

高次機能調和材料の開発

— セラミックス系ナノコンポジットを中心にして —

Development of Multi-functional Structure Ceramics

— Studies Based on Nanocomposite Technology —

新原 皓一*・上田 智**・関野 徹***・左 容昊***

Koichi Niihara Satoru Ueda Tohru Sekino Yong-Ho Choa

1. はじめに

セラミックスは金属や高分子材料と並んで、現代の産業の各分野において不可欠な材料である。本来、セラミックスは人類が用いた最も古い材料であり、おもに優れた機械的性質や熱的特性を活かして利用されてきたが、近年、電気的性質、磁氣的性質、誘電的性質を活かした機能性セラミックスの応用が飛躍的に拡大している。

一方、構造用材料の分野ではセラミックス自身が持つ本質的に優れた高温特性を活かし、自動車エンジン部品やガスタービン部品などへの利用が試みられており、構造用材料としてのセラミックスの応用も着実に拡大している¹⁾。しかし、今後、科学技術がますます加速度的に進展すると、現有のセラミックスの特性では不十分のため、現在、特性を大幅に改善することが強く求められている。すなわち、より高性能化あるいは多機能化、さらにはより厳しい環境下での使用が可能であること、また、緊急の課題としては、環境に優しいことなど（たとえばリサイクルが可能であること）が要求されている。

上述の条件をすべて兼ね備えた材料は単相材料では不可能なため、望みの特性を有する第二相を候補材料へ複合化させることが試みられている。一般的に複合化は母相（マトリックス）内部に物理的あるいは化学的手法により異なった相を形成させ、それによりなんらかの機能を付与させるものである。しかし、多くの場合複合化により複合相の特性の一部は母相に付与できるものの、あまり大きな特性の向上は起こらず、かえって複合化により特性の低下を招く場合も多い。こ

の多くは分散相の不均一や不適切な界面設計によるものである。したがって、複合化によって大幅な特性向上を計るためには、分散相の構造（たとえば層状構造、ネットワーク構造、繊維構造、分散構造など）や界面構造について十分に吟味し、微細構造の精巧な制御が必要である^{2,3)}。

材料の有する特性・機能を支配する微細組織の構成要素としては、粒界、気孔、欠陥（転位など）、結晶粒、分散相などが挙げられ、これらの形状、大きさ、分布が特性に大きく影響する。望ましい微細組織は一般に気孔が無い、欠陥の少ない、母相の結晶粒子が微細で均一、分散相が凝集することなく、均一に分散していることが必要である。そのため従来行われてきた複合化は図-1に示すようにミクロサイズの第二相（たとえば粒子、ウイスキー、プレートレット、長繊維）をマトリックス内部に均一に、凝集することなく分散されることが大きな目標であった。したがってこれら従来型の複合化は“ミクロ複合化”と呼ばれている。

一方、微細組織の中でも、特にセラミックスマトリックス粒内部の組織制御が近年、重要視されている。すなわちマトリックス粒子内部に第二相を分散させたり、

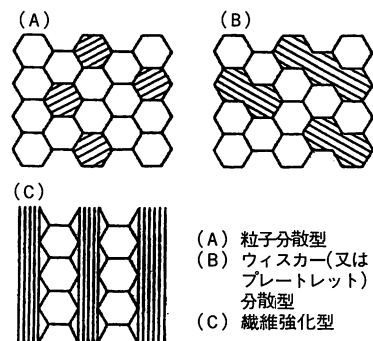


図-1 ミクロ複合材料の組織の模式図

* 大阪大学産業科学研究所教授
** " " 講師
*** " " 助手

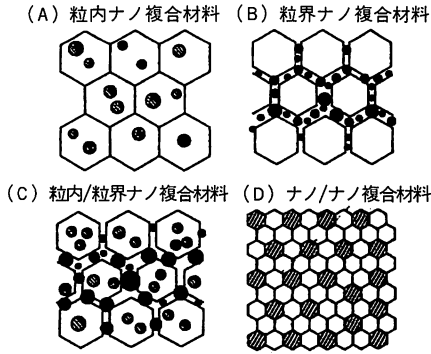


図-2 ナノ複合材料の組織の模式図

欠陥（積層欠陥、転位など）を粒内に導入することにより特性が向上すると言うものであり、これは同時に粒界相の制御による強化にも応用できる。そのため最近、このようなナノメーターレベルでの組織制御、すなわち“ナノ複合化”が非常に注目されており、図-2に示すように粒内ナノ複合材料、粒界ナノ複合材料、粒界/粒内ナノ複合材料、ナノ/ナノ複合材料に分類される⁴⁾。

本稿ではセラミックス系マイクロ複合材料、及びセラミックス内部にセラミックスあるいは金属を分散させた各種セラミックス系ナノ複合材料を取り上げ、複合化による微細構造制御と各種の特性の関係について論ずる。

2. 複合化による機能向上

セラミックスの製造法として、粉末冶金的手法による焼結、溶解法、スパッター、CVD（化学気相析出法）など種々の手法が挙げられる。スパッターやCVD法はおもに薄膜製造向けであり、バルク状の部品を製造するためには焼結法が一般的である。

2.1 ミクロ複合材料

セラミックス系複合材料は制御する微細組織のレベルに応じてミクロ複合材料とナノ複合材料に分類できる。またナノ複合材料はナノ粒子が分散する場所に応じて粒内型ナノ複合材料と粒界型ナノ複合材料に分類できる。

ミクロ複合材料は従来型の複合材料であり、ミクロンレベルの粒子、ウイスキー、プレートレット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⁴⁾。また、この延長線上には種々のタフニング機構、例えばZrO₂による応力誘起相変態による高靱

化とSiCウイスキーによるクラックディフレクション（偏向）あるいはウイスキーの引き抜きによる高靱化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⁵⁾。ミクロ複合化による強靱化の研究は、粒子分散型からウイスキー強化あるいはプレートレット強化へと移り、最近では最も高靱化が達成可能な長繊維強化が注目されており、炭素繊維、ニカロン繊維やチラノ繊維などを用いた研究が世界中で精力的に行われている⁶⁾。その結果、靱性が20~30MPa・m^{1/2}という金属材料に匹敵するような高靱性な長繊維強化複合セラミックスが開発されている。

また、ミクロ複合化したセラミックス/金属複合材料の多くは粒界結合相として金属が用いられているサーメットである。これら従来型のセラミックス/金属複合材料は、マトリックス金属をセラミックスで強化しようというものであり、分散相としては数~数十μm程度のミクロンサイズの金属化合物、すなわち酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物が利用され、超硬材料や分散強化材料として利用されている。逆に、セラミックスにミクロンレベルの金属相を分散し、その延性を利用した材料の高靱化を目指したものとしては、アルミナやSiCをタングステン線などで強化する複合化が報告されており、破壊靱性の向上を狙いとしている。

2.2 ナノ複合材料

マトリックス粒子内にナノ粒子を分散させた粒内ナノ複合材料（図-2（A））では、ナノ粒子がセラミックスの場合と金属粒子の場合でその組織制御は若干異なっている。

セラミックス粒子によるナノ複合材料ではマトリックスと分散相との熱膨張率、弾性率、ポアソン比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有効に利用する。例えば、分散相がマトリックス相に比べより高温まで硬い場合は、高温で焼結させた後の冷却中に、この局所応力で転位を発生させ、それを硬いナノ分散粒子でピンニングさせ集合させることによりサブ粒界を生成させ、マトリックスの粒内を再分割することが出来る。これにより破壊源の著しい減少がもたらされ強度が向上し、同時に結晶粒がナノ粒子とサブ粒界で再分割されるので、異常成長粒子が存在しても強度の減少・バラツキは少なくなり、セラミックスの信頼性を著しく向上させることが可能になる。

また、焼結時に出来た不純物の存在する粒界の影響を少なくするために、その局所残留応力により破壊モー

ドを変化させ、高温まで粒内破壊を起こさせることが可能になる。これが可能になれば、粒内に存在するナノ粒子によるクラック偏向を有効に起こし、それにより靱性を約1.5倍も改善できる。さらに、マトリックスと分散粒子との熱膨張率の相違をうまく選定すれば、クラックの進展時(破壊中)に非常に小さいマイクロクラックをマトリックスの結晶粒内でのみ発生させることも可能であり、これにより靱性を約2倍も改善できる可能性がある。また、高温での使用時にマトリックス内に生じる転位の移動を硬い分散粒子でピンングさせることも可能になるので、セラミックスの高温硬度・強度・クリープ・疲労等を著しく改善することも出来る⁷⁾。

一方、セラミックスの優れた特性を生かしつつ、これに金属をナノレベルで複合化させるセラミックス/金属ナノ複合材料では金属の持つ種々の特性を付与し、且つナノサイズの金属粒子によってセラミックスを組織制御しようとするものであり、高機能セラミックス/金属ナノ複合材料が得られている⁸⁾。また、従来のセラミックス/金属基材料ではセラミックスと金属の結合性の問題から、組合せ可能な系がかなり限定されるのが現状であるが、セラミックス/金属ナノ複合材料では多くの新しい展開が可能であり、現在大いに期待されている。

上述のようなナノ複合材料は、セラミックスの粒内にナノサイズのセラミックスあるいは金属粒子を複合化させた材料であるのに対し、粒界型ナノ複合材料は図-2 (B) に示すようにナノサイズの粒子や気孔をコントロールして粒界の構造あるいは粒界の化学結合を制御して、新たな機能を付与しようとするものである。図-2 (C) に示した粒内/粒界ナノ複合材料は言うまでもなく両ナノ複合材料の特徴を組み合わせたものである。焼結法によりナノ複合材料の作製を試みると、実際はこの粒内/粒界ナノ複合材料が生成するので実用的には最も重要なナノ複合材料である。またマトリックスおよび分散相共にナノメートルサイズの組織、すなわち図-2 (D) が実現されればこれまでのセラミックスの特性とは大きく異なる材料の創製も可能である。

以下では具体的な例を挙げてセラミックス系ナノ複合材料を紹介する。

2.2.1 酸化物系セラミックス/セラミックスナノ複合材料

酸化物系のナノ複合材料としては、Al₂O₃/SiC系、Al₂O₃/Si₃N₄系、Al₂O₃/TiC系、MgO/SiC系、

ZrO₂/SiC系、Y₂O₃/SiC系、天然ムライト/SiC系(天然カオリンとAl₂O₃からなるムライト)が、ホットプレスや常圧焼結のような通常の焼結法技術で製造されている⁹⁾。これらのナノ複合材料を焼結法で製造するための重要な条件は次のようにまとめられる。

- ①出発原料として粒径が0.1~0.2 μm以下の微細、かつ均一な粉末を選定する
- ②両粉末を均一に混合
- ③分散相は粒成長せずマトリックス粒子が著しく粒成長する焼結条件を選ぶ：すなわち粒界の移動度が著しい焼結条件の選択

図-3にAl₂O₃/5 vol %SiCナノ複合材料の透過型電子顕微鏡写真を示す。粒径が2~3 μmのAl₂O₃結晶粒内に矢印で示したようにナノサイズのSiCが分散している。第2相が同様にマトリックス粒子内に分散する様子が上述の多数の複合系において達成されていることが電子顕微鏡観察により確認されている。特にAl₂O₃/SiCナノ複合系では、図-4に示すように

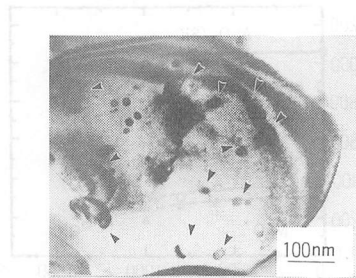


図-3 Al₂O₃/SiCナノ複合材料の微細組織の電子顕微鏡写真(図中の矢印はナノSiC粒子を示している)。

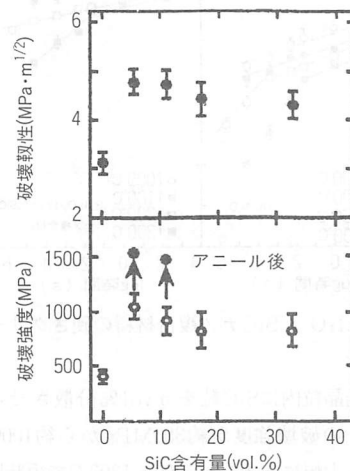


図-4 Al₂O₃/SiCナノ複合材料の破壊強度と破壊靱性

表1 ナノ複合化による各種セラミックスの機械的性質の改善

複合系*	強度 (MPa)	破壊靱性 (MPam ^{1/2})	耐熱性(°C)**
Al ₂ O ₃ /SiC	350 → 1050	3.5 → 4.8	800 → 1200
Al ₂ O ₃ /Si ₃ N ₄	350 → 850	3.5 → 4.7	800 → 1300
Al ₂ O ₃ /TiC	350 → 1100	3.5 → 6.0	—
MgO/SiC	340 → 700	1.2 → 4.5	800 → 1400
B ₄ C/SiC	500 → 775	3.5 → 5.6	600 → 1200
Si ₃ N ₄ /SiC	850 → 1550	4.5 → 7.5	800 → 1400

* : 分散量 5 vol%

** : 高負荷応力時の最高使用温度

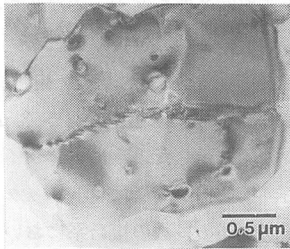


図-5 Al₂O₃/SiCナノ複合材料のAl₂O₃結晶中に観察される亜粒界

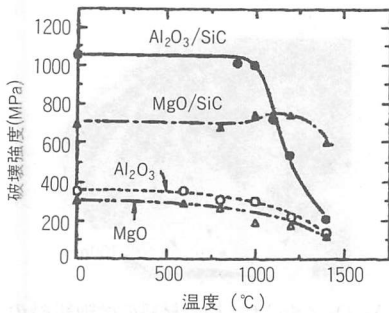


図-6 酸化物系ナノ複合材料の高温強度

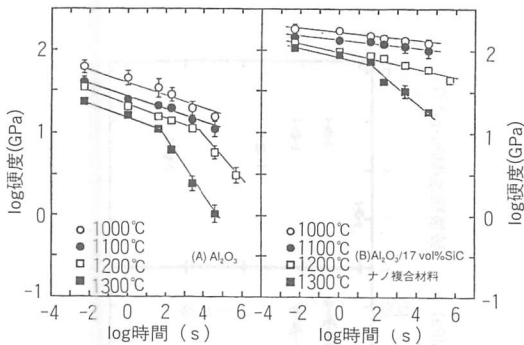


図-7 Al₂O₃/SiCナノ複合材料の硬さクリープ

Al₂O₃の結晶粒内にSiC粒を5 vol%分散させることにより、その破壊強度が約350MPaから約1000MPaへと3倍も大幅に向上し、1200~1300°Cで短時間焼鈍することによりさらに1500MPa以上へと強度が飛躍

的に向上する¹⁰⁾。さらにこれらのAl₂O₃/SiCナノ複合材料では、マトリックスのAl₂O₃粒径が20μmと大きくなっても強度が低下しないという通常と異なった粒径依存性を示す。

図-5は、ナノ複合化したAl₂O₃/SiCナノ複合材料を1300°Cで焼鈍した後の透過型電子顕微鏡写真を示すが、写真より焼鈍後のAl₂O₃の粒内に転位がSiC粒子の周囲にバイルアップして生成した亜粒界が観察される。このような亜粒界はAl₂O₃単相やAl₂O₃/SiCミクロ複合材料では観察されないため、熱処理にともなう亜粒界の生成にはAl₂O₃粒内にナノレベルで分散しているSiC粒子が関与していると考えられる。この亜粒界のネットワークが焼結時に生成した粒界と同じ働きを考えると、Al₂O₃マトリックスの粒径が大きくなっても実際の破壊挙動を支配する粒径はナノ複合化にともなって減少すると考えられ、上述の粒径依存性が説明付けられる。

また、表1から明らかなように、Al₂O₃/Si₃N₄ナノ複合系の場合は約350MPaから850MPa、Al₂O₃/TiCナノ複合系の場合は約350MPaから1100MPa、MgO/SiCナノ複合系の場合は約350MPaから700MPaへと著しい破壊強度の向上が見られる。破壊靱性はモノリシックな材料の場合と比べ、Al₂O₃/SiCナノ複合系とAl₂O₃/Si₃N₄ナノ複合系では約1.5倍、Al₂O₃/TiCナノ複合系の場合は約1.7倍、MgO/SiCナノ複合系の場合は約4倍も向上している。

図-6はAl₂O₃/SiCナノ系及びMgO/SiCナノ系の各酸化物系ナノ複合材料の破壊強度の温度変化を示している。ナノ複合化により、驚異的な高温強度の改善が可能である。同様の高温強度の改善が天然ムライト系、Y₂O₃やZrO₂系において達成されている。また、表1に示したように、高負荷下で使用可能な最高温度(強度が低下し始める温度)がAl₂O₃系複合材料の場合は約400°C、またMgO系の場合は約700°Cと異常に向上している。また、Al₂O₃/SiCナノ複合材料の高

温での硬度クリープ（高温での硬さの荷重時間変化）を図-7に示すが、データから考えると、ナノ複合化により高温クリープも著しく改善されているとも考えられる¹¹⁾。最近、 Al_2O_3/SiC ナノ複合材料の引張りクリープ破壊抵抗はモノリシック材料と比較し3~4桁も向上することが確認できた。同じような挙動は MgO/SiC 系でも確認できた。

Al_2O_3 、 MgO に代表される酸化物セラミックスは、一般に高温構造材料となりうる優れた特性を持つのみでなく、高純度の微粉末が安定供給されており、また焼結が容易でコストパフォーマンスに優れているなどの特性も兼ね備えている。しかしながら、 Si_3N_4 、 SiC に代表される非酸化物セラミックスと比較し、破壊靱性が低い、高温での強度低下が比較的低温から生じる、高温でのクリープ特性に劣っている、などの問題を抱えている。そのため、今までに粒子分散強化、ウイスキー分散強化等で、これらの問題点を改善する試みが多数なされてきた^{12, 13)}。しかしながら、何れの場合もこれらの問題点を一挙に改善することには成功していない。一方、前述したように、ナノ複合化すると上記の酸化物セラミックスの問題点が一挙に改善できる。それ故、ナノ複合化による構造・組織制御を更に効率よく推進すれば、将来は非酸化物セラミックスの代替として酸化物セラミックスを1400°C付近まで使用可能な高温構造材料として実用化することが可能になると考えられる。

2.2.2 非酸化物系セラミックス/セラミックスナノ複合材料

非酸化物系の粒内ナノ複合材料としては、 Si_3N_4 /粒状TiC系、 Si_3N_4 /ウイスキー状TiC系、 SiC /積層欠陥系、 Si_3N_4/SiC 系や B_4C/SiC 系等が開発されている¹⁴⁾。この中で、 Si_3N_4 /粒状TiN系、 Si_3N_4 /ウイスキー状TiN系、 SiC /積層欠陥系のナノ複合材料はCVD法で開発され、 SiC /積層欠陥ナノ複合材料の場合は積層欠陥によりクラックの偏向を起こさ

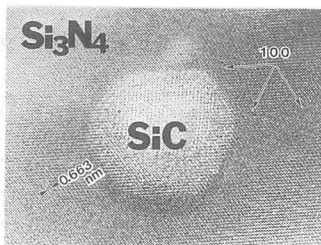


図-8 Si_3N_4/SiC ナノ複合材料の透過型電子顕微鏡写真

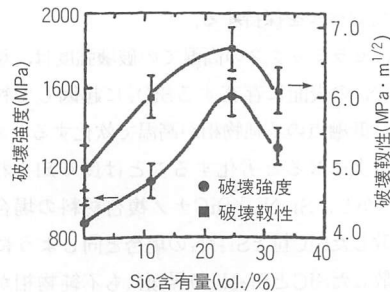


図-9 Si_3N_4/SiC ナノ複合材料の強度と靱性

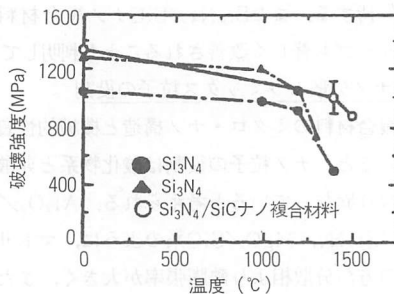


図-10 Si_3N_4/SiC ナノ複合材料の高温強度

せることにより、破壊靱性が約2倍改善されることが明らかになっている。

一方、 Si_3N_4 の結晶粒内あるいは粒界にナノサイズの SiC 粒が分散した Si_3N_4/SiC ナノ複合材料は、 $[Si(CH_3)_3]_2NH-NH_3-N_2$ 系の化学気相反応（CVD）法で合成したアモルファス状 $Si-C-N$ 複合プレカーサー粉末を熱処理した粉末を出発粉末とし、焼結助剤として Al_2O_3 と Y_2O_3 あるいは Y_2O_3 のみを添加し液相焼結することによって製造できる。図-8に Si_3N_4 結晶粒内に分散した SiC 粒子の高分解能透過型電子顕微鏡写真を示す。 Si_3N_4 粒の内部に分散している SiC の粒径は100nm以下であり、また界面に不純物相が存在しきされている様子は見られない。 Si_3N_4 の粒界に分散した SiC 粒は約200nm以上の粒径であるが、粒内に分散した SiC と同様に界面には反応相は形成しない。

しかし、 Si_3N_4 粒の寸法・形状はナノサイズの SiC の分散により著しく影響を受け、焼結プロセスに強く依存するが、 SiC が約25vol %以下では均一な棒状の Si_3N_4 粒の成長が促進され、それにより破壊靱性は図-9に示すように4.5から約7.5 $MPa\cdot m^{1/2}$ へ、強度は850から1550 MPa へと増大する。更に量が増えると、棒状の Si_3N_4 粒の成長は阻害され破壊靱性は少し減少するが、逆に Si_3N_4 粒が微細化するので破壊源が減少し

強度は高レベルを保持する。

Si_3N_4 セラミックスの高温での破壊強度は、焼結助剤と Si_3N_4 の表面に存在する SiO_2 に起因して粒界に生成する低融点の不純物相が高温で軟化するために、 1200°C 以上になると劣化することは良く知られている⁹⁾。しかし、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ナノ複合材料の場合は粒内に分散した SiC 粒と Si_3N_4 の場合と同じように、粒界に分散した SiC と Si_3N_4 の界面にも不純物相が存在せず、両相が原子レベルで直接結合しているため、図10に示すように 1400°C の高温でも 1000MPa 以上の高強度を保持する。また $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ナノ複合材料の高温のクリープも著しく改善されることも判明している。

2.2.3 ナノ分散セラミックス粒子の役割

ナノ複合材料のマイクロ・ナノ構造と機械的性質の相関を考えると、ナノ粒子の役割は酸化物系と非酸化物系でかなり異なっていると考えられる。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 MgO/SiC 系のように、マトリックス材料の方が分散相より熱膨張率が大きく、また分散相の方がより高温まで硬いナノ複合系におけるナノ粒子は以下のような役割を果たすと考えられる。

- 1) マトリックス組織の微細化、異常粒成長の抑制、粒形の制御：強度及び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キングの生成：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・バラツキを抑制し、信頼性を向上させる、さらに破壊源を減少させて強度を改善する、高温強度を改善する。
 - 4) 粒内に分散した粒子の周りに生じる局所的残留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ンニング：高温硬度、高温強度、疲労、クリープ抵抗、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、靱性の改善と関連して耐熱衝撃抵抗を改善する。
- 一方、 Si_3N_4 を液相焼結したときに観察される棒状の Si_3N_4 粒子は、焼結助剤に起因して高温で粒界に生

じる融解相に $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が溶解し、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ として再析出するときに生成すると考えられている¹⁹⁾。したがって Si-C-N 複合粉末を出発原料として使用した場合にナノ複合化が達成されるのは、高温で Si-C-N 粉末から生じた SiC 粒子が粒界の液相中に溶解せず分散し、棒状の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ が均一に液相から析出するときの成長核の役割を果たし、そのプロセスで SiC 粒子が Si_3N_4 粒子中に取り込まれるものと与えられる。 SiC 量が多くなると棒状の Si_3N_4 粒の成長が止まり、全体的に組織が微細化するの成長核の役割を果たす SiC 粒の数が多くなり過ぎるためである。したがって、この系におけるナノ分散粒子の役割は次のように考えることが出来る。

- 1) 粒内に分散した SiC 粒は、棒状の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ が粒界の融解相から析出するときの成長核の役割を果たし、 Si_3N_4 マトリックスの微細組織制御に寄与し、破壊靱性・強度等の機械的性質の改善をもたらす。
- 2) 粒界に分散した SiC 粒子は、 Si_3N_4 の粒界の構造制御を行い、高温まで強い界面を実現する役割を果たし、粒界すべりなどが抑制され、高温強度の改善に威力を発揮する。
- 3) 分散した SiC 粒子は、その数が多くなると Si_3N_4 粒子の微細化をもたらすし、ナノ/ナノ複合化が達成されれば、 Si_3N_4 に超塑性変形能を付与する。

2.2.4 セラミックス/金属系ナノ複合材料

セラミックス/金属系材料の製造方法は、セラミックス/セラミックス系ナノ複合材料で展開されたナノ複合化技術を応用することが可能であるが、異なる製造方法を選択することにより更に微細な組織制御が可能である。構造用セラミックス基複合材料としてこれまでに作製されたセラミックス/金属ナノ複合材料には、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 系等がある^{8, 18, 19)}。それらの特徴を表2に

表2 セラミックス/金属ナノ複合材料の機械的性質の改善

複合系*	強度(MPa)	破壊靱性(MPam ^{1/2})
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$	350 → 1105	3.5 → 4.0
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$	350 → 920	3.5 → 7.2
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$	350 → 816	3.5 → 4.3
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$	350 → 1090	3.5 → 4.5

*：分散量は5 vol%

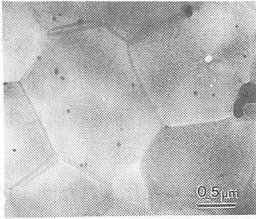


図-11 Al₂O₃/Wナノ複合材料の電子顕微鏡写真

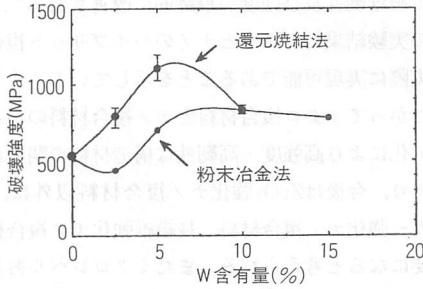


図-12 Al₂O₃/Wナノ複合材料の強度

まとめて示す。特にAl₂O₃/W系、Al₂O₃/Mo系ナノ複合材料では、1) 超微細な金属粉末とAl₂O₃粉末を混合・ホットプレス焼結する粉末冶金のプロセス、2) 金属酸化物とAl₂O₃の混合粉末をその場還元・焼結するプロセス、により作製される。前者のプロセスでは微細なW粉末(平均粒径0.6μm)をAl₂O₃とボールミル混合し、これをホットプレスすることでAl₂O₃/Wナノ複合材料が得られる。この材料ではほぼ200nm以下の微細なW粒子がAl₂O₃マトリックスの粒内に分布するが、出発原料の持つ粒度分布のために、これより大きなW粒子も存在し、これらはマトリックス粒界に存在することとなり、材料はマイクロ構造とナノ構造の混合したものとなる。すなわち材料中でのW粒子の粒度分布は、出発原料のそれを反映することとなる。

一方、後者のプロセスでは脆いWO₃をW源として

用いるため、ボールミルにより微細な出発原料粉末を得ることが出来、還元と焼結を同時に行う結果、図-11に示すように、析出した微細なW粒子は非常に微細で粒度分布もシャープになることが示された。このプロセスはまだ十分に最適化されておらず、1μm程度の粒子も共存したバイモーダルなWの粒度分布を示すものの、数10nmのW粒子がAl₂O₃マトリックスの粒内に分布した結果、図-12に示すように破壊強度は1100MPaにも達している¹⁸⁾。また、Al₂O₃/Moナノ複合材料でも同様の手法を用いて作成され、1000MPaを超える強度が達成されている¹⁹⁾。

セラミックス/金属ナノ複合材料での高靱化機構は、主として粒界に存在する金属相による塑性変形やクラック偏向によるものである。この結果、複合材料の破壊靱性は8MPam^{1/2}にも達している。しかしセラミックス/金属界面結合の十分な制御がされていない部分もあり、この点を改善することで更に高靱化できるものと期待される。

また、弾性率や硬度もナノ組織の影響があらわれる。図-13にAl₂O₃/Wナノ複合体のビッカース硬度のW添加量依存性を示す。W添加の増加に伴って硬度は上昇し極大を示すが、単相のAl₂O₃及びWの硬度から複合則で予想される値よりも大きな値を示す。ヤング率のW添加による変化も同様の傾向を示し、複合体のヤング率は理論値よりも大きくなる。これらは、微細なW粒子がAl₂O₃マトリックス粒内に分散した結果、マトリックスの硬化が生じたためであると考えられる¹⁸⁾。

セラミックス粒内に金属粒子を分散させた場合のセラミックス/金属ナノ複合材料では、セラミックスによるナノ複合化とは若干異なった組織制御となる。粒内に分散した金属はクラック進展時にクラック先端で塑性変形することにより破壊エネルギーの大きな吸収が生じ、破壊靱性が大幅に向上し、強靱化が達成される。さらに粒内の金属粒子はマトリックスときれいな

表3 長繊維強化サイアロン/SiCナノ複合材料の機械的特性

複合系	強度 (MPa)			靱性 (MPam ^{1/2})	
	室温	1300℃	1500℃	室温	1200℃
長繊維強化サイアロン	314 (118)*			9.5	
長繊維強化サイアロン/SiCナノ複合材料	705	1075	790	25.0	22.0

* : 繊維とマトリックスの剥離強度

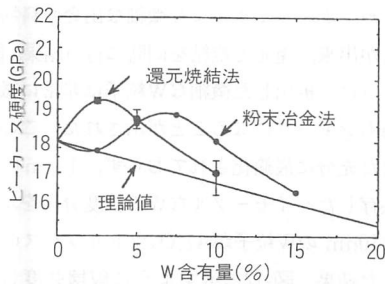


図-13 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ ナノ複合材料の硬度

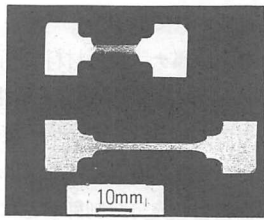


図-14 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ナノ複合材料の超塑性変形

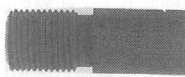


図-15 SiC/SiC 粒界型ナノ複合材料の機械加工例

界面を形成するため熱伝導性に優れた金属の特性が十分発揮され耐熱衝撃性も同時に向上させることが出来る。また、金属粒子もセラミックス粒子の場合と同様に粒内に分散することにより、サブ粒界の生成や破壊モードの変化による高強度化や高信頼性が達成される。この時、適当な金属を選択することによってマトリックスと金属の熱膨張係数差により金属粒子周辺に残留応力を発生させて、残留応力を有効に利用することも可能である。さらに金属が持つ磁氣的、電氣的、触媒特性等の特性をセラミックスに付与することも可能である。

3. 機能調和型セラミックス系ナノ複合材料の開発

今後の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、ここで紹介したマイクロ複合材料とナノ複合材料の役割を考えれば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は、マイクロ複合材料とナノ複合材料の組合せで実現できる

と予想される。 $\text{Al}_2\text{O}_3/5 \text{ vol}\% \text{SiC}$ ナノ複合材料に ZrO_2 (2 mol%の Y_2O_3 を含む)を分散させた $\text{Al}_2\text{O}_3/5 \text{ vol}\% \text{SiC}$ ナノ複合材料の破壊靱性と強度は、 ZrO_2 の応力誘起相変態 + 高靱化機構により、それぞれ約30%、約70%も改善する。

さらに炭素繊維により強化されたサイアロン/SiC ナノ複合材料の機械的性質を表3に示すが、長繊維強化セラミックスをさらにナノ複合化し強化することによって破壊靱性及び強度が飛躍的に改善される²⁰。これらの実験結果はマイクロとナノのハイブリッド複合材料が実際に実現可能であることを示している。

したがってマイクロ複合材料とナノ複合材料のハイブリッド化により高強度・高靱性な構造材料の開発が可能であり、今後は ZrO_2 強化ナノ複合材料以外に、ウイスキー強化ナノ複合材料、長繊維強化ナノ複合材料が重要になると考えられる。またマイクロレベルあるいはナノレベルのどちらかに全く異なる機能を付与させれば、高靱性・高強度で且つ新規な機能を持つ材料の創製も可能であることから、今後このマイクロ・ナノのハイブリッド化の研究は急速に進展すると考えられる。同じようなコンセプトは、セラミックス/金属系ナノコンポジットにも適用できることが明らかになっている。前節までに紹介したように、ナノ金属粒子を分散させたセラミックスは、予想と反して、強度と耐熱性の改善は問題ないとしても、破壊靱性の大幅な向上は見られなかった。この点は、同じようなマイクロ・ナノハイブリッド化で可能である。例えば、マイクロ寸法の ZrO_2 の結晶粒中にMo金属ナノ粒子を分散させながら、同時マイクロ寸法のMo金属結晶粒中 ZrO_2 ナノ粒子を分散させた、 ZrO_2/Mo 系双方向ナノコンポジットは2000MPa以上の強度と15MPam^{1/2}²¹以上靱性を高温までに保持できることが明らかになっている²²。ここで紹介したマイクロ・ナノハイブリット化はナノコンポジット化でも達成できない破壊靱性の改善を主目的にしたもので、この材料設計により強度と破壊靱性と高温特性が同時に改善された力学的特性の調和材料の開発が可能である。

一方、ナノコンポジット化だけでも新しい機能をセラミックスに付与できる可能性が有ることも明らかになっている。即ち、高温・高強度を目指し1750~1800℃で焼結させた $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-SiC}$ と粒界相からなるナノ複合材料とは異なり、焼結条件を調整し意識的に $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ を約35%残し組織を非常に微細化したナノ/ナノ複合材料を作製すると、図-14に示すように超

塑性変形能を付与することもできる¹⁶⁾。また、SiC粉末に高温で加熱するとSiCに換わるポリシラスチレン有機化合物プレーカーサーを添加し、その混合物を1600~1900°Cで焼結させれば、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を作製することが出来る。このナノ複合材料はSiCの特性をほぼ保持し、1500°Cの高温でも約450MPaの高強度を示しながら、図-15に示すように、金属と同じように機械加工できる切削特性を示すことが最近明らかになった。このSiC/アモルファスSiC粒界ナノ複合材料が切削性を示すのは、ナノサイズのSiCの粒界に存在するリボン状カーボンとナノサイズの開気孔とに関係していると考えられる²⁰⁾。

セラミックス/金属系ナノコンポジットの中で、Al₂O₃/Niナノコンポジットの場合は、分散させるナノNi金属が非常に軟らかく、弱く、融点が低いにもかかわらず、Al₂O₃の硬度と強度と高温特性を改善できることが明らかになっている。また、このNiナノ粒子を分散させたナノコンポジットは、バルクのNiより優れた強磁性特性を示すことが最近明らかになった^{23, 24)}。この系で見出された、低硬度・低強度の材料でもナノ寸法で分散させれば、高硬度・高強度のマトリックス材料の力学的特性を改善できると言う結果は、一般に機能性材料は力学的特性に問題があることを考えれば、非常に重要な意味を含んでいる。即ち、この結果は構造化材料と機能性材料をお互いの欠点を出さないように、両材料の長所のみが発現するように材料設計することが可能であることを示しているからである。今後の研究により、このナノコンポジット化の特徴が有効に利用できるようになれば、近い将来に応力や破壊をセンシングできる従来とは全く異なる新規の構造材料が続々と開発される予測される。

4. おわりに

セラミックスナノ複合材料に関する研究は最近始まったばかりで、まだ不明な点が多い。特に粒内に分散したナノ粒子の内部あるいは周囲の残留応力が計算で評価しているようなレベルにあるのか、サブ粒界がいつどのようにして生成するのか、ナノ粒子によるクラックの偏向とマイクロクラックによるマルチタフニングが同時に実現されているのか、熱膨張率がここで取り上げた関係と逆の場合のナノ粒子はどのような役割を果たすのか等、今後研究しなければならない多くの課題が残されている。しかしながら、ここに紹介した系

ではナノ複合化はセラミックスの機械的特性を驚異的に改善することが明らかになった。また、ナノ複合化さらにマイクロ・ナノハイブリッドかは各種の力学的特性の調和した新しい高温構造材料、センシングに応用出来る機能が付与された高性能構造材料の開発も可能であることも明らかになりつつある。

現在問題になっているエネルギー問題や地球環境問題等を解決するためには、従来とは全く異なる機能を持つ材料、即ち多機能調和材料の開発が不可欠になることが考えられ、今後この領域の研究が加速的に進むことを強く期待したい。

引用文献

- 1) 阿知波清次: "構造用ファインセラミックス", 日本ファインセラミックス協会, 195 (1987)
- 2) 枯植章彦: セラミックス, 18, 205 (1993)
- 3) 新原皓一: エレクトロニクスセラミックス, 31, 31 (1991)
- 4) 新原皓一: セラミックス, 21, 581 (1986)
- 5) 井上茂夫, 内山哲夫, 新原皓一, セラミックス, 21, 621 (1986)
- 6) K.M. Prewo and J.J. Brennan: J. Mater./Sci., 15, 463 (1989)
- 7) K. Niihara: J. Ceram. Soc. Japan, 99, 974 (1991)
- 8) 関野徹, 中平敦, 名和正弘, 新原皓一: 粉体および粉末冶金, 38, 326 (1991)
- 9) 高田寛, 中平敦, 新原皓一, 大西宏司, 河波利夫: 粉体および粉末冶金, 37, 1060 (1991)
- 10) K. Niihara, A. Nakahira, G. Sasaki and M. Hirabayashi: Proc. 3rd MRS. Int. Mtg. on Adv. Mater., Japan, p.129 (1988)
- 11) 中平敦, 新原皓一: 材料, 42, 502 (1993)
- 12) P.F. Becker and M.G. Wei: J. Am. Ceram. Soc., 67, C267 (1984)
- 13) N. Claussen: J. Am. Ceram. Soc., 59, 49 (1976)
- 14) 新原皓一: ニューセラミックス, 1, 2 (1989)
- 15) R. Raj and M.F. Ashby: Acta Metal., 23, 653 (1990)
- 16) F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara: Nature, 344, 421 (1990)
- 17) E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi, K. Kobayashi and M. Nishijima: Ceram. Bull., 57, 1311 (1992)
- 18) T. Sekino, A. Nakahira, M. Nawa and K. Niihara: Proc. Austceram '92, (edited by M.J. Bannister, CSIRO Pub., Melbourne, 1992), p.745
- 19) 名和正弘, 関野徹, 新原皓一: 粉体および粉末冶金, 39, 1104 (1992)
- 20) 菅沼克昭, 佐々木元, 藤田輝昭, 奥村正利, 中沢昭, 新原皓一: 粉体および粉末冶金, 38, 374 (1991)
- 21) M. Iwata, A. Nakahira, H. Inada and K. Niihara: Proc. 1st Int. Symp. Sci. Eng. Ceram., The Ceram. Soc. Jpn., p.387 (1991)
- 22) M. Nawa, K. Yamazaki, T. Sekino and K. Niihara, Mater. Lett., 20, 1220 (1994)
- 23) K. Niihara and T. Sekino, Mem. Inst. Eci. Ind. res., Osaka University, 52, 57 (1995)
- 24) T. Sekino, T. Nakajima and K. Niihara, Mater. Lett., 29, 165 (1996)