

大阪大学・産業科学研究所

合成無機材料部門



研究室紹介

新原 皓一*

1. はじめに

本部門は、産業科学研究所の金属無機材料研究部に所属しており、小泉光恵教授の退官後、平成元年7月から新原が担当している。研究室は現在、新原以外に上田智講師、中平敦助手、関野徹助手の職員3名と、大学院後期課程学生3名、前期課程学生6名、学部4年生2名、企業からの研究生2名、外国人客員研究員2名から構成されている。

研究課題は全て、21世紀の科学技術の進展に、また我々人類が直面しているエネルギーや地球環境問題の解決に不可欠であると信じられているセラミックス材料に関係している。セラミックスの各種の特性を支配する微細構造を効率よく制御する合成、焼結、複合化プロセスの研究を進め、これらの製造プロセスと微細構造、微細構造と化学的、力学的、電磁気的特性との相関を解明し、これらを基にして高温まで超強度・超靱性で優れた耐食性を示す構造材料、高性能機能材料、異種の機能を同時に発現する多次元複合機能材料等の材料設計を構築することが主目的である。最近、セラミックスに金属や高分子をも取り込んだ高次インターマテリアルの設計・開発に関する基礎研究も始めた。

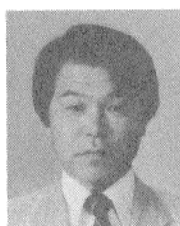
2. 研究課題

研究課題は材料的には全てセラミックスに関

連している。以下に主な研究課題を紹介するが、この頃での内容説明は後でトピックスとして取り上げない課題に限定する。

- 1) セラミックス材料の破壊力学；セラミックス材料の強靱化機構、遅れ破壊機構、クリープ破壊機構等の解明、並にセラミックス材料の破壊靱性や熱衝撃破壊抵抗の小試片による簡単な評価法に関する研究。セラミックス材料に新規な材料設計コンセプトを導入する為のアイデアを得ることが主目的である。
- 2) セラミックス材料の新合成プロセス；室温および高温の力学的特性を支配する微細構造の制御を可能にする、ゾルーゲル法やCVD法による複合プレカーサ粉末の合成とその焼結に関する研究。
- 3) 大型ゼオライト単結晶の育成；環境問題とも関連してゼオライトの合成およびその触媒能の評価に関する研究を行っている。上田講師の精力的な研究により、最近、直径数mmの従来にない大型単結晶の育成条件を見いだした。
- 4) セラミックスの新らしい材料設計 — ナノ複合化コンセプトの構築 —
 - a) セラミックス/セラミックス系ナノ複合材料
 - b) セラミックス/金属系ナノ複合材料
 - c) セラミックス/高分子系ナノ複合材料
 - d) 電子セラミックス系ナノ複合材料
- 5) 超強度・超靱性セラミックス材料の開発
- 6) 高性能ホウ素化合物系サーメットの設計；三元系ホウ化物、 Mo_2NiB_2 、をマトリックスとした新規サーメットの液相を伴う反応焼結法による製造と機能評価に関する研究。
- 7) ナノ複合化の新展開 — 高次インターマテリアル；無機、金属、有機材料を融合した高

*Koichi NIIHARA
1941年9月28日生
1966年大阪大学工学部原子力工学科卒業
現在、大阪大学産業科学研究所、金属無機材料研究部、合成無機材料部門、教授、工学博士、無機材料科学、セラミックス工学
TEL 06-877-5111 (内3535)



次の複合機能を有するインターマテリアルの設計・開発を目的にしている。現在は、セラミックス粉末上に直径約2nmのW金属が包含されたフラーレンが生成するプロセスを高分解能電顕中で直接観察する基礎研究を行なっている。

3. 最近のトピックス

セラミックスの高強度化・高信頼性化は、製造プロセスをファイン化し、高純度・高密度・微細で均質な微構造を具現し、破壊源の寸法と分布を制御する事により実現されてきた。しかし、この材料設計では高強度化と共に高靱性化と高温特性の改善を同時に実現することは困難である。その為に、我々のグループでは破壊力学を基礎にして、従来のファインセラミックスの限界を突破する可能性のある新しい微構造、即ちナノ複合組織を考え、その実現に努力してきた。図1に焼結法で実現可能な4種類のナノ

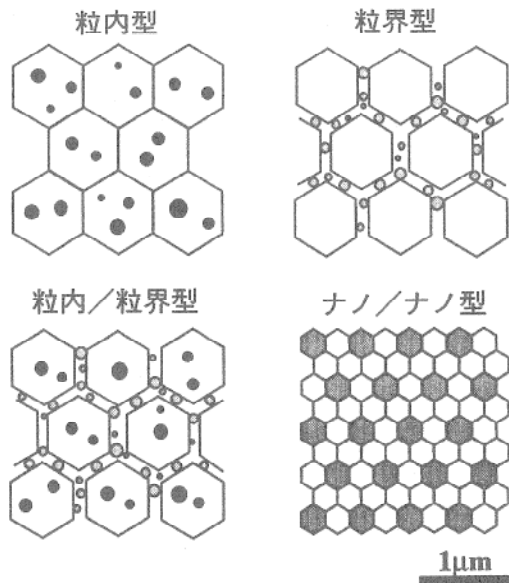


図1 焼結法で可能なナノ複合化組織

複合組織を示す。粒内ナノ複合化、粒界ナノ複合化、それらを組合わせた粒内/粒界ナノ複合化は、破壊力学的にはほぼ全ての機械的特性を同時に、また高温においてさえ飛躍的に改善すると予想される。また、ナノ/ナノ複合化の実現はセラミックス構造材に新規な機能の付与を可能にすると考えられる。

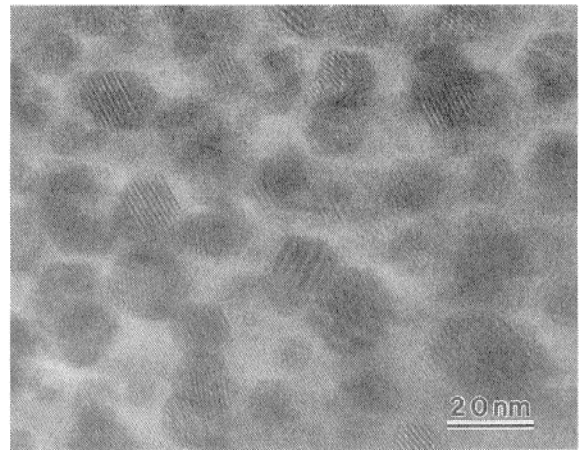


図2 Si₃N₄/SiCナノ複合体の高分解能電顕写真 (Si₃N₄結晶粒内に約20nmのSiC粒子が均一に分散している.)

2.1 セラミックス/セラミックス系

図2にSi₃N₄/SiC系粒内ナノ複合体の高分解能電顕写真を示す。約20nmのSiCナノ粒子がSi₃N₄粒内に約30vol%も均一に分散していることが分かる。製造条件を整えれば、SiCナノ粒子は粒界にも分散させることが出来る。これらのナノ複合化のプロセスは、CVD法で作製したアモルファスのSi-C-N複合粉末を焼結の初期課程でナノ寸法のSiCとSi₃N₄粉末に分解・結晶化させることに特徴がある。これ以外のプロセスは、単一相のSi₃N₄の製造プロセスと全く同一である。

一方、同じ様な組織をもった酸化物系ナノ複合体は、Al₂O₃/SiC, Al₂O₃/TiC, Al₂O₃/TiN, MgO/SiC, ムライト/SiC, B₄C/SiC, B₄C/TiB₂, B₄C/TiB₂/SiC, Y₂O₃/SiC系等で作製に成功しているが、これらは原料粉末を均一に

表1 セラミックス/セラミックス系ナノ複合体の特性改善

複合系*	破壊強度 (MPa)	破壊靱性 (MPam ^{1/2})	最高使用温度 ⁺ (°C)
Al ₂ O ₃ /SiC	350→1540	3.5→4.8	800→1200
Al ₂ O ₃ /Si ₃ N ₄	350→1020	3.5→4.7	800→1200
MgO/SiC	340→750	1.2→4.7	600→1400
ムライト/SiC**	200→530	1.5→4.0	1000→1200
Si ₃ N ₄ /SiC	850→1550	4.5→7.5	1200→1400
B ₄ C/TiB ₂	450→880	3.5→6.5	800→1250

* ; ナノ粒子は約5vol%,

** ; 天然ムライト,

+ ; 高負荷での最高使用温度

混合した後に、焼結させる従来の複合化とはほぼ同じ手法で実現できる。

このナノ複合化による機械的特性の改善例を表1に示す。特徴は、約5vol%のナノ粒子の分散で強度が2～5倍も、使用限界温度が200～700℃も改善されることである。更に、クリープ速度は3～4倍も向上する。紙面の都合で、ナノ粒子による特性改善の機構説明は省略する。

2.2 セラミックス/金属系

最近、 Al_2O_3/W 、 Al_2O_3/Mo 、 Al_2O_3/Ni 、 Al_2O_3/Ti 、 ZrO_2/Mo 等の系で、セラミックスの結晶粒内や粒界に金属ナノ粒子を分散させることにも成功した。これらのナノ複合体は、セラミックスと金属の混合粉末を焼結させる手法でも実現できる。しかし、均一な金属ナノ粒子の分散を得る為には、金属酸化物とセラミックスの均一混合粉末を焼結の初期過程で水素気流中で加熱し、金属酸化物を金属超微粒子に還元し、その後に焼結させるプロセスがより適当である。このプロセスでは、金属ナノ粒子の径を100～10nmの範囲で変化させうる。

表2 アルミナ/金属系ナノ複合体の特性改善

複合系	金属の 出発原料	破壊強度 (MPa)	破壊靱性 (MPam ^{1/2})
Al_2O_3	—	350	3.5
$Al_2O_3/10vol\%W$	W	831	4.1
$Al_2O_3/5vol\%W$	WO_3	1105	3.8
$Al_2O_3/5vol\%Ni$	$Ni(NO_3)_2$	1090	3.4
$Al_2O_3/5vol\%Ti$	TiH_2	820	3.2

表2に金属ナノ粒子による機械的特性の改善例を示す。約5vol%の金属ナノ粒子により、強度は2倍以上も向上する。セラミックスよりも著しく柔らかく、また弱いNi粒子を分散した場合でも同じような高強度化が達成させることに多くのセラミストの興味が集まっている。

2.3 超強度・超靱性セラミックス

セラミックスの機械的特性は、前述したようにナノ複合化で著しく改善可能である。しかしながら、表1と2から明らかなように、ナノ複合化で靱性をも飛躍的に改善することは難しい。そのために、セラミックス/セラミックス系で

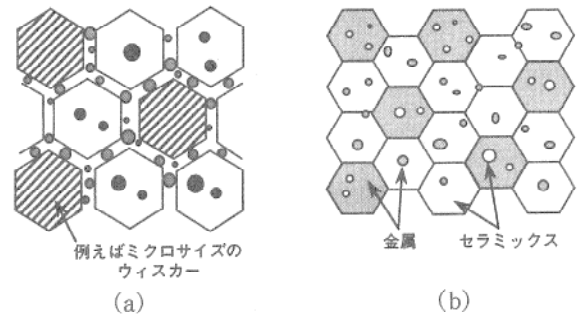


図3 超靱性・超強度を得る為のマイクロ・ナノハイブリッド組織(a)と双方向ナノ複合化組織(b)。

は、図3(a)に模式的に示したように、ナノ複合体を新しいマトリックスと考え、それを更にミクロン寸法の板状粒子、ウイスキー、長繊維等で強化する研究を遂行した。その結果、Sialon/SiCナノ複合体を更に長繊維で強化することにより、1500℃の高温まで1000MPa以上の超強度で、20MPam^{1/2}以上の金属に近い靱性を持つセラミックスが具現できることを見いだした。

一方、セラミックス/金属系の場合は、図3(b)に示したように双方向ナノ複合化を達成することにより超強度・超靱性材料の具現が可能であることが明らかになった。最も顕著な成果が得られた系は $ZrO_2(3\%Y_2O_3)/Mo$ 系で、この系では約10nm径のMo金属が ZrO_2 粒子中に、また同時に直径約80nmの ZrO_2 がMo金属粒子中に分散しており、約2000MPaの超強度と15MPam^{1/2}以上の超靱性が得られた。

2.4 新機能の発現

高温構造材料を目指した前述の $\beta-Si_3N_4/SiC$ ナノ複合体とは異なり、焼結条件を調整し意識的に $\alpha-Si_3N_4$ を約30%残し、組織を非常に微細化したナノ/ナノ複合体は、金属と同じように超塑性変形特性を発現することが明らかになった。

また、SiC粉末に高温で加熱するとSiCに変換するポリシラスチレン有機金属化合物プレカーサを添加し、その混合物を焼結させると、SiCの粒界にナノレベルのアモルファスSiCを配置した粒界ナノ複合材料が実現できる。このナノ複合材料はSiCの特性をほぼ保持し、1500℃の高温まで高強度を示しながら、金属と同じ様な機械加工性を示すことが明らかになった。

ナノ複合化による高性能化・新機能付与を求めて、最近、強誘電体である BaTiO₃ をナノ複合化する研究、各種高分子にセラミック及び金属ナノ粒子を分散する研究を始めていることを最後に申し添えたい。

4. おわりに

セラミックスの世界に新しい材料設計コンセプトを構築することを目指し、過去5年以上もナノ複合化の研究を続けてきた。始めの数年はその成果が極端であることから、議論の的にな

り多くの人々から信用して頂けなかった。しかし現在では、我々の成果が基になり日本においては新しい長期の国家プロジェクトが立案され、また欧米でも多くの研究者がプロポーザルを提出するようになり、ナノ複合化に関する研究もようやく市民権を持つに至った。これを機会にして、私どもは始めからの予定に従い、更に新しい材料の世界、即ち無機と金属と有機を融合したインターマテリアルの世界に邁進したいと考えている。多くの方々からご意見・ご批判を賜れば幸いです。

