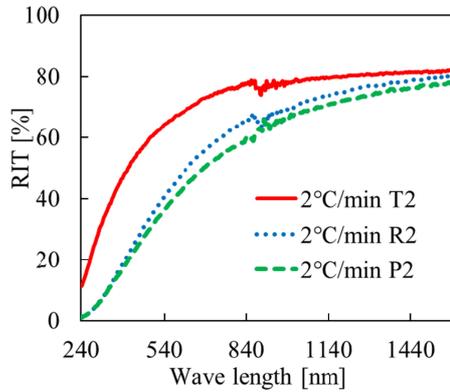


図8. SPS 緻密化 Al_2O_3 の透過率

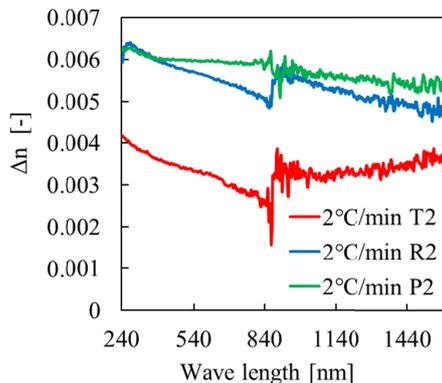


図9. SPS で緻密化した Al_2O_3 の屈折率差

粉末から直接調製した試料 P2 と無磁場中スリップキャストで作製した成形体から調製した試料 R2 の平均 Δn 値はそれぞれ 0.0057 と 0.0054 であり、これらは理論値である 0.0053 に近い値を示した。一方で、磁場中スリップキャストで作製した成形体から調製した試料 T2 の Δn は 0.0033 であり、磁場印加を施していない試料よりも小さい値を示した。これらのことより、磁場印加により c 軸を一方に結晶方位を揃えることで、 Δn を減少させ、複屈折を抑制出来たことが、透光性向上の要因であることを明らかにした。図10に配向透光 Al_2O_3 の外観写真を示す。

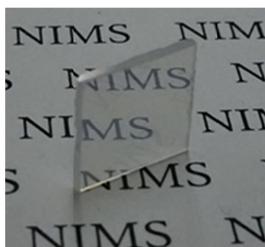


図10. 配向透光性 Al_2O_3

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 18 件)

T. Ashikaga, B-N Kim, H. Kiyono, T. S. Suzuki*, "Effect of crystallographic orientation on transparency of alumina prepared using magnetic alignment and SPS", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 査読有、38, 2735-2741 (2018)

DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.006

鈴木達*、高橋聡志、打越哲郎、石垣隆正、小林清、“強磁場を用いて c 軸配向したランタンシリケートオキシアパタイトの電気伝導異方性と電池特性”，粉体および粉末冶金，査読有、65 [2], 121-126 (2018).

DOI : 10.2497/jjspm.65.121

H. Nakano, S. Furuya, M. Yuasa, T. S. Suzuki, H. Osato, "Fabrication and anisotropic electronic property for oriented $\text{Li}_{1-x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ solid solution by slip casting in a high magnetic field", *Advanced Powder Technology*, 査読有、28, 2373-2379 (2017).

DOI : 10.1016/j.appt.2017.06.020

T. S. Suzuki*, Y. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka, "Triaxial Crystalline Orientation of MgTi_2O_5 Achieved Using a Strong Magnetic Field and Geometric Effect", *J. Am. Ceram. Soc.*, 査読有、99, 1852-1854 (2016).

DOI : 10.1111/jace.14194

S. Koizumi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Yabe, T. Hiraga, "Synthesis of crystallographically oriented olivine aggregates using colloidal processing in a strong magnetic field", *Physics and Chemistry of Minerals*, 査読有、43, 689-706 (2016).

DOI : 10.1007/s00269-016-0826-5

K. Kobayashi, K. Hirai, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, T. Akashi and Y. Sakka, "Sinterable powder fabrication of lanthanum silicate oxyapatite based on solid-state reaction method", *J. Ceram. Soc. Jpn*, 査読有、123, 274-279 (2015).

DOI : 10.2109/jcersj2.123.274

T. S. Suzuki*, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Densification of SiC by colloidal processing and SPS without sintering additives", *Advances in Applied Ceramics*, 査読有、113, 85-88 (2014).

DOI : 10.1179/1743676113Y.0000000133

[学会発表](計 63 件)

Invited: T. S. Suzuki, T. Ashikaga, B-N Kim, K. Morita, H. Kiyono, "Transparent polycrystalline ceramics with crystalline orientation controlled by a magnetic field", 42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2018), Daytona Beach, 2018/1/21-2018/1/26

Invited : T. S. Suzuki, K. Kobayashi, T. Uchikoshi, T. Nishimura, Y. Sakka,
“Microstructure control of diamagnetic ceramics by a magnetic field” IU-MRS, Kyoto, 2017/8/27-2017/9/1.
招待講演 : 鈴木達、「Control of crystallographic orientation in bulk ceramics by colloidal processing in a high magnetic field」日本磁気学会, 金沢, 2016/9/5-2016/9/8
Invited : T. S. Suzuki, “Crystallographic orientation control in ceramics by colloidal processing in a high magnetic field”, 7th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields (MAP7), Providence, 2016/6/15-2016/6/18
招待講演 : 鈴木達、「強磁場を用いたセラミックス微構造組織制御の高度化」日本セラミックス協会 年会、岡山、2015/3/18-2015/3/20
招待講演 : 鈴木達、「配向性セラミックスにおける内部応力制御」日本セラミックス協会 秋季シンポジウム、鹿児島、2014/09/09-2014/09/11
Invited : T. S. Suzuki, Y. Miwa, S. Kawada, “Design of multi-axial orientation in ceramics by anisometric particles and magnetic field”, THERMEC2013, Las Vegas, 2013/12/02-2013/12/06
Invited : T. S. Suzuki, N. Yamada, T. Uchikoshi, “Development of Microstructure in Textured Ceramics during Sintering”, Materials Science & Technology (MS&T13), Montreal, 2013/10/27-2013/10/31
Keynote : T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka, “Tailored microstructure of ceramics by using electric and magnetic fields”, 13th International Conference of the European Ceramic Society, Limoges, 2013/06/23-2013/06/27

〔図書〕(計 1 件)

山登正文、鈴木達 他、S&T 出版、フィラーの配向制御技術、2013、173

〔その他〕

ホームページ等

https://samurai.nims.go.jp/profiles/suzuki_tohru

6 . 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 達 (SUZUKI, Tohru)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー
研究者番号 : 50267407

(2)研究分担者

垣澤 英樹 (KAKISAWA, Hideki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号 : 30354137

鈴木 義和 (SUZUKI, Yoshikazu)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号 : 40357281

松田 元秀 (MATSUDA, Motohide)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)
・教授

研究者番号 : 80222305

打越 哲郎 (UCHIKOSHI, Tetsuo)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号 : 90354216