

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350104

研究課題名(和文)革新的特性を有する貝殻類似構造無機化合物の創製

研究課題名(英文)Fabrication of nacre-like inorganic materials with innovative properties

研究代表者

目 義雄 (Sakka, Yoshio)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・ユニット長

研究者番号：00354217

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000円、(間接経費) 4,620,000円

研究成果の概要(和文)：MAX相という高温でも安定な層状化合物系を対象に、提案者らがプロセス開発を進めてきた強磁場中のコロイド成形、さらに通常の加熱法他にパルス通電加熱、ミリ波焼結により、貝殻類似構造の配向積層体を創製した。配向MAX相セラミックス(Nb₄AlC₃, Ti₃Si(Al)₂, Ti₂AlN)は、優れた強度、靱性値を示した。

研究成果の概要(英文)：Strong magnetic field was applied to align particles synthesized of MAX phase ceramics, those are stable at high temperatures, during colloidal filtration and then densified the dried green bodies by novel sintering techniques, such as spark plasma sintering, milli-wave sintering. The textured MAX phase ceramics (Nb₄AlC₃, Ti₃Si(Al)₂, Ti₂AlN) possessed a shell-like microstructure configuration from the nano- scale to the milli- scale, which endowed them with a high flexural strength and the augmented fracture toughness.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・組織制御学

キーワード：セラミックス 構造・機能材料 材料加工・処理

1. 研究開始当初の背景

MAX相は、遷移金属M(M=Ti,V,Zr,Nbなど)、A族元素およびX(X=C,N)の3元素からなる $M_{n+1}AX_n$ の組成の化合物で、導電性と快削性などの金属の特性を併せ持つセラミックスとして最近注目されている。MAX相は、211相、312相、413相として表される構造で、層状化合物である。不純物層を含まないMAX相は、高温でも安定であることが報告されて以来、この10年間、活発に研究されている。しかしながら、層状構造のため、特性は方位依存性を有するはずであるが、CVDなどの膜を用いた表面特性の研究以外は、単結晶および配向体の作製が困難であったため、方位依存性の研究は行われてこなかった。

一方、真珠貝殻の構造は板状構造の炭酸カルシウムとナノオーダーのタンパク質界面が積層した構造をし、強度と靱性の優れた力学特性を有する構造として知られている。強度と靱性は相反した特性であるが、粒界強度が弱く、結晶粒が板状であることが要件である。本研究では、高温でも利用可能な無機材料成分のみからなる貝殻構造、つまり積層配向構造に注目した。

2. 研究の目的

MAX相という高温でも安定な層状化合物系を対象に、提案者らがプロセス開発を進めてきた強磁場中のコロイド成形、さらに通常の加熱法の他にパルス通電加熱(SPS)、ミリ波焼結により、貝殻類似構造の配向積層体を創製し、強度、靱性といった相反する力学特性の優れた材料系を提示するとともに、さらには未開発の機能特性を探索し、新たな材料系を提示することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究で主対象とするMAX相は、Ti-Al(Si)-C系およびNb-Al-C系で、(1)基本的に、それぞれの素粉末反応法により粉末を作製し、ミリング処理により微粒化する。(2)それぞれの粉末に対して、pHと表面電位、高分子添加量と粘性、表面電位の関係を水系、場合によっては非水系に対して検討し、その最適化を図り、高分散サスペンションを作製する。(3)強磁場(12T)中でスリップキャスト、あるいは電気泳動堆積し、通常の加熱法の他に、パルス通電加熱法、ミリ波焼結法により焼結する。(4)焼結パラメータと配向度の関係を詳細に検討し、高配向体を作製する。(5)作製した配向体の硬度、曲げ強度、靱性、高温強度、熱電導度、電気伝導度、耐熱衝撃性、耐酸化性と結晶方位との関係を明らかにする。(6)界面を中心に、微構造を詳細に観察し、優れた特性を得る為の結晶方位、微構造の要件を検討する。特に、Nb₄AlC₃系に関しては、強度と靱性の両立する機構を明らかにし、その一般化を図る。(7)Alのリーチング後の微構造と化学

特性についての探索研究を進める。以上の研究を通して、MAX相化合物の材料化に向けた研究を総合的に推進するとともに、新たな機能材料としての可能性を追求する。

4. 研究成果

(1)本研究で主対象とするMAX相は、Ti-Al(Si)-C系およびNb-Al-C系とした。粉末は、それぞれの素粉末反応法により粉末を作製し、ミリング処理により微粒化した。それぞれの粉末に対して、pHと表面電位、高分子添加量と粘性、表面電位の関係を水系、および水-50%エタノール系で検討し、その最適化を図り、高分散サスペンションの作製手法を確立した。

(2)Ti₃SiC₂粉末の成形技術の高度化に取り組み、高密度で複雑形状成形が可能なゲルキャスト、膜や積層体成形に適した電気泳動堆積(EPD)、およびスリップキャストを強磁場中で行い、配向成形体の作製に成功した。特に、Ti₃SiC₂粉末に対して、粉碎および分散手法の確立、無毒な水系新規硬化剤を用いたゲルキャストの適用、EPDの堆積過程を電極付近のpH変化と表面電位の関係からの説明、a軸が磁化容易軸であることの実証、回転磁場成形による一方向配向体の作製は主要な成果である。

(3)Nb₄AlC₃系に関しては、パルス通電加圧加熱法(SPS)により緻密配向積層構造体を作製し、強度、靱性ともに優れた特性を示した(図1)。

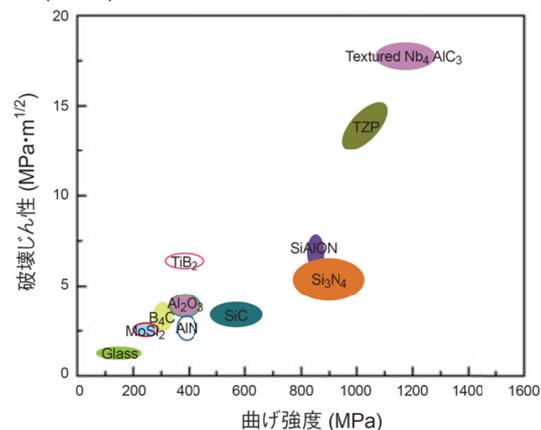


図1 配向Nb₄AlC₃と他のセラミックスの強度、靱性の比較

(4)Ti₃SiC₂は最も研究されてきたMAX相セラミックスであるが、従来、緻密なバルク体を得るため、ホットプレス、SPS、などの加圧焼結が行われてきた。出発原料粉末としてTi、Si、TiC粉末を用い、Siを過剰に加え、Alを添加することにより、常圧焼結で緻密焼結体を作製可能な粉末の合成に成功した。さらに、強磁場中でスリップキャストした成形体を常圧焼結することで緻密なc面配向焼結体を作製し、無配向体に比べて、曲げ強度、破壊靱性に優れていること、緻密焼結体は高い電気伝導を示すことを実証した。また、SPSに

より作製した配向体の特性評価を行い、3点曲げ強度および靱性とも従来の報告値を越える値を示すことを明らかにした。

(5)ミリ波加熱による Ti₃SiC₂ 系高純度粉末の合成および緻密化焼結体の作製に成功した。

(6)あまり研究が行われていない窒化物系 MAX 相の Ti₂AlN の粉末作製、磁場中成形による配向化、および SPS による配向緻密体の作製に成功し(図 2 参照)、無配向体に比べて配向体の強度、靱性が向上することを実証した。

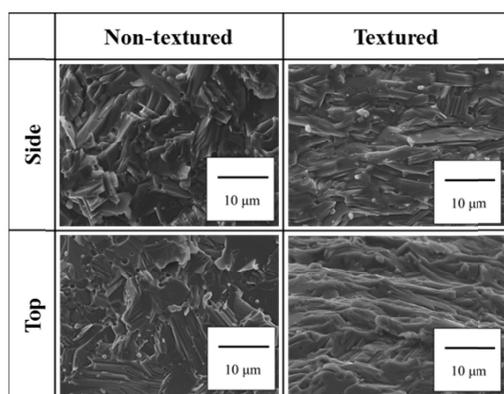


図 2 Ti₂AlN 配向緻密体と無配向体の横および上部から見た微構造 SEM 写真 (配向体は貝殻真珠層類似構造であることが分かる)

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 17 件)

Q. Wang, C. Hu, S. Cai, Y. Sakka, S. Grasso and Q. Huang: Synthesis of High-Purity Ti₃SiC₂ by Microwave Sintering, International Journal of Applied Ceramic Technology, 11 (2014) Article first published online: 7 OCT 2013 | DOI: 10.1111/ijac.12065 (査読付き論文)

F. Li, H. Zhang, Q. Wang, T. Zhou, B. Kim, Y. Sakka, C. Hu, Q. Huang : Microwave Sintering of Ti₃Si(Al)₂C₂ Ceramic, J. Am. Ceram. Soc.(in press) DOI: 10.1111/jace.13037 (査読付き論文)

Q. Tao, C. HU, S. Lin, H. Zhang, F. Li, D. Qu, M. Wu, Y. Sun, Y. Sakka, M. W. Barosoum: Coexistence of Ferromagnetic and a Re-entrant Cluster Glass State in the Layered Quaternary (Cr_{1-x}Mnx)₂GeC, Mater. Res. Letter, (in Press) (査読付き論文)

K. Sato, M. Mishra, H. Hirano, C. Hu and Y. Sakka: Pressureless Sintering and Reaction Mechanisms of Ti₃SiC₂ Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 97 (2014) 1407-1412 (査読付き論文) DOI:10.1111/jace.12903

M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, M. Estili, Y. Sakka : Two-dimensional molybdenum carbides: Potential thermoelectric

materials of the MXene family, Physical Chemistry Chemical Physics, 16 (2014) 7841-7849 (査読付き論文) DOI: 10.1039/c4cp00467a

M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, M. Estili, Y. Sakka : The effect of the interlayer element on the exfoliation of layered Mo₂AC (A = Al, Si, P, Ga, Ge, As or In) MAX phases into two-dimensional Mo₂C nanosheets, Science and Technology of Advanced Materials, 15 (2014) 014208 (査読付き論文) DOI: 10.1088/1468-6996/15/1/014208

Y. MIZUNO, K. SATO, M. MRINALINI, T. S. SUZUKI and Y. SAKKA: Fabrication of textured Ti₃AlC₂ by spark plasma sintering and their anisotropic mechanical properties, J. Ceram. Soc. Jpn., 121 (2013) 366-369(査読付き論文) DOI:10.2109/jcersj2.121.366

M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, Chan-Yeup Chung, N. S. Venkataraman, M. Estili, Y. Sakka, Y. Kawazoe : "Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides" Adv. Funct. Mater. 23[17] (2013) 2185-2192 DOI:10.1002/adfm.201202502

M. Mishra, Y. Sakka, C. Hu, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, L. Besra and Y. Zhou: Electrophoretic Deposition of Ti₃SiC₂ and Texture Development in a Strong Magnetic Field, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 2857-2862 (査読付き論文) DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05296.x

M. MISHRA, Y. SAKKA, A. SZUDARSKA, M. SZAFRAN, T. S. SUZUKI and T. UCHIKOSHI : Textured Ti₃SiC₂ by gelcasting in a strong magnetic field, J. Ceram. Soc. Jpn., 120 (2012) 544-547 (査読付き論文) DOI:10.2109/jcersj2.121.348

M. Mishra, Y. Sakka, L. Besra, T. Uchikoshi : pH Localization: A Case Study during Electrophoretic Deposition of Ternary MAX Phase Carbide-Ti₃SiC₂, J. Ceram. Soc. Jpn., 120(2012)348-354 (査読付き論文) DOI: 10.2109/jcersj2.121.348

C. Hu, Y. Sakka, T. Nishimura, S. Guo, S. Grasso and H. Tanaka : Physical and mechanical properties of highly textured polycrystalline Nb₄AlC₃ ceramic, Sci. Tech. Adv. Mat., 12 (2011)44603 (査読付き論文) DOI:10.1088/1468-6996/12/4/044603 他、5報

[学会発表](計 29 件)

S. MUSAHA, K. SATO, T. S. SUZUKI, S. ITO, K. FUJIMOTO, Y. SAKKA, Fabrication of Textured Ti₂AlN ceramic by Slip Casting in a Strong Magnetic Field,

30th Korea-Japan Inter. Conf. Ceramics (Kitakyushu) 2013.11/21-22

Y. SAKKA, C. HU, K. SATO, T. S. SUZUKI, Fabrication and some properties of Textured MAX phase Ceramics, 30th Korea-Japan Inter. Conf. Ceramics (Kitakyushu) 2013.11/21-22

Y. Sakka : Texturing and some properties of MAX phase ceramics and Zr(Hf)B₂-base ultra-high temperature ceramics, HTCMC8、中国(西安) 2013/09/22-26 (招待講演)

佐藤仁俊, 武舎翔太郎, 鈴木達, 藤本憲次郎, 目義雄, 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, (甲府) 2013.9.04

佐藤仁俊, 平野洋人, 目義雄 : 強磁場中スリップキャストによる Ti₃SiC₂ 配向体の作製, 粉体工学夏期シンポジウム, (山中湖) 2013.07/18-19

K. SATO, H. HIRANO, Y. SAKKA, Pressure-less Sintering of Ti₃SiC₂ Ceramics using Si / Al liquid Phase, STAC 7, (Yokohama) 2013.06.21

水野豊, 目義雄 : 配向制御した Ti₃AlC₂ セラミックスの創製, 日本セラミックス協会年会(京都) 2012.03/19-21

M. MISHRA, 目義雄 : Facile Exfoliation of 2D Nanosheets from layered MAX phase Carbide: Ti₃SiC₂, 日本セラミックス協会年会(京都) 2012.03/19-21

佐藤仁俊, 目義雄, M. MISHRA, 平野洋人, 石垣隆正 : Si/Al 液相を利用した Ti₃SiC₂ セラミックスの常圧焼結, 日本セラミックス協会年会(東京) 2013.03/17-3/19

M. Mishra, K. Sato, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka : Fabrication of dense textured Ti₃SiC₂ films by electrophoretic deposition in a strong magnetic field, 29th International Korea-Japan Seminar on Ceramics (Taeg, Korea) 2012.11/21-11/24

H. Hirano, Y. Sakka, M. Mishra, K. Sato, T. Ishigaki : Fabrication of textured Ti₃SiC₂ bulk ceramic by slip casting in high magnetic field and pressureless sintering, 29th International Korea-Japan Seminar on Ceramics (Taeg, Korea) 2012.11/21-11/24

Y. Mizuno, Y. Sakka, M. Mishra, K. Sato, T. S. Suzuki : Fabrication of Textured Ti₃AlC₂ Ceramic by Slip Casting in Strong Magnetic Field and Spark Plasma Sintering, 29th International Korea-Japan Seminar on Ceramics (Taeg, Korea) 2012.11/21-11/24

Y. Mizuno, Y. Sakka : Fabrication of polycrystalline Ti₃AlC₂ ceramics with Anisotropic Microstructure, PM2012 (Yokohama) 2012.10/14-10/18

H. Hirano, Y. Sakka, T. Ishigaki : Fabrication of Si₃N₄/MAX phase composite using ultra high pressure SPS, PM2012

(Yokohama) 2012.10/14-10/18

Y. Sakka : Fabrication of highly structure-controlled ceramics by advanced colloidal processing, (バンコク、タイ) 2012.08/22-8/25 (招待講演)

Y. Mizuno, Y. Sakka : Textured Ti₃AlC₂ ceramic synthesized by spark plasma sintering, STAC6 (Yokohama) 2012.06/26-6/28

M. Mishra, Y. Sakka, C. Hu, M. Estili : 2D Nanosheets exfoliated from layered MAX phase Carbide, STAC6 (Yokohama) 2012.06/26-6/28

Y. Sakka : FABRICATION OF HIGHLY STRUCTURE-CONTROLLED CERAMICS BY ADVANCED COLLOIDAL PROCESSING, 3rd International Samsonov Conference, (キエフ、ウクライナ) 2012.05/23-05/25 (招待講演)

Y. Sakka : Fabrication and some properties of textured ceramics by colloidal processing in a strong magnetic field, PACRIM9 (Australia, Cairns) 2011.07/10-14(招待講演)

Y. Sakka : Texture development of feeble magnetic ceramics by colloidal processing in strong magnetic field, 12th Conference of European Ceramic Society (Sweden, Stockholm) 2011.06/19-24 (招待講演)

他、9件

〔図書〕(計 1件)

C. Hu, Y. Sakka, G. Salvatore, H. Tanaka, T. Nishimura: SPARK PLASMA SINTERING (SPS) OR PULSE DISCHARGE SINTERING (PDS), "MAX PHASES", NOVA, (2013) pp.1-27

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/fineparticle/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

目 義雄 (SAKKA Yoshio)

(独) 物質・材料研究機構先端材料プロセスユニットユニット長

研究者番号 : 00354217

(2) 研究分担者

鈴木 達 (SUZUKI Tohru)

(独) 物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット主席研究員

研究者番号 : 50267407

奥山秀男 (OKUYAMA Hideo)

(独) 物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット主席エンジニア

研究者番号 : 80354215