

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630372

研究課題名(和文) ユビキタス元素を用いた高性能3元系炭窒化物セラミックスの創製

研究課題名(英文) Fabrication of high-performance ternary carbon nitride ceramics using ubiquitous elements

研究代表者

目 義雄 (Sakka, Yoshio)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能材料研究拠点・特命研究員

研究者番号：00354217

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ユビキタス元素のみからなるTi-Al(Si)-C(N)系MAX相を対象に配向積層体を作製し、強度、靱性の優れた材料系を提示することを目的とした。

代表的なMAX相炭化物であるTi<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したTi<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>の配向体を強磁場中コロイド成形およびパルス通電加熱により作製し、配向体化およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加により強度・靱性は向上することを明らかにした。また、Ti<sub>2</sub>AlNについても配向化により、強度・靱性は向上し、摩耗特性も向上した。さらに、従来MAX相のXがBでも熱力学的計算により安定相が存在すること、MAX相の相関元素が溶出したMxenes2次元化合物の特性の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to fabricate high-performance ternary carbon nitride ceramics using ubiquitous elements by texturing.

Texture Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and alumina dispersed Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> were successfully prepared by slip casting under a strong magnetic field followed by pulsed current sintering. Both bending strength and fracture toughness of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> have been improved by texturing and alumina addition. In addition textured Ti<sub>2</sub>AlN shows higher bending strength, fracture toughness and wear resistance than those of non-textured Ti<sub>2</sub>AlN. New types of stable phase of MAX phase ceramics with X=B and two-dimensional transition metal carbides, Mxenes, were demonstrated to show unique properties by calculations.

研究分野：粉体プロセス

キーワード：非酸化物セラミックス 配向 焼結 力学特性 コロイド成形

1. 研究開始当初の背景

(1) 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、図 1 に示すように 211 相、312 相、413 相の構造で表される層状化合物である<sup>1)</sup>。不純物層を含まないこれら 3 元系炭窒化物は、高温でも安定であることが報告されて以来、アメリカ、中国、欧州で構造安定性の理論、力学特性、耐食性などの研究がこの 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。

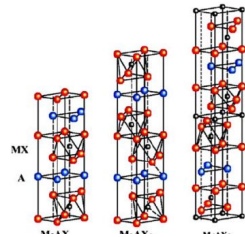


図 1 MAX 相のナノ層状構造

(2) 貝殻真珠層の構造は、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<sup>2)</sup>。その両立に注目し、高分子電解質と粘度を逐次堆積させ貝殻類似構造を作製し、アルミ合金を超える複合材料が報告されている<sup>3)</sup>が、室温付近という限界がある。本研究では、高温でも利用可能な MAX 相の無機材料成分のみからなる貝殻真珠層構造、つまり配向積層構造に注目した。申請者のグループでは常磁性・反磁性セラミックスでも強力な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<sup>4)</sup>、このプロセスを用いれば、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、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世界で初めて示してきた。

2. 研究の目的

ユビキタス元素のみからなる Ti-Al(Si)-C(N)系 MAX 相を対象に、磁場中コロイド成形、パルス通電加熱により配向積層体を作製する。また、意図的に  $Al_2O_3$  などの酸化物を添加し、構造と力学特性の関係、酸化物の添加効果を系統的に検討する。以上の研究を通して、ユビキタス元素のみからなる強度・靱性の両立する炭窒化物系セラミックスを創製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(N)系で、(i) 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。(ii) 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。(iii) 強磁場(12T)中でスリップキャストし、パルス通電加熱法により焼結する。(iv) 焼結パラメーターと配向度の関係を詳細に検討し、高配向体を作製する。(v) 作製した配向体の硬度、曲げ強度、靱性、高温強度、摩耗特性と結晶方位との関係を明らかにする。(vi) 酸化物  $Al_2O_3$  などを添加し、酸化物添加効果を検討する。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。

4. 研究成果

(1)  $Ti_3SiC_2$  粉末は、TiC、Ti、Si、Al の均一混合原料粉末を、Ar 中、1200 で合成した。ここでは、未反応相の残存を防ぐため Si を過剰に入れ、原料粉末中に含まれる酸素ゲッターとするため Al を添加することで、単一相の粉末を得た。得られた  $Ti_3SiC_2$  粉末は、平均粒子径  $2.5 \mu m$  の粒状粉末であった。この粒状粉末を、混合原料粉末と共存させて、Ar 中、1400 で粒成長させ、平均粒子径  $6.0 \mu m$  の板状粒子が積層した粒子を調整した。この粒成長した層状粒子から、ボールミルにより、板状粒子を剥離させた。厚さ約  $0.5 \mu m$ 、大きさ  $10 \sim 15 \mu m$  とアスペクト比の粗大な板状粒子を含む  $Ti_3SiC_2$  粉末を用いて配向体を作製するため、強磁場中スリップキャストを行った。

強磁場中スリップキャストによる成形体のロットゲーリングファクターを用いて算出した配向度は 0.91 となった。この成形体を、さらに 392MPa で CIP 処理して緻密化させた後、1450、5min、80MPa の条件でパルス通電加熱焼結した。得られた焼結体の相対密度は 98%であった。鑄込み面に対し平行に回転磁場を印加した、強磁場中スリップキャストで作製した焼結体は約  $10 \mu m \sim 20 \mu m$  の板状粒子が配向し、酸素ゲッターとして添加した微量の Al は、焼結体において、 $Al_2O_3$  として  $Ti_3SiC_2$  粒界部に存在した。強磁場中スリップキャストにより作製した焼結体は、c 軸配向し、配向度は 0.96 となり焼結前よりも向上した。磁場を印加せずにスリップキャストした焼結体については配向度は 0.18 となり、パルス通電加熱焼結の際にわずかに配向した。

表 1 配向および無配向  $Ti_3SiC_2$  焼結体の力学特性

	3 point bending strength (MPa)	$K_{1c}$ (MPa $\cdot m^{1/2}$ )
Textured	$812 \pm 50$	$7.3 \pm 0.4$
Without magnetic field	$772 \pm 5$	$6.0 \pm 0.1$

表 1 に得られた焼結体の 3 点曲げ強度と  $K_{1c}$  を示した。3 点曲げ強度、 $K_{1c}$  測定のいずれも

c軸配向した鑄込み面から荷重を負荷した。配向焼結体の方が、磁場を印加せずに鑄込み成形した焼結体に比較して、3点曲げ強度、および $K_{1C}$ は配向させることにより増加した。クラックの進展挙動を比較すると、磁場を印加せずにスリップキャストした焼結体については直線的にクラックが進展しているのに対し、配向焼結体はクラックがジグザグに進展した。また、板状粒子が引き抜かれた形跡が多数認められ、板状粒子の引き抜き、板状粒子界面でのクラック偏向等により、 $K_{1C}$ が増大したと考えられる。

配向 MAX 相セラミックスの微構造は、貝殻真珠層の構造に類似した微構造を有し、強度・靱性の優れた材料と言える。さらに、貝殻などは室温付近に用途は限られるが、MAX 相セラミックスは比較的高温でも使用可能であり、新規な材料として今後の進展が期待される。

(2) 単相の  $Ti_2AlN$  粉末は、次の手順で合成した。 $Ti$ ,  $Al$ ,  $TiN$  の粉末をエタノール中にて 1:1:1 のモル比で 24 時間混合し、乾燥させた。Ar 雰囲気中で  $1550^{\circ}C$  にて 2 時間加熱した後、24 時間ボールミル粉碎した。配向体の作製は、エタノールを溶媒として、25 vol% のスラリーに調製し、12 T の強磁場を鑄込み方向と平行の向きに印加し、スリップキャストを行った。392 MPa にて CIP 処理した成形体を、 $1400^{\circ}C$ , 40 MPa, 保持時間 5 分間の条件でパルス通電焼結を行い、緻密な焼結体を作製した。得られた焼結体の配向度は 0.96 であった。

室温での 3 点曲げ強度は配向体で  $964.2 \pm 50.4$  MPa、無配向体で  $727.1 \pm 30.1$  MPa であった。また、破壊靱性値  $K_{1C}$  は配向体で  $7.88 \pm 0.63$   $MPa \cdot m^{1/2}$ 、無配向体で  $4.85 \pm 0.09$   $MPa \cdot m^{1/2}$  であり、曲げ強度については 1.33 倍、 $K_{1C}$  については、1.63 倍となり強度、靱性ともに向上した。既往の研究例<sup>5)</sup>では 370MPa と報告されていたが、本研究では無配向体でも非常に高い強度を示した。この要因は、パルス通電加圧焼結を用いたことにより、微粒で細孔径が小さい

焼結体が得られたためと考えられる。高温での曲げ強度の結果を図 2 に示す。

900 においても約 700 MPa 程度の強度を維持し、1300 において塑性変形の影響が見られた。ピッカース硬度は粒径の影響により、配向体において硬度の低下が確認されたが、無配向体で約 8.0 GPa という高い硬度を示し、配向体についても 6.0 GPa と、一般的な金属材料と比較すると非常に高い硬度を維持していることが確認

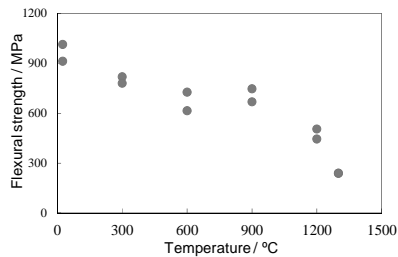


図 2 高温曲げ強度の測定結果

された。酸化試験では、酸化膜厚は配向体と無配向体で差異がなく、耐酸化性という観点においては、配向による特性の向上は確認されなかった。しかしながら、1200 において生成した  $TiO_2$  に配向による影響が見られ、興味深い知見が得られた。配向体、無配向体の往復摺動試験により摺動痕から比摩耗量を算出した。摩擦係数について、配向体、無配向体共に、無潤滑で  $0.25 < \mu < 0.35$  の範囲の値となった。図 3 に比摩耗量の方位依存性を示す。配向体の上面である (001) 面が最も少なく、また無配向体と比較すると配向体側面についても、耐摩耗性が向上することが確認された。この要因は、粒子が規則正しく配列したことで、図 1 に示した MAX 相の持つ共有結合により形成された層が一方に配向し、摺動時の抵抗による粒子の脱離が抑制されたためと考えられる。

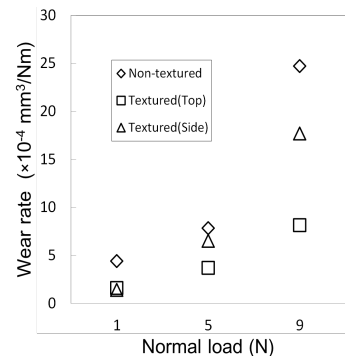


図 3. 各荷重における比摩耗量

(3) 市販の粉末を用いて、 $Ti_3SiC_2$  および  $Al_2O_3$  粒子を意図的に添加した系について配向体を作製し、力学特性評価を行うことで、配向および酸化物添加が力学特性に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。

前記と同様な手法で配向成形体および焼結体を作製した。

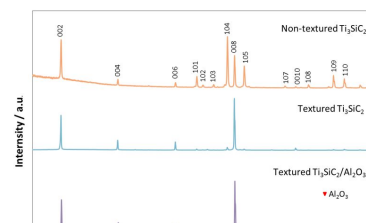


図 4  $Ti_3SiC_2$  焼結体上面の XRD 測定結果

$Ti_3Si$   $C_2$  無配向体、配向体、 $Ti_3SiC_2/Al_2O_3$  配向体の XRD で、配向体は (001) に該当する c 面のピークが強く現れていることを確認できる。理論密度比 98% 以上の焼結体の配向度は、 $Ti_3SiC_2$  配向体では 0.91、10vol% の  $Al_2O_3$  粉末を添加した  $Ti_3SiC_2/Al_2O_3$  配向体では 0.88 となった。室温での 3 点曲げ強度はそれぞれ  $686.0 \pm 76.5$  MPa,  $784.1 \pm 55.1$  MPa、破壊靱性値はそれぞれ  $6.50 \pm 0.19$   $MPa \cdot m^{1/2}$ ,  $6.43 \pm 0.12$   $MPa \cdot m^{1/2}$  となり、強度、靱性とも従来報告されている無配向体の値(それぞれ 385MPa、および  $4.1$   $MPa \cdot m^{1/2}$ ) より大きく、配向により力学特性は向上した。試験後の破面を SEM で観察より、 $Al_2O_3$  を添加した方が微細な粒径で、 $Al_2O_3$  が焼結時の  $Ti_3SiC_2$  の粒成長を抑制することを確認した。また 600 ~ 1000 の各温度で

の3点曲げ試験の結果、 $Ti_3SiC_2$ 配向体と比較すると $Ti_3SiC_2/Al_2O_3$ 配向体の方が各温度において曲げ強度が上昇し、 $Al_2O_3$ 添加による力学特性の向上が観察された。

(4) MAX相の新たな展開として、計算科学から新規MAX相の可能性、さらにMXeneと呼ばれるナノシートの機能特性の可能性を検討した。

3成分系ナノ層状炭化物系の新しい化合物の発見、従来MAX相のXは、CとNのみであったが、 $Mo_2Ga_2C$ 系において、Bも熱力学的計算により安定相が存在することからB系MAX相の可能性もあることを示した<sup>6)</sup>。

グラフェンの登場以降、2次元物質への関心が高まり、様々な特性を持った物質が探索されている。MAX相は、共有結合と金属結合の部分があり、金属結合の部分は酸・アルカリ処理により溶出し、MXeneと呼ばれるナノシートが合成できる。そこで、新たな2次元物質群の広範な物性予測を第一原理理論により進め<sup>7)</sup>、電気的磁気的特性の多様さに加えて、高い熱電効果、低仕事関数やトポロジカル相としての可能性が示された。

#### <引用文献>

- M. W. Barsoum, Prog. Solid St. Chem. 28, 201-281(2000)  
F. Munch et al., Science 322, 1516-1520 (2008);  
Z. Tang et al., Nature 2, 413-418 (2003);  
Y. Sakka and T. S. Suzuki, J. Ceram. Soc. Jpn., 113, 26-36 (2005)  
Z.J. Lin, M.J. Zhuo, M.S. Li, J.Y. Wang and Y.C. Zhou, Scr. Mater., 56, (2007).  
M. Khazaei, et al., J. Phys. Cond. Matter, 26, 505503(2014)  
M. Khazaei, et al., Adv. Func. Mater. 23, 2185(2013).

#### 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12件)全て査読あり

- A. Idzkowska, T. Sato, Y. Sakka, M. Szafran, Deflocculation and stabilization of  $Ti_3SiC_2$  ceramic powder in gelcasting process, J. Ceram. Soc., Jpn., 123, 2015, 1010-1017  
DOI: 10.2109/jcersj2.123.1010  
C. Hu, C.C. Lai, Q. Tao, J. Lu, J. Halim, L. Sun, J. Zhang, J. Yang, B. Anasori, J. Wang, Y. Sakka, L. Hultman, P. Eklund, J. Rosen, M. W. Barsoum,  $Mo_2Ga_2C$ : a new ternary nanolaminated carbide, Chem. Comm., 51, 2015, 6560-6563  
DOI: 10.1039/c5cc00980d

目義雄, 微粉体プロセスの高度化による高次構造制御セラミックスの創製”粉砕, 58, 2015, 3-10

[http://www.hosokawamicon.co.jp/jp/service/micromeritics/no\\_58/pdf/No58\\_02.pdf](http://www.hosokawamicon.co.jp/jp/service/micromeritics/no_58/pdf/No58_02.pdf)

H.B. Zhang, C. F. Hu, K. Sato, S. Grasso, M. Estili, S. Q. Guo, K. Morita, H. Yoshida, T. Nishimura, T. S. Suzuki, M. W. Barsoum, B. N. Kim, Y. Sakka, Tailoring  $Ti_3AlC_2$  ceramic with high anisotropic physical and mechanical properties, J. Europ. Ceram. Soc., 35, 2015, 393-397

DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.026  
M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, M. Estili, Y. Sakka, Two-dimensional molybdenum carbides: potential thermoelectric materials of the MXene family, Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 2014, 7841-7849

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  $Mo(2)AC$  (A = Al, Si, P, Ga, Ge, As or In) MAX phases into two-dimensional  $Mo_2C$  nanosheets, Sci. Tech. Adv. Mater., 15, 2014, 014208

DOI: 10.1088/1468-6996/15/1/014208

M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, M. Estili, Y. Sakka, Trends in electronic structures and structural properties of MAX phases: a first-principles study on  $M_2AlC$  (M = Sc, Ti, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, or Ta),  $M_2AlN$ , and hypothetical  $M_2AlB$  phases, J. Phys. Cond. Matter, 26, 2014, 505503

DOI: 10.1088/0953-8984/26/50/505503

Q. Wang, C. F. Hu, Q. Huang, S. Cai, Y. Sakka, S. Grasso, Synthesis of High-Purity  $Ti_3SiC_2$  by Microwave Sintering, Inter. J. Appl. Ceram. Soc., 11, 2014, 911-918

DOI: 10.1111/ijac.12065

F. Z. Li, H. B. Zhang, Q. Wang, D. Qu, T.L. Zhou, B. Kim, Y. Sakka, C. F. Hu, Q. Huang, Microwave Sintering of  $Ti_3Si(Al)C_2$  Ceramic, J. Am. Ceram. Soc., 97, 2014, 2731-2735

DOI: 10.1111/jace.13037

K. Sato, M. Mishra, H. Hirano, T. S. Suzuki, Y. Sakka, Fabrication of textured  $Ti_3SiC_2$  ceramic by slip casting in a strong magnetic field and pressureless sintering, J. Ceram. Soc. Jpn., 122, 2014, 817-821

DOI: 10.2109/jcersj2.122.817

H. B. Zhang, C. F. Hu, J.J. Lv, S. Grasso, M. Mishra, M. Estili, Y.

Yamauchi, B. Kim, Y. Sakka,  
Microstructure and adsorption  
property of nanocarbide-derived  
carbon (CDC) synthesized at ambient  
temperature, Mater. Lett., 130, 2014,  
188-191

DOI: 10.1016/j.matlet.2014.05.106

武舎 翔太郎, 佐藤 仁俊, 鈴木 達,  
藤本 憲次郎, 目 義雄, 磁場中スリッ  
プキャストとパルス通電焼結による  
Ti<sub>2</sub>AlN 配向体の創製, 粉体および粉末冶  
金, 61, 2014, 538-543

〔学会発表〕(計 24 件)

打田 雄一、武舎翔太郎、森田孝治、鈴  
木達、西村聡之、藤本憲次郎、目義雄：  
Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 系 MAX 相セラミックス配向体の  
作製とその力学特性、日本セラミックス  
協会年会、2016/03/14-16(早稲田大学、  
東京)

武舎 翔太郎, 笠原 章, 土佐 正弘,  
鈴木 達, 西村 聡之, 藤本 憲次郎,  
目 義雄, 磁場中スリップキャストによ  
る Ti<sub>2</sub>AlN 配向体の作製とその特性評価,  
同上

目義雄, 強磁場を利用したセラミック配  
向体の作製とその特性、同上

Y. Sakka, S. Musha, T. Suzuki,  
Fabrication and some properties of  
Textured MAX phase Ceramics, APMA2015,  
2015/11/08-10 (Kyoto Univ., Kyoto)

Y. Sakka, Texture developing and some  
properties of feeble magnetic ceramics  
by colloidal processing in a strong  
magnetic field, European Ceramic  
Society 2015, 2015/06/21-26 (Toredo,  
Spain)

S. Musha, K. Sato, T. Suzuki, Y. Sakka,  
Preparation and some properties of  
textured Ti<sub>2</sub>AlN ceramics, *ibid.*

他、18 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://samurai.nims.go.jp/SAKKA\\_Yoshio-j.html](http://samurai.nims.go.jp/SAKKA_Yoshio-j.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

目 義雄 (Sakka Yoshio)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構・  
機能材料研究拠点・特命研究員

研究者番号：00354217