



夢はバラ色

セラミックス構造材のナノデザイン

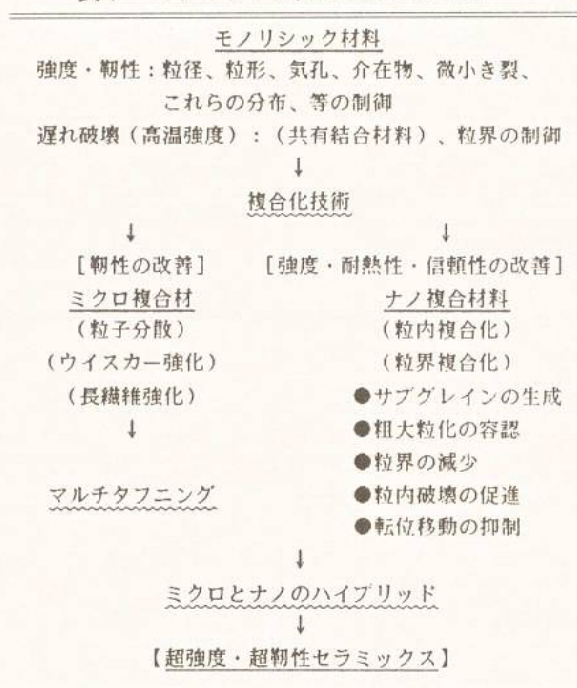
新原 皓一

セラミックスがニューセラミックス或はファインセラミックスと言う名で、過酷な環境に耐える新しい夢のある構造材料としてデビューしてから既に10年以上が過ぎた。その間、多くの人々の研究によりセラミックスは長足の進歩を遂げ、多くの工業分野で高性能の構造材料として実用化され、或は実用化されようとしている。しかしながら、セラミックスを近未来の革新材料として位置づける為には、その最大の欠点である“脆さ”を更に飛躍的に改善することが必要不可欠である。

セラミックスの脆さは基本的にはセラミックスに特有な化学結合（イオン結合や共有結合）に起因するものである。一方、セラミックスの種々の長所もこの化学結合に起因している。それ故、セラミックスの脆さを改善する時の命題は“セラミックスの長所を失うことなく脆さを改善する”ことである。これは“セラミックスは脆いまま脆くなくする”必要があることを意味している。そのため、セラミックスの脆さは、工学的的手法と材料開発（プロセッシングを含む）の両面から検討されてきた。工学的アプローチとしては、応力集中を大幅に軽減できる機械設計、破壊の統計的処理技術、非破壊検査技術、寿命予測技術等の確立が重要である。一方、材料面からは破壊源の寸法・バラツキ（即ち強度とそのバラツキ）の抑制、破壊靱性の向上、遅れ破壊の制御、クリープ・疲労・熱衝撃破壊の制御、等が重要な課題となる。今までは、これらの問題はプロセスのファイン化及びマイクロ組織の改善と結びつけられてきたが既に限界に近づきつつある。そのために、著者らは3年前から、将来はプロセッシングの改善（大幅なコス

トダウンも含む）をももたらすと考えられる、表1に示したような材料開発のプログラムを考え、そのプログラムに従って研究を進めてきた。

表1 セラミックス構造材の開発構想



このプログラムではセラミックス材料はモノリシック（単一相）材料と複合材料に分けられ、また複合材料はミクロ複合材料、ナノ複合材料、ナノとミクロのハイブリッド材料に分類されている。ミクロ複合材料は従来型の複合材料であり、ミクロレベルの粒、ウイスキーあるいは長繊維が複合化されており、それらの主たる目的は言うまでもなくセラミックスの強靱化（タフニング）である。また、この延長線上には種々のタフニング機構を同時にお互いを阻害する事なく有効に働かせるマルチタフニングがある。この分野の研究は、粒子分散型からウイスキー強化へと移り、最近では最も高靱化が可能な長繊維強化が注目されており、世界中で積極的に研究され始めている。この分野に関して

*新原皓一(Koichi NIIHARA), 大阪大学産業科学研究センター, 教授, 工学博士, 無機材料科学

は、著者らも同じ方向で研究を進めている。

一方、ナノ複合材料はセラミックスの最小構成単位と考えられてきた結晶粒の内部あるいは粒界にナノレベルの粒やウイスキー（或は構造欠陥）を分散させたものである。粒内にナノ粒子を分散させた場合は、マトリックスと分散相との弾性率、熱膨張率の相違に起因して分散粒子の内部や周囲に発生する局所残留応力を、今までセラミックスでは不用であると考えられてきた転位論と結び付けることが可能になり、セラミックスに新しい材料設計技術を導入することができると考えられる。粒内に分散したナノ粒子の考えられる役割は次のように整理することが出来る。

- 1) 組織の微細化、異常粒成長の抑制、粒形の制御：強度とそのバラツキを改善する。
- 2) 粒内に分散した粒子によるクラック先端の偏向、結晶粒内でのマイクロクラックの生成：破壊靱性を1.5～4倍改善する。
- 3) 粒内に発生した局所応力によるサブ粒界の生成：粗大粒の生成、組織の不均質化による強度の減少・バラツキを抑制する、破壊源を減少させ強度を改善する、高温強度を改善する。
- 4) 粒内に分散した粒子の回りに生じる局所応力によって粒内破壊が誘導される：粒内に分散したナノ粒子に起因するクラック先端の偏向による高靱化を効率よく達成し、また粒界の不純物に起因する高温での遅れ破壊を抑制する（すなわち高温強度の改善）。
- 5) 粒内に分散した硬い粒子による高温での転位の移動のピニング：高温硬度、高温強度、疲労・クリープ破壊抵抗、脆性/延性転移温度（高負荷での最高使用温度）の改善をもたらす。
- 6) ヤング率、熱膨張率、熱伝導度の制御：強度、靱性の改善と連携して耐熱衝撃破壊抵抗を改善する。

固相焼結が可能な酸化物系のナノ複合材料では、上記の複合効果がほとんど実現可能と予想される。しかしながら、液相焼結が必要な非酸化物系のナノ複合材料、例えば、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ナノ複合材料におけるSiCナノ粒子は酸化物基ナノ複合材料の場合とは異なり、①マトリックスのSi

$_3\text{N}_4$ 粒の形状制御と、②界面の構造制御に威力を発揮すると考えられる。

最近、著者らは $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 MgO/SiC 等のナノ複合材料が市販の微細な粉末を出発原料とし通常の固相焼結で製造可能であることを示した。この新しい材料設計法に基づいて製造したナノ複合材料の特性の改善例を表2に示す。予想どおり破壊靱性は約2～4倍強度は2～3倍も改善されている。また、脆性破壊から延性破壊への転位温度（高負荷での最高使用温度）が400～700℃も向上している。さらに疲労、クリープ、熱衝撃抵抗にも飛躍的な改善が見られた。

表2 ナノ複合化による機械的特性の改善

複合系	靱性 (MPam ^{1/2})	強度 (MPa)	耐熱温度* (°C)
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 粒	3.5→4.8	350→1520	800→1200
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒	3.5→4.7	350→850	800→1300
MgO/SiC 粒	1.2→4.5	340→700	600→1400
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 粒	4.5→7.5	850→1400	1200→1500

*高負荷での最高使用温度

ファインセラミックスにおいては、粉末製造から成形・焼結までのプロセスをファイン化し、数 μm からサブミクロンの均一な結晶粒からなる組織を実現することにより特性・信頼性の改善が試みられてきた。しかし、ナノ複合化するとファインセラミックスでは忌み嫌われてきた平均粒径が20～30 μm の粗大粒組織にし、また60～100 μm の異常粒が成長しても特性の低下は見られないと言う、従来の考え方を打破する様な結果も得られている。この結果は、今後セラミックスに全く新しいプロセッシングを導入する糸口になると確信している。

非酸化物系の $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ナノ複合材料の場合、 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-\text{NH}_3-\text{N}_2]$ 系のCVDで合成した非晶質のプレカーサ複合粉末を焼成する方法で製造可能である。この系でも表1に示すように飛躍的な特性の改善も可能であるが、ナノ化の進め方にやっは写真1に示したようにダイヤモンドと同じ様な構造を持つこの材料に、1600℃程度の高温でチューインガムのように延びる超塑性を付与することも可能である。

一方、ナノ粒子を粒界に分散させた場合は、

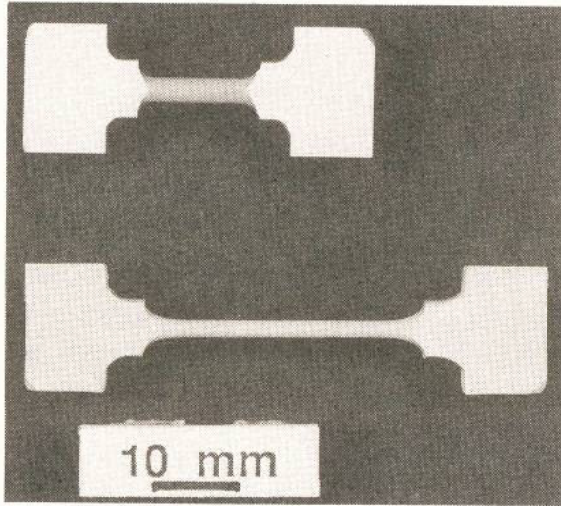


写真1 1600°Cで超塑性変形させた $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ナノ複合材料

粒界の化学結合を制御することが可能であり新しい機能を付与することが可能になると考えられる。高温で焼くとSiCになる有機ケイ素プレカーサを有効に利用して、サブミクロンのSiC粒の周囲に平均1~5nm径のアモルファス状SiCを配置した複合材料がこの種のものである。この粒界ナノ複合材料は、セラミックスの特徴を持ったまま金属と同じように通常の旋盤で機械

加工可能と言う快削性が生じる。

セラミックス材料は要求される性能に応じて、モノリシック材料、マイクロ複合材料、ナノ複合材料の形で使用されると考えられるが、最も厳しい条件に耐えるための高温まで強靱なセラミックス構造材料、すなわち我々が世に出すことが出来る最終的な構造材料は、表1に示したようにマイクロ複合材料とナノ複合材料の組み合わせで実現できると予想される。著者らは、現在、この材料をウスカ強化ナノ複合材料、長繊維強化ナノ複合材料にとらえ、この種の材料の具現に努力している。

ここで紹介したナノ複合材料は、あくまでも構造材の材料設計として考えたもので、セラミックスの機械的、熱的、化学的特性の改善を目指したものである。しかしながら、この考え方は構造材料のみでなく機能材料の分野へも展開可能であり、この考え方をさらに進めればセラミックス/高分子複合材料と言う新しい材料分野を開拓することも可能であると夢みている。

