

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19350104
 研究課題名（和文） 積層不規則構造をもつナノ粒子の焼結と結晶配向
 研究課題名（英文） Sintering and Crystal Orientation of Nano-particle with Stacking Disordered Structure
 研究代表者
 大柳 満之（OHYANAGI MANSHI）
 龍谷大学・理工学部・教授
 研究者番号：30213888

研究成果の概要（和文）：積層不規則構造をもつナノ粒子の構造規則化と結晶配向、焼結の相関および、それに影響を及ぼす条件・因子に関する研究を行った。焼結パラメーターや添加材（CにはB、BNにはホウ素酸化物など）を変えることで、ナノ粒子の構造規則化・結晶配向・緻密化に及ぼす影響を調べた。積層不規則構造を保ちながら緻密化した焼結体と結晶配向の著しい焼結体を作り分けることに成功し、それらが特異な性質を示すことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The research was to investigate (1) the correlation between the structural ordering, the crystal orientation and the consolidation of nano-particle with stacking disordered (SD) structure, and (2) the conditions and factors which influence to the correlation. The effect of the sintering parameter and additives (e.g. boron for carbon, boron oxide for boron nitride) on the structural ordering, the crystal orientation and the consolidation was observed. We succeed to produce fully sintered compact with remaining SD structure or intense crystal orientation and proved that the compacts exhibited remarkable mechanical and electrical characters.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2008 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2009 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：化学・材料化学・無機工業材料

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ナノ材料・無機工業化学・構造,機能材料・材料加工,処理・複合材料

1. 研究開始当初の背景

六方晶窒化ホウ素 (h-BN) や黒鉛など積層構造をもつ粉体を一軸加圧する、あるいは焼結助剤を混合して一軸加圧焼結すると、基底面である(002)面が、加圧軸の方向に対して垂直に配向することが知られている。しかし、我々のグループでは、メカニカルグライディング(MG)プロセスにより積層不規則構造

をもつ窒化ホウ素(t-BN)ナノ粒子を混合時間 3-6 時間で合成し、そのナノ粒子の放電プラズマ焼結(SPS)過程で、焼結体の密度が95%に至り、(002)基底面が加圧軸の方向に対して平行に配向して結晶成長することを見つけた (Materials Science and Technology (MS&T) 2006 Proceedings, 531-538)。また、その焼結体の曲げ強度は焼結助剤を用いる

ことなく 100MPa を超える値を示した（通常の六方晶窒化ホウ素は、焼結助剤を用いない場合、強度は 15MPa 程度）。C においても同様の研究を実施しており、MG プロセスにより積層不規則構造をもつ炭素 (t-C) ナノ粒子が作製されており、その SPS 過程で緻密化と特異な結晶配向が示された。これらの研究過程で、h-BN や C では、条件によって構造規則化が起こったり、起こらなかったりする傾向が示された。このような、積層不規則構造をもつナノ粒子の焼結過程における構造規則化や結晶配向をとまなう緻密化プロセスについて論じた研究はほとんど報告されていない。

2. 研究の目的

本研究では、積層不規則構造をもつナノ粒子の SPS 過程での構造規則化と結晶配向、焼結の相関関係および得られた焼結体の物性を調べるために、以下にあげる各目的で研究を進めた。

(1) t-BN の SPS 過程での構造規則化と結晶配向挙動の検討

① MG プロセスの際に混入する酸素が構造規則化および緻密化に及ぼす影響

t-BN の構造規則化には酸素の存在が強く影響することが知られている (J. Thomas et al., J. Am. Chem. Soc., 84, 4619-4622 (1963))。そこで、試料中に酸素が混入しにくい条件下で MG プロセスを行い、その粉末の SPS を行うことで、酸素が t-BN の構造規則化および緻密化に及ぼす影響を調べる。

② B₂O₃ 量が構造規則化と結晶配向に及ぼす影響

上記では雰囲気制御を行いつつ、t-BN 中に酸素を混入した。ここでは B₂O₃ を t-BN に添加することにより、酸素を BN 中に混入させた。B₂O₃ の添加量を変化させて t-BN を作製することで、酸素 (B₂O₃) が t-BN の緻密化、構造規則化、結晶配向に与える影響を議論する。

③ SPS の焼結温度が構造規則化と結晶配向に及ぼす影響

様々な焼結温度で焼結を行い、密度、構造、結晶配向が異なる焼結体を作製し、その焼結体の詳細な分析を行うことで、SPS 過程での t-BN の緻密化、構造規則化、結晶配向の機序について調べる。

④ t-BN を用いて作製した焼結体の機械的、熱的特性の評価

上記の①-③研究にて作製した焼結体の機械的、熱的特性などを調べる。

(2) t-C の SPS 過程での構造規則化と結晶配向の検討

様々な焼結温度で焼結を行い、密度、構造、結晶配向が異なる焼結体を作製し、その焼結体の詳細な分析を行うことで、SPS 過程での t-C の緻密化、構造規則化、結晶配向の機序

について調べる。また、上記の研究で作製した t-C 構造をもつ焼結体と構造規則化した焼結体の機械的、電気的特性を調べる。

(3) 自転・公転の回転比と回転数が積層不規則構造をもつナノ粒子の合成およびその焼結性に与える影響の確認

実験パラメータを変化させることで、自転・公転の回転比や回転数が積層不規則構造をもつナノ粒子の合成に与える影響について調べる。また、作製した SiC 粉末の SPS を行い、その焼結性について調べる。

(4) SiC、t-C、t-BN 複合粉末の SPS 過程での構造規則化と結晶配向の検討

本研究グループで既に報告している積層不規則構造をもつ物質 (SiC、h-BN、C) の複合粉末 (BN-SiC、C-SiC、BC_xN など) を作製し、その粉末を SPS した際の緻密化、構造規則化、結晶配向について調べる。

3. 研究の方法

(1) h-BN を MG プロセスにより t-BN を作製し、それに対して 0-10wt% の B₂O₃ を添加した。得られたナノ粒子を異なる焼結温度にて SPS を行い、焼結体を作製し、その焼結体の構造解析、結晶配向の程度を評価した。また、結晶配向の程度や結晶構造の異なる焼結体のショア硬度、曲げ強度、熱伝導度を評価した。

(2) C に B を添加し、MG プロセスにより t-C を作製した。得られた t-C を様々な焼結温度にて SPS を行い、焼結体を作製し、その焼結体の構造解析、組織観察を行った。また、結晶構造の異なる焼結体のショア硬度と電気伝導度を評価した。

(3) 遊星ボールミルにおける各種パラメータから Si と C に投入されるエネルギーを計算した。これをもとに自転/公転比や回転数および、投入エネルギーが、SiC の構造や結合状態に与える影響を分析した。また、粉末を SPS して焼結体を作製し、その焼結体の構造解析を行った。

(4) Si、C、h-BN を用いて、体積比の異なる SiC-BN、SiC-C や BC_xN が合成されるようにメカニカルミリングした。得られた粉末を SPS して焼結体を作製し、その焼結体の構造解析、組織観察を行った。

4. 研究成果

(1) t-BN の SPS 過程での構造規則化と結晶配向挙動の検討

① MG プロセスの際に混入する酸素が構造規則化および緻密化に及ぼす影響

MG プロセスの際の酸素の存在が構造規則化と緻密化に及ぼす影響について調べた。酸素不純物が MG プロセス過程で混入しないように、不活性ガス循環精製装置を用いて、酸素濃度を 1ppm 以下に制御した窒素雰囲気下で t-BN を MG プロセスにて作製し、その粉末を焼結した。焼結温度 2000°C、印加圧力 120MPa の条件で SPS を行っても、t-BN 構造の規則化は引き起こらなかった。一方、窒素雰囲気中に 1000ppm の酸素を含んでいる場合においては、1700°C で h-BN 構造への規則化が引き起こった。以上の結果より、酸素の存在が t-BN 構造の秩序化を促進させる役割をもつことを確認した。また、上記の研究によって、積層不規則構造をもつ緻密な焼結体(相対密度 95%)を作製することに成功した。このことは、積層不規則構造をもつ SiC では緻密化と構造規則化は協奏的に引き起こるが、t-BN では MG プロセスの際に用いる雰囲気中の酸素濃度を制御することで、緻密化を優先的に引き起こさせることが可能であることを示している。(M. Ohyanagi et al., J. Ceram. Soc. Japan, 117, 189-193 (2009))

② B₂O₃ 量が構造規則化と結晶配向に及ぼす影響

MG プロセスにて作製した t-BN に酸化物(B₂O₃)を添加し、SPS を用いて 1900°C で焼結体を作製し、その焼結体の分析を行うことで酸素(酸化物)の存在量が構造規則化、緻密化、結晶配向に及ぼす影響を調べた。焼結体の XRD 測定結果より、t-BN に 2wt% 以上の B₂O₃ を添加することで h-BN 構造への規則化が確認された。各焼結体の密度測定結果および IOP 計算結果を図 1 に示す。I. O. P. は(002)基底面の配向の程度を評価する指標であり、次式によって算出する(M. Hubáček and M. Ueki, J. Am. Ceram. Soc., 82, 156-160(1999))。

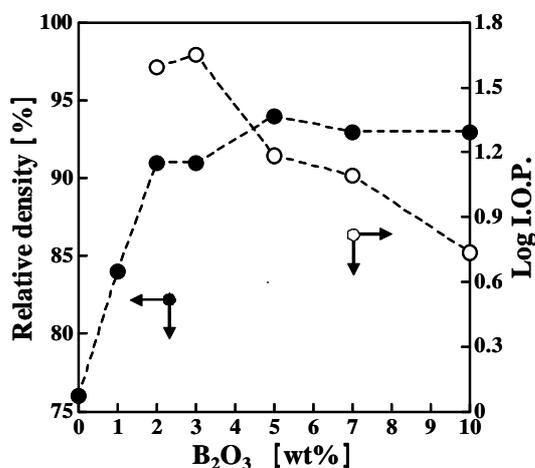


図 1. B₂O₃ の添加量が相対密度と(002)基底面の配向に及ぼす影響

$$I. O. P. = (I_{100}/I_{002})_{\text{par.}} / (I_{100}/I_{002})_{\text{perp.}}$$
par. は焼結体の加圧面の、perp. は垂直な破断面の XRD 測定結果をそれぞれ示し、(002)および(100)のピーク強度比より I. O. P. は算出される。(002)基底面が加圧軸の方向に対して相対的に平行に配向している場合は $\log I. O. P. > 0$ となり、(002)基底面がランダムに配列することで等方的に配列している場合には $\log I. O. P. = 0$ となる。B₂O₃ の添加量の増加とともに密度上昇が確認され、5wt% で 94% の密度を示し、それ以上の添加量の増加では大きな変化を示さなかった。また I. O. P. 計算結果より、h-BN 構造を示したすべての試料において、 $\log I. O. P.$ の値は 0 以上を示した。このことから、t-BN を用いて作製した h-BN 焼結体中の(002)基底面は加圧軸の方向に対して相対的に平行に配向して結晶成長することがわかる。また、 $\log I. O. P.$ の値は B₂O₃ の添加量の増加にともない減少し、0 に近づいていることから、B₂O₃ の添加量を増加させることで(002)基底面がランダムに配列していくことが示唆される。以上の結果より、t-BN 中の B₂O₃ 量が構造規則化、緻密化、結晶配向の程度に影響を及ぼすことを明らかにした。

③ SPS の焼結温度が構造規則化と結晶配向に及ぼす影響

5wt% の B₂O₃ を添加した t-BN を用いて、焼結温度を変化させて SPS を行った。各焼結体の XRD 測定結果より、1700°C から 1900°C にかけて t-BN 構造から h-BN 構造へ規則化していることが示された。図 2 に密度測定結果および I. O. P. 計算結果を示す。焼結体の密度は 1700°C で 92% に至っており、それ以上の温度では大きな密度変化は観測されなかった。また I. O. P. 計算結果より、t-BN 構造をもつ焼結体では(002)基底面は加圧軸の方向に対して垂直に配向していたが、構造規則化にともなって加圧軸方向に対して平行に配向が変

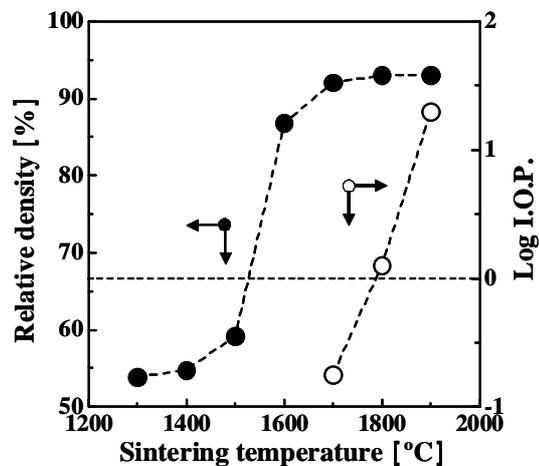


図 2. 焼結温度が相対密度と(002)基底面の配向に及ぼす影響

化することがわかった。

以上の結果より、5wt%の B_2O_3 を添加した t-BN を SPS した場合の緻密化、構造規則化、結晶配向の機序は、緻密化の後に、構造規則化と結晶配向の変化が協奏的に引き起こることを明らかにした。

④ t-BN を用いて作製した焼結体の機械的、熱的特性の評価

緻密な t-BN 構造をもつ高密度焼結体のシヨア硬度、曲げ強度、ヤング率、熱伝導度を測定し、その結果を表 1 にまとめた。また、論文に記載されている h-BN 焼結体の特性と比較を行った。(シヨア硬度: M. Hubáček and M. Ueki, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 156-160 (1999)、曲げ強度、弾性率、熱伝導度: T. Hagio et al., J. Mater. Sci. Lett., **16**, 795-798 (1997))

t-BN 構造をもつ高密度焼結体は h-BN 焼結体と比較して高いシヨア硬度、曲げ強度、ヤング率を有しており、また熱伝導度は低い値であった。このことから、構造が機械的特性や熱的特性に大きく影響を及ぼすことがわかった。また、(002) 基底面の配向度合いの異なる焼結体のシヨア硬度と熱伝導度を図 3 に示した。シヨア硬度は(002) 基底面の配向の程度にほとんど影響されなかったが、熱伝導度は強く影響を受けた。これは h-BN の熱伝導度が(002) 基底面の c 軸に垂直方向(128 W/mK)とそれに平行方向(8 W/mK)では大きく異なっていることが知られており、log

表 1. t-BN 焼結体と h-BN 焼結体の機械的・熱的特性の比較

	シヨア硬度 [HS]	曲げ強度 [MPa]	弾性率 [GPa]	熱伝導度 [W/m·K]
t-BN	117	72	259	//:3
h-BN	15	15	18	// 8, 128

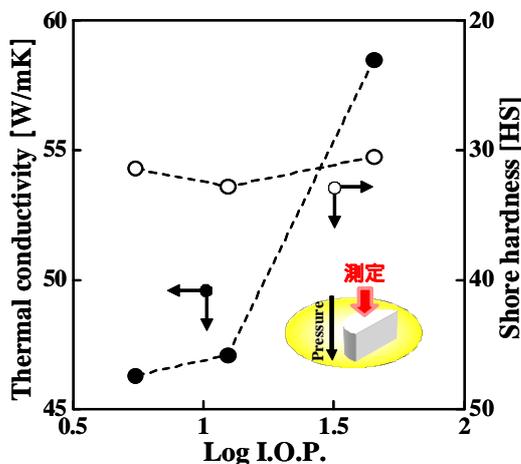


図 3. (002) 基底面の配向が熱伝導度とシヨア硬度に及ぼす影響

I. O. P. の値が正に大きくなるほど c 軸の垂直方向と測定方向が一致するものが多くなるためである。

以上の結果より、t-BN の構造規則化は機械的・熱的特性に大きく影響を与え、結晶配向の程度は熱的特性に大きく影響を与えることを明らかにした。

(2) t-C の SPS 過程での構造規則化と結晶配向の検討

C に 5at% の B を混合した粉末から MG プロセスにより t-C を作製し、それを SPS した。焼結温度の増加とともに焼結体の密度増加が確認され、2000°C 以上で相対密度は 92% 以上になった。図 4 に各焼結温度で作製した焼結体の XRD 測定結果を示した。各焼結体の構造は 2100°C 以下では t-C 構造を示したが、2200°C で黒鉛構造を示した。このことから t-C 構造の規則化は 2100°C から 2200°C で引き起こることがわかった。以上の結果より、B を含む t-C においても、t-BN を SPS したときと同様に、緻密化の後に、構造規則化が引き起こることがわかった。また、t-C の構造規則化には 5at% の B の添加と 2200°C 以上での焼結が不可欠であることを明らかにした。ここで、黒鉛構造に秩序化した焼結体の XRD パターンの(002) 面と(100) 面の強度比に注目すると、JCPDS カード(No. 411487)に記載されている強度比とは異なっていた。黒鉛粉末を一軸加圧焼結した場合、(002) 基底面は加圧軸方向に対して垂直に結晶配向することが一般的に知られている。しかし、この XRD パターンは従来法で作製した黒鉛焼結体の配向とは異なる結晶配向を示す可能性を示唆している。

図 5 に t-C 構造をもつ焼結体と黒鉛構造をもつ焼結体の SEM 観察結果を示す。t-C 構造をもつ焼結体の SEM 観察結果より非常に微細な粒子が確認された。一方、黒鉛構造をもつ焼結体では六方晶構造に由来する六角板状

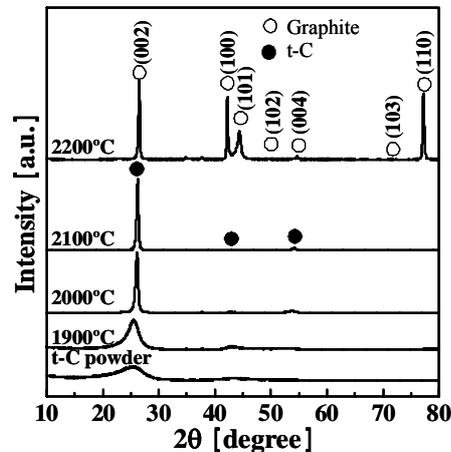


図 4. 焼結温度を変化させて作製した焼結体の XRD 測定結果

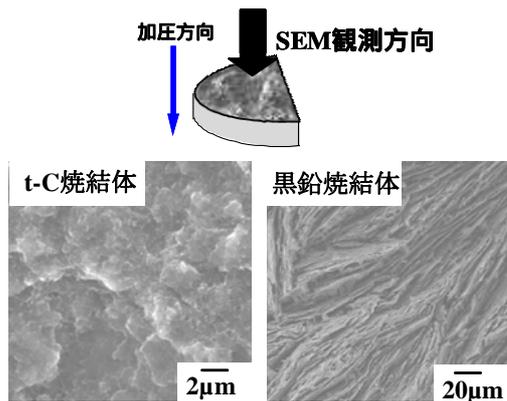


図5. t-C 焼結体と黒鉛焼結体の破断面のSEM 観察結果

粒子が確認されており、その板状粒子は非常に粗大であった。また、その板状粒子から推測される(002)基底面は加圧軸方向に対して平行に配列しており、t-C 粉末を用いて黒鉛焼結体を作製した場合には、特異な配向を示すことを明らかにした。

最後にt-C 高密度焼結体および黒鉛高密度焼結体のショア硬度と電気伝導度を測定し、その結果を表2にまとめた。t-C 焼結体は黒鉛焼結体と比較して高いショア硬度を有していた。しかし、電気伝導度は双方で同程度であった。これはt-C 構造であっても電気伝導度が高い(002)基底面が存在しているためであると考えられる。以上の結果より、t-C の構造規則化は機械的特性に大きく影響を与えることを明らかにした。

表2. t-C 焼結体と黒鉛焼結体のショア硬度と電気伝導度の比較

	ショア硬度 [HS]	電気伝導度 [S/m]
t-C	117	1.70×10^5
黒鉛	15	8.48×10^4

(3) 自転・公転の回転比と回転数が積層不規則構造をもつナノ粒子の合成およびその焼結性に与える影響の確認

遊星ボールミルを用いてSiCの合成を行うとき、回転速度、自転公転比、処理時間、処理温度、粉末とボールの重量比、雰囲気等、各種条件を設定する必要がある。遊星ボールミルにおける実験パラメーターから試料粉末に投入されるエネルギーを、衝突モデル(N. Burgio et al., IL NUOVO CIMENTO, 13, 459-476 (1991))を用いて計算した。公転回転数を増加させると、ボール一個が粉末に与えることが可能なエネルギー(ΔE_b)が増加し、積層不規則構造を有するSiCの合成に必要な時間を短縮することが可能となった。これは、

ボール飛行速度の増加に対応している。また、自転/公転比の増加は、一様な ΔE_b の増加を導くことが衝突モデルから示された。しかし、実際に公転数を固定し、自転数のみを増加させると、ある自転/公転比aでSiC合成率は極大値を示し、それ以降は急激に合成率が低下する現象が観察された。a以上の自転/公転比では、自転により発生する遠心力が公転によって発生する遠心力よりも強くなり、ボールがポット内壁に強く引き寄せられ、飛翔しない。すなわち、ボールが理想的な衝突を起こさず、エネルギーが試料に効果的に伝わらなくなることで、極大値を示した原因であると考えられる。さらに、ポットへのボールの充填率が、エネルギー伝達に大きな影響を与えることを明らかにした。衝突モデルを指針に各種パラメーターを最適化することで、エネルギー伝達の効率化が可能となり、従来は24時間必要であった積層不規則構造を有するSiCの合成が2時間で可能となった。(小寺康博、大柳満之、セラミックス, 44, 855-859 (2009))また、本プロセスで作製されたSiC粉末は、六員環構造を有する炭素成分を極微量含んでいることが明らかとなった。

各種パラメーターを変更し、様々な ΔE_b 条件下でSiCの合成を行った。その結果、ある一定 ΔE_b 条件下で作製されたSiC粉末はいずれも同様の粉末特性(結晶構造や比表面積等)と優れた焼結特性を示した。

(4) SiC、t-C、t-BN 複合粉末のSPS過程での構造規則化と結晶配向の確認

Si、C、BNを用いて遊星ボールミルにてSiC-BN、SiC-BN、BC_xNを作製し、SPSにて焼結を行った。また、各混合粉末にはt-BNおよびt-Cを構造規則化させるために、BNが混合されている粉末ではB₂O₃、Cが混合されている粉末ではBを混合した実験も行った。BNとCをメカニカルアロイングした結果より、300rpm、48時間の条件ではBC_xNは合成されないことをIRおよびXPS測定結果より明らかにした。SPSにて各複合粉末を焼結することで、各焼結体の密度はそれぞれ90%以上となった。このことから、積層不規則構造をもつ粉末を複合化しても、それらの焼結体は高密度化することを明らかにした。しかしながらSiCを複合化した焼結体(SiC-BN、SiC-C)ではSiCの構造規則化は確認されたが、SiCの体積比を増加させることでBNおよびCの構造規則化は阻害された。また、BC_xN粉末ではt-C粉末に極めて少量のt-BN粉末を混合するとCおよびBNの構造規則化が阻害された。このことから、積層不規則構造をもつナノ粒子を複合化させることで構造規則化は抑制されることがあることを明らかにした。また、SiC-BN焼結体中のBN(002)基底面は加

圧軸の方向に対して垂直に配列しており、SiCが複合化されることでt-BN粉末を用いた場合に観察される特異な配向が抑制されることを明らかにした。また、 B_2O_3 を混合していないSiC-BN焼結体の機械的特性は B_2O_3 を混合したSiC-BN焼結体より高い値を示した。これはt-BNの構造規則化の程度が機械的特性に影響を及ぼしていると考えられた。

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5件)

- ① M. Ohyanagi 他4名、Consolidation of Carbon with Amorphous-Graphite Transformation by SPS、Ceramic Transactions, Am. Ceramics Soc.、査読有、Vol. 212、2010、印刷中
- ② M. Ohyanagi 他4名、Consolidation of SiC with BN through MA-SPS method、Ceramic Transactions, Am. Ceramics Soc.、査読有、Vol. 212、2010、印刷中
- ③ 大柳満之 他1名、メカニカルアロイングによる炭化ケイ素の合成とその焼結、セラミックス、査読有、44巻、2009、855-859
- ④ M. Ohyanagi 他4名、Turbostratic Boron Nitride consolidated by SPS、J. Ceram. Soc. Japan、査読有、Vol. 117、No. 2、2009、189-193
- ⑤ M. Ohyanagi 他4名、Consolidation of SiC/BN composite through MA-SPS method、J. Mater. Sci.、査読有、Vol. 43、2008、6422-6428

[学会発表] (計26件)

- ① M. Ohyanagi 他3名、The influence of ball milling conditions on the synthesis of nano-SiC powder、2009 MRS Fall meeting、Nov. 30-Dec. 4 2009、Boston

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.ryukoku.ac.jp/ohyanagi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大柳 満之 (OHYANAGI MANSHI)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号：30213888

(2) 研究分担者

中沖 隆彦 (NAKAOKI TAKAHIKO)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号：90257824

中野 裕美 (NAKANO HIROMI)

豊橋技術科学大学・研究基盤センター・准教授

研究者番号：00319500

青井 芳史 (AOI YOSHIFUMI)

龍谷大学・理工学部・准教授

研究者番号：70298735

(H21 削除)

(3) 連携研究者