最近の研究

# 三次元連続ナノ構造設計制御による 構造用セラミックスの電気的高次機能化

**関野** 徹\* 楠瀬尚史\*\* 新原晧一\*\*\*

## 1. はじめに

アルミナやジルコニア,窒化ケイ素などに代表される構造 用セラミックスは,優れた力学的,熱的,化学的性質により 切削工具や耐摩耗材料,高温構造材料として様々な分野への 適用が図られているが,その多くは絶縁体である.一方でそ の優れた特性を活かし,半導体やITデバイス製造装置用部 材などへの応用も期待され,一部実用化されているものの, 適用部材によっては静電対策が必要になることから適度な電 気伝導性が望まれる.また,金属材料に比較して硬く脆い性 質のために一般的に難加工性であるが,金属材料のような放 電加工性が付与された場合,精密加工を可能としたり,加工 時間およびコストの低減などが期待される.そのため従来よ り導電性材料との複合化により構造用セラミックスへ電気伝 導性を付与する試みがなされいる.

例えば、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> に TiN を複合した材料<sup>(1)-(8)</sup>や酸化物セラ ミックスに TiN 等を添加した複合材料<sup>(9)(10)</sup>などで複合化プ ロセスの検討,組織制御や力学的,電気的性質の評価が行わ れおり,導電性材料の複合化によりセラミックスへの放電加 工性付与が報告されている.ところが,こうした従来の複合 化手法では,導電性を得るために必要な導電性分散相の体積 分率が 15 vol%<sup>(7)</sup>から数 10 vol%以上<sup>(5)(6)</sup>にもおよび,ま た,硬度<sup>(8)</sup>や破壊強度<sup>(6)</sup>の低下など,元来セラミックスが持 つ優れた力学的性質などが損なわれるといった課題もあった.

ところで、セラミックスヘナノメーターサイズの第2相 分散粒子を複合化したセラミックス基ナノコンポジットで 一方,絶縁体であるセラミックスへ導電性を付与する場合,バルク内に連続的な電荷移動経路を形成させる必要があるが,ナノスケールでこの経路を形成させることができれば,前出のように多量の導電性粒子を複合化させることなく,換言すれば,微量の導電相添加で導電性を付与できるため,構造用セラミックスの優れた力学的,熱的および化学的機能と導電機能を共生させることができると考えた.

そこで著者らは、構造用セラミックスの内部にナノメータ ースケールで導電性連続構造を形成することで導電物質添加 量を極力低減させ、かつセラミックスが本来持つ優れた特性 を損なうことなく導電性を同時に付与した高次機能型の構造

Keywords: nanocomposite, 3D nano-network, electrical conductivity, grain boundary, carbon nanotube (CNT) 2009年8月6日受理

は,ナノ粒子分散による微細組織制御の結果,強度や靭性, 耐クリープ特性などの力学的・熱的特性の大幅な改善が報告 されている(11)-(18). 通常ナノコンポジットでは数10~100 nm 程度のナノ粒子が数~10数 vol%の割合で多結晶組織の 結晶粒内あるいは粒界に分散しており<sup>(14)</sup>,これが母相粒子 の粒成長抑制や亜粒界形成による微細化、局所残留応力場形 成によるき裂進展制御、粒界滑りの抑制効果と優れた耐クリ ープ性などを発揮する.このためこうしたセラミックスの力 学的・熱的機能化のためには通常ナノ粒子は孤立分散するこ ととなる.更にナノ組織制御によりセラミックスへの超塑性 付与(19)や、磁性金属ナノ粒子添加による磁気的性質付与と 力学的特性の同時改善ならびに応力-磁気相互作用に基づく 応力センシング機能付与(20)-(22)など、複数の機能が共存す る(多機能化)と共に、構造-機能相関あるいは複数の機能が 互いに相関することで従来にない新しい機能が発現する高次 機能化も可能である.

<sup>\*</sup> 東北大学准教授; 多元物質科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

<sup>\*\*</sup> 大阪大学助教;産業科学研究所

<sup>\*\*\*</sup> 長岡技術科学大学特任教授

Electrical Multifunctionalization of Structure Ceramics by 3-dimensional Nano-network Design and Control; Tohru Sekino<sup>\*</sup>, Takafumi Kusunose<sup>\*\*</sup>, Koichi Niihara<sup>\*\*\*</sup>(\*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai. <sup>\*\*</sup>The Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR), Osaka University, Ibaraki. <sup>\*\*\*</sup>Extreme Energy–Density Research Institute (EDI), Nagaoka University of Technology, Nagaoka)

用セラミックス設計ならびに創製を目的とした一連の研究を 行った<sup>(23)-(30)</sup>.本稿では、電気的に機能化したセラミック スの設計指針を絶縁体マトリックスへの導電性分散相添加に よるパーコレーション問題に基づいて示す.次いで、このコ ンセプトに基づいてセラミックス中に三次元的な連続構造と して存在する結晶粒界を導電経路として電気的な機能化を図 った材料例として、イオン伝導性窒化ケイ素セラミック ス<sup>(23)-(25)</sup>の構造と電気的・力学的特性について示す.更 に、室温においても高い電気伝導性を持ち、より少量の導電 相添加で電気的機能と力学特性を機能共生させることを指向 し、多層カーボンナノチューブを均一に分散したジルコニア セラミックスを作製しそのナノ組織、力学特性ならびに電気 的特性とパーコレーション状態との相関<sup>(28)-(30)</sup>などに関す る最近の研究例を示す.

# パーコレーションに基づく導電性セラミックス複 合材料の設計

絶縁体と導電体からなる複合構造を持つ材料の導電性はそ の体積分率との関連において一般にパーコレーション理論を 用いて説明できる<sup>(31)-(33)</sup>.式(1)は典型的なパーコレーシ ョン式である.ここで、絶縁体を母相(matrix)として導電性 粒子を分散相(particle)として複合化(comp.)する場合, $\sigma$ お よび $\rho$ を導電率と抵抗率とすると、 $\phi$ は導電相の体積分率を 示し、べき数 t は両相の形態などに依存した定数である.こ こで $\phi_C$ は臨界体積分率(パーコレーションしきい値)と呼ば れるもので、導電率または抵抗率の変化率が最大になる体積 分率を示し,導電性複合材料の特性を示す代表的な指針とな る. 式(1)から明らかなように両式はいずれも  $\phi_{C}$ で導電率 または抵抗率が0に収束することとなり、両式はこの臨界 体積 $\phi_C$ で不連続となる.実際の複合材料においては臨界値 を含めて連続的に特性が変化することから、これらを統一的 に表記できるものとして有効媒質理論を取り入れた General Effective Media Equation (GEM 式)が式(2)として提案さ れている<sup>(33)</sup>.

$$\rho_{\text{comp.}} = \rho_{\text{matrix}} \left( 1 - \left( \frac{\phi}{\phi_C} \right) \right)^t \qquad (\rho_{\text{particle}} \approx 0, \ 0 \le \phi < \phi_C)$$

$$\sigma_{\text{comp.}} = \sigma_{\text{particle}} \left( 1 - \left( \frac{1 - \phi}{1 - \phi_C} \right) \right)^t (\sigma_{\text{matrix}} \approx 0, \ \phi_C < \phi \le 1) \quad (1)$$

$$(1 - \phi) \left( \rho_C^{1/t} - \rho_C^{1/t} \right)^t = \rho_C^{1/t} \left( \rho_C^{1/t} - \rho_C^{1/$$

$$\frac{(1-\varphi)(\rho_{\text{comp.}} - \rho_{\text{matrix}})}{\rho_{\text{comp.}}^{1/t} + A \cdot \rho_{\text{matrix}}^{1/t}} + \frac{\varphi(\rho_{\text{comp.}} - \rho_{\text{particle}})}{\rho_{\text{comp.}}^{1/t} + A \cdot \rho_{\text{particle}}^{1/t}} = 0, A = \frac{(1-\varphi_C)}{\phi_C}$$
(2)

$$\phi_C = \frac{1+n}{1+n+(\Phi/2X_C)(R_{\text{matrix}}/R_{\text{particle}})}$$
(3)

ところで、セラミックスのような多結晶体母相に導電性粒 子を分散した複合材料において、臨界体積分率は式(3)に 示した様に両相の結晶粒径比(*R*<sub>matrix</sub>/*R*<sub>particle</sub>;それぞれ母相 絶縁粒子径,導電性分散粒子径)に依存性することが示され ている<sup>(34)</sup>.ここで、*Φ*は母相粒子表面に接触する導電性分 散相粒子による有効被覆率を、*n*は導電性粒子の分散・凝集 度合いに伴う絶縁性母相粒子との接触に伴う連続性を示す係数であり、分散・凝集状態によりnは0~1程度の値を取る.また、 $X_c$ は母相粒子表面への導電粒子の接触率に関する臨界値であり、0.33から0.42程度の値が実験的に示されている<sup>(34)</sup>.

この式(3)より、母相粒径と分散導電性粒子径比と臨界 体積分率の関係を図1に示す.半径比がほぼ同じ場合  $(R_{\text{matrix}}/R_{\text{particle}}=1)$ ,臨界体積分率  $\phi_C$  は 0.4 ~ 0.6 程度とな る.即ち,絶縁体セラミックスに導電性を付与する場合,数 10%の導電性粒子を添加することが必要なことを示してお り、前述した実験事実(5)(6)を裏付けるものである.一方で、 式(3)より母相粒子に比較して導電性粒子サイズが小さく なった場合、臨界体積分率は劇的に減少し、 $R_{\text{matrix}}/R_{\text{particle}} =$ 20程度では0.03から0.07程度となる. この様子を複合材料の 抵抗率のパーコレーション曲線として図2に示した.この 時,母相粒径が1µm程度とすると導電性粒子サイズは50 nm 程度で良いこととなる.即ち,ナノサイズの導電性粒子 を効果的に複合化した場合、非常に僅かな導電粒子添加で効 果的な電気伝導性の付与が可能となることを示している(図 1模式図). このモデル構造は、新原らにより示された粒界 型のナノ複合構造を示している.

以上の理論的な取扱は導電性分散相が等軸状粒子を仮定し ているが,図1模式図に示した多結晶体の粒界部分に導電 相を導入した構造はまた,異なる材料設計を示唆する.即 ち、多結晶体の結晶粒界部分に導電性相を連続相として導入 した場合、同様にごく僅かな体積分率でバルク中に導電ネッ トワークがされることが期待される. 例えば, 代表的な非酸 化物セラミックスである Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> や AlN は焼結プロセスの必 要性から粒界相が存在する. そこで筆者らのグループでは, こうした粒界相をパーコレーションした導電ネットワークと 捕らえ、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の焼結助剤としてアルカリ金属を含む組成を 用いることで、高温で良好なイオン伝導性を持ち、力学的に も通常のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>と同等の特性を持つイオン伝導性Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結 体(23)-(25)や、酸化バナジウム系粒界組成を持つ電子伝導性 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(26)(27)</sup>の作製に成功した. さらに最近では, AlN 焼結 体の粒界相に稀土類を含む酸炭化物を形成させることで、室 温で高い電気伝導性を持つ AIN セラミックスを創製し,放 電加工性や良好な熱伝導性が共生していることを報告してい Z<sup>(35)(36)</sup>.

他方,導電性分散相粒子が長軸状の形態,即ちアスペクト 比が大きく異方性形態を持つ場合には,複合材料中における 分散構造と連結状態が等軸状粒子の場合と異なることから, 母相との接触性や連続性などが変化することとなるため,式 (3)に示す  $n, X_c, \phi$  などのパラメーターに大きく影響を与 えることとなる.その結果,導電相のサイズ効果に重畳して 更に臨界体積分率を低減させることが可能であると考えられ る.即ち,絶縁性セラミックスに高いアスペクト比と導電性 を持ち,かつ代表サイズがナノメートルレベルにある CNT を分散複合化した場合,ナノ粒子導電相分散複合材料に比較 して更に少量での導電機能化が可能である<sup>(28)-(30)</sup>.



図1 臨界体積分率( $\phi_c$ )と絶縁体母相粒径/導電性分散粒径比( $R_{\text{matrix}}/R_{\text{particle}}$ )の関係(E)および複合体組織の模式図 (右:灰色は絶縁体母相粒子,白色は導電性分散相粒子).グラフ中点線は導電粒子の全てが母相粒子に接触す るなど理想的な分散ネットワークを形成した場合の理論的最小値( $n=0, \phi=1$ および $X_c=0.33$ ),実線は実験 的に得られたパラメーターを用いて計算された実験的最小値( $n=1, \phi=1.27$ および $X_c=0.42$ )を示す<sup>(33)</sup>.



図2 GEM 式を用いて求めた異なる臨界体積分率( $\phi_c$ ) を持つ複合材料の電気抵抗率( $\rho_{composite}$ )の導電性 分散相体積分率( $\phi$ )依存性.  $\rho_{matrix} = 10^9 \Omega cm$ ,  $\rho_{particle} = 10^{-2} \Omega cm$ , t = 1.8,  $\phi_c = 0.40$ および0.062 と仮定して計算. 但し,  $\phi_c$ は式(3)(図1の理論 的最小値の条件)より $R_{matrix}/R_{particle} = 1.0$ および 20に対応する.

# 粒界ガラス相制御によるイオン伝導性 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(23)-(27)</sup>

窒化ケイ素( $Si_3N_4$ )セラミックスは強度, 靭性に優れるため構造用セラミックスとして多方面で実用化されている.  $Si_3N_4$ は難焼結性であるため通常酸化物系焼結助剤を用い, 焼結時に生成する液相を経由した溶解再析出機構により $\beta$ 型 $Si_3N_4$ が生成し柱状結晶が発達した組織となる.この時の

ま て り あ 第48巻 第10号(2009) Materia Japan 液相は組織形成後に粒界ガラス相として残存し,窒化ケイ素 の力学的・熱的特性を左右するが,この粒界相そのものは焼 結体中に三次元的にネットワーク構造を持つことから,この ガラス相にイオン伝導種となる種々のアルカリ金属元素(Li, Na, K)を添加し,イオン伝導性を付与することで導電ネッ トワークとしての機能検証を行うと共に,その構造・力学的 特性・電気的性質の関連について検討した.

## (1) イオン伝導性 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の作製

マトリックスとなる窒化ケイ素の原料粉末として $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (宇部興産:SN-E10)を,焼結助剤としてはアルカリ金属含 有アルミノシリケート相を選定した.助剤原料として $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(大明化学工業,TM-DAR,粒径100 nm),SiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(和光純薬),Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(高純度化学)を用い た.助剤相の化学組成はA<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>=40:30:30 (mol%,A=Li,Na,K)とし,これを10 wt%となるように 窒化ケイ素粉末と共に湿式ボールミル法にて混合した.ま た,比較としてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結に一般的に用いられる2 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>助剤(AY系)を含むものを選定し,同様 に混合粉末を調整した.得られた混合粉末を,温度 1600℃,一軸加圧力50 MPa,N<sub>2</sub>雰囲気中で5分間の条件で パルス通電焼結法(PECS法またはSPS法)(SPSシンテック ス社,SPS-2080型)により焼結体を得た.

#### (2) 焼結体の物理的·力学的性質

作製した焼結体のX線回折分析の結果,母相としていず れも $\alpha$ および $\beta$ 型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が確認された.これは急速加熱短時 間焼結によるPECS(SPS)法特有の結果である<sup>(37)</sup>.また, 低角側には典型的なガラス相のブロードなピークが認められ たが,アルカリを添加した試料ではいずれもこれら助剤相が 結晶化したことを示す回折線は認められなかった.

**表**1に作製した焼結体の密度,  $\alpha/\beta$ 率,相対密度,  $\gamma/\beta$ 率, マッカース硬度,破壊靭性値および破壊強度の測定結果 を示す.Kを添加した焼結体以外では相対密度が98%以上 と十分に緻密化されており,アルカリ金属を含む系でも焼結 助剤として十分に機能することが確認された.一方,K添 加試料の密度は77%と低かった.原料とした各アルカリ金 属炭酸塩の熱重量分析を行うと,Kのみが酸化物生成の後 に520℃以上で重量減少を示しており,この様なK<sub>2</sub>Oの蒸発 が焼結中に生じたために十分な緻密化が進行しなかったと考 えられた. $\beta$ 相の生成率についてはLi,Naでは32%程度生 成したが,Kでは助剤成分の蒸発に伴い液相生成が不十分 であるために低い値を示したと考えられた.焼結体のヤング 率は十分に緻密化した場合, $\alpha/\beta$ 率に依存して変化した.

作製した窒化ケイ素の硬度および弾性率についてはアルカ リ金属を含まない通常の窒化ケイ素とほぼ同等の値を示し た. 一方,破壊強度は,β相の比率が高く緻密化した Li, Na を粒界に導入した試料で一般的な窒化ケイ素を越える高強度 を示し、破壊靭性値についても Li, Na を粒界に導入した試 料でAY系助剤を用いて作製したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>より高い値である 6.5 MPa·m<sup>0.5</sup> 以上を示した. 走 査型 電子 顕微鏡 による 試料 の組織観察の結果,Kを除く各焼結体では柱状に発達したB 相 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粒子が認められると共に、サブミクロンサイズの等 軸状α相粒子も多数認められたが、AY系助剤に比較して Li および Na を含むものではより微細な組織を示した.以上 の結果から PECS 法により作製した Li と Na 添加した窒化 ケイ素は、PECS 法による急速短時間焼結の結果、微細な組 織が得られると共に Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の高靭化に寄与する柱状晶そのも のも十分に生成したことで、一般的な助剤組成を持つAY 系窒化ケイ素と同等あるいはより優れた機械的特性を持つも のと考えられた.

#### (3) イオン伝導性と粒界構造

図3に、十分に緻密化したLi, Na およびK含有窒化ケイ 素と一般的なAY系助剤を用いて焼結した窒化ケイ素につ いて、交流インピーダンス法(1kHz)で1000℃まで大気中測 定した電気伝導度の温度依存性を示す.600℃以下の領域で の電気伝導度はNa>Li>K≫AYの順であり、600℃以上で はLi>Na>K≫AYとなった.本材料でのキャリアを同定 するためにNaを含む試料について直流電気分解実験を 500℃にて一定時間行ったところ、カソード直下にNaの濃 化が確認されたことから、一連のアルカリ金属含有試料の導

表1 作製した窒化ケイ素の物理的,機械的性質.

	<i>α</i> : β 比	相対密度 (TD%)	ヤング率 (GPa)	硬度 (GPa)	破壞靭性 (MPa・m <sup>0.5</sup> )	破壞強度 (MPa)
Li	67:33	98.1	328.9	15.0	6.7	1513
Na	68:32	98.0	324.8	14.3	6.6	1454
Κ	91:9	77.0	276.4	13.7	3.5	631.0
Al-Y	63:37	99.0	321.0	15.2	6.0	1260

電種はこれら導入したアルカリカチオンであり、材料はイオ ン伝導性であることが確認された.通常の $Si_3N_4$ では $300^{\circ}$ 付近まで伝導度は殆ど変化せず、その値も $10^{-9}$  S/cm 台で あり、 $1000^{\circ}$ においても $10^{-7}$  S/cm 程度である.これに比 較してLi および Na 含有 $Si_3N_4$ では $3\sim4$ 桁程度大きく、高 い電気伝導度を示した.

窒化ケイ素に添加したものと同組成の40A<sub>2</sub>O-30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30SiO2ではガラス生成組成からずれているため通常の溶 融・急冷法では均一なガラスが得られなかったため, 1000℃で PECS 法によりバルク体を作製して高温での電気 伝導度測定を行った.この結果、これら単体試料は600℃以 上で試料軟化が生じたため、バルク体としての電気伝導度測 定が困難であった.一方このガラスを導入した窒化ケイ素試 料では、高温まで安定な窒化ケイ素セラミックスの粒界相と してアルカリ含有ガラス相が存在しているため,1000 ℃に おいてもなお十分導電性を発現し、繰り返しの昇降温測定で もその再現性は良好であった.更に,得られた焼結体中にお ける Li+, Na+ および K+ イオンの活性化エネルギーを Arrhenius 式によって求めたところ, それぞれ 0.73 eV, 0.58 eV および 0.68 eV であった. 以上の活性化エネルギーはβ アルミナ中における各アルカリ金属イオンの活性化エネルギ -(それぞれ 0.38 eV, 0.17 eV, 0.22 eV)<sup>(38)-(40)</sup>に比較して高 い値を示したものの,その傾向は一致していた.

透過型電子顕微鏡により作製したLiイオン伝導性Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結体の微細構造を観察した結果を図4(a)に示す. 粒界三 重点にはコントラストの低い粒界相が認められるが,制限視 野電子線回折からも明確なようにブロードなハローのみが認 められ,X線回折と同様に粒界の結晶化は確認されなかっ た.窒化ケイ素粒子および粒界相をEDS分析した結果,粒 界からのみ焼結助剤成分であるAl,OおよびSi元素が検出 されたことから,焼結助剤として添加したAlおよびアルカ リ金属はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子には固溶せずにガラス相として粒界に存 在すると考えられた.また,Li添加Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の二面粒界にお



 図3 アルカリ金属イオン含有助剤を用いて焼結した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> および通常の助剤(AY系)で焼結した Si<sub>3</sub> N<sub>4</sub>の電気伝導率の温度依存性(交流法,1kHz).



図4 Li イオン伝導性 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の組織写真と粒界三重点の電子線回折図および各部(①Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶粒内部, ②三重点近 傍, ③粒界三重点)の EDX による組成分析結果(a), Li 含有 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の二面粒界(b),および多重粒界により形 成される三次元伝導経路の模式図(c).

けるガラス相の厚さは約1nm 程度であり(図4(b)), Na 添 加の場合でも1~2nm 程度であった.

添加したアルカリ金属イオンのサイズはそのイオン半径を 考慮すると概ね0.15(Li<sup>+</sup>)から0.28 nm(K<sup>+</sup>)程度であ る<sup>(41)</sup>.一方で,イオン伝導性Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>における1 nm 程度の厚 さの二次元平面内においては,ガラス構造中でのイオン伝導 経路は二次元方向に空間的制限を受けるのに加え,構造中の 歪みも大きいと考えられることから,実質的なイオン伝導経 路としてこの二面粒界の寄与は小さいと考えられる.以上の ことから,イオン伝導性Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>における主なイオン伝導経路 は,バルク内に三次元的に構成されているナノレベルの粒界 多重点のガラス相ネットワーク(図4(c))によるものと考え られた.

# カーボンナノチューブを用いたジルコニアの電気 的高次機能化<sup>(28)-(30)</sup>

多様な構造用セラミックス材料として利用されている正方 晶ジルコニア焼結体(TZP)は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などのセラミ ックスに比較して焼結体の結晶粒径が数 100 nm 程度と微細 であることが特徴である.こうした材料、即ちR<sub>matrix</sub>が小 さい材料を母相として用いて導電性を付与させる場合、少量 の導電性物質添加を最小限に抑えるためには、小さな導電相 の添加が有効である.そこで、本研究では導電性分散相とし て極めてアスペクト比が大きく、且つ高い電気伝導性を持つ ナノ材料であるカーボンナノチューブ(CNT)を用いた.

カーボンナノチューブは1991年に飯島<sup>(42)</sup>によってその存 在が発見されて以来,その特異な低次元ナノ構造や様々な物 性を持つことから大きな注目を集め,今日ではデバイス応用 など盛んに研究されている.CNTにはそれを構成するグラ フェン1枚から形成される単層(SW)に加え多層ナノチュー ブ(MWCNT)が知られている.一般にSWCNTの場合グラ フェン構造におけるカイラリティーにより半導体的なものや 金属的な伝導を示すことが知られているが,MWCNTの場 合には多くは金属的な高い伝導性を示す.また,CNT は多

ま て り あ 第48巻 第10号(2009) Materia Japan 様な導電性の他に10<sup>3</sup>~10<sup>5</sup>にも及ぶ高アスペクト比,高比表 面積,低密度,高熱伝導率,化学的安定性,数+GPaとい われる高い引っ張り強度,高ヤング率に比較して高いフレキ シビリティーといった特徴を持つことから,各種デバイスへ の応用の他にも補強素材としても高い注目を受けており,セ ラミックの強化素材としても報告されている<sup>(43)(44)</sup>.本研究 では前述の概念に基づいた異方形状ナノ導電性物質として CNT に着目し,比較的入手が容易な MWCNT を使用して ジルコニアセラミックスをナノ複合化することで電気的機能 を共生させる高次機能化を目的とした.

## (1) **CNT** 分散ジルコニアの作製

母相ジルコニアとして3 mol%イットリア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)で正方晶 に安定化したジルコニア(3Y-TZP,東ソー製)を用いた.導 電相としては直径20~30 nmの多層タイプの CNT を選定 した.一般に CNT は凝集性が高く均一分散させることが非 常に難しい.そこで本研究では界面活性剤と超音波分散法の 併用により均一に CNT を分散した複合粉末を調整した.所 定量の CNT をポリカルボン酸系界面活性剤と共にエタノー ル中で超音波分散させたところ,図5(a)に示すように良好 に CNT を分散させることが可能であった.次いで,焼結後 の複合体における CNT 量が0から5.8 vol%(0~2.0 wt%) となるように予備分散液を秤量し,3Y-TZP 粉末を添加し て更に混合した.溶媒を減圧除去,乾燥させたのち,粉末の 凝集を取り除くため乾式ボールミル処理を行うことで CNT が TZP 粉末中に均一に分散した混合粉末を得た(図5(b)).

焼結体の作製は常圧焼結(PLS)法,常圧焼結法+ポスト熱 間静水圧(HIP)処理,およびパルス通電焼結(PECS)法によ り行った.PLS法では,得られた混合粉末を15 MPaで一軸 加圧成型し,次いで200 MPaにて冷間静水圧プレス処理す ることによりディスク状(15 mm $^{\circ} \times 4$  mm<sup>t</sup>)または角柱状(5 mm × 5 mm × 40 mm)成型体を得た.これらをArガス雰囲 気下で1500℃の条件で4時間常圧焼結(PLS)することで試 料を作製した.ポスト HIP 処理は,常圧焼結体を1450 ℃, Ar 雰囲気中ガス圧200 MPaにて2時間行った.一方,



図5 界面活性剤の有無による CNT のエタノール中へ の分散状態の違い(a)とジルコニア粉末への分散 状態(b).

PECS 法では温度1300℃, 一軸加圧力 30 MPa にて Ar 雰囲 気中で5分間の条件で焼結を行った.なお,比較のためカ ーボンナノ粉末(CB, 一次粒径 34 nm)を用い, CNT と同様 のプロセスで TZP/CB 混合粉末(CB 添加量:0~5.1 vol%) を調整したのちに, PECS 法により同条件で TZP/CB 複合 材料を作製した.

得られた焼結体の構成相同定(X線回折),密度測定,3点 曲げ強度試験,透過型(TEM)および走査型電子顕微鏡 (SEM)による微細構造観察を行い,電気抵抗率はVan Der Pauw 法により室温で測定した.

## (2) 複合材料の焼結性,ナノ組織と力学的特性

PLS 法で作製した焼結体の相対密度は CNT 添加量に依存 せず,いずれも95-97%程度であり,完全に緻密化していな かった.これは通常 PLS 法で TZP 焼結体を作製する条件に くらべて焼結時間が短いことに加え,異方形状(繊維状)の CNT が分散したことにより緻密化が阻害されたためと考え られる.しかしながらいずれの試料もポスト HIP 処理を行 うことで相対密度99%以上に緻密化された.一方 PECS 法 で作製した TZP/CB 複合体では相対密度98%程度, CNT 分 散複合材料では99.5%以上となり,いずれも添加した炭素導 電相の添加量に依存せずに緻密な焼結体が得られた.

得られた試料の XRD 回折図形を図 6 に示す. PLS 法では 単相 TZP および 5.8 vol%CNT 添加した試料で, 主相の正 方晶ジルコニア(t-ZrO<sub>2</sub>)に加えて, TZP の力学的性質を低 下させる一因となる単斜晶ジルコニア(m-ZrO<sub>2</sub>)が僅かに生 成した. また, CNT 添加量が増すと  $ZrO_2$  母相との反応で 生成したと考えられる ZrC が僅かに認められた. これらの 相構成はポスト HIP 処理後でも変化なかった. 一方, PECS 法で作製した焼結体では, CNT 添加量の多い試料で 僅かな m-ZrO<sub>2</sub> の生成が認められたものの, CNT および CB 添加何れの複合体でも ZrC 等の反応生成相は認められな かった. これは PECS 法では短時間のうちに焼結反応を終 えたためであると考えられた.

複合材料組織を電子顕微鏡観察した結果,いずれもCNT が酸化物である Y-TZP マトリックス中にその形態を保持したまま分散している様子が明確に認められる(図7).また,



図6 常圧焼結法(a)およびパルス通電焼結法(b)により作成した TZP/CNT ナノ複合材料の構成相(t-および m-ZrO<sub>2</sub> はそれぞれ正方晶および単斜晶ジルコニア).



図7 PECS 法で作製した TZP/CNT ナノ複合材料の 破断面 SEM 写真((a); 1.0 vol%, (b); 3.0 vol%, (c); 5.8 vol%), PLS 法で作製した TZP/3.0 vol%CNT 破断面(d)および TEM 写真(e), およ び PECS 法 TZP/3 vol%CNT の TEM 組織写真 (f).

焼結体中において CNT 同士の接触も認められており(図 7(d),7(f)),こうした構造はバルク内にて三次元的に CNT のナノネットワークが形成されていることを示唆する.更に TEN 観察の結果から,CNT(図中三角印)はジルコニアの結 晶粒界部分のみならず,ジルコニアの結晶粒内にも取り込ま れている(図7(e))ことが確認できる.これは焼結時にジル コニア粒子が粒成長する過程で内部に取り込まれるためと考 えられる.こうしたナノコンポジット構造は粒子分散系では 一般的である<sup>(14)</sup>が,ナノチューブのような形態異方性の大 きな場合でも焼結条件により粒内に取り込まれることが明ら かとなった.こうした CNT の分散状態は HIP 処理後でも 変化が無く,常圧焼結法およびパルス通電焼結法いずれでも 得られることから,焼結方法やその最適化によりカーボンナ ノチューブを酸化物セラミックス内へ良好に散したナノ複合 材料を創製できることが確認された.

作製した TZP/CNT ナノ複合材料の破壊強度を図8に示 す.単相 TZP ではポスト HIP 処理による緻密化効果により 約1.3 GPa の高強度を示したが、これは正方晶ジルコニア セラミックスでは一般な傾向である. CNT を分散した複合 材料の場合、常圧焼結体の強度は400から 600 MPa と CNT 添加により強度低下したが、HIP 処理により低添加量側で 強度の向上が認められ、750 MPa 程度(0.8 vol%)となった. PECS 法により作製した場合は、PLS 法および PLS 法+ HIP 処理で得た複合材料に比較して強度の向上が認められ、 600~900 MPa 程度となったが, CNT 添加量の増加により 強度低下する傾向は同様であった.しかしながら PECS 法 では CNT 添加量が 5.8 vol%でも 600 MPa 程度の強度を維 持しており,この値は材料の工業的な応用には十分適用可能 であるレベルであると考えられた.

複合材料の破壊靭性値を評価した結果,PECS 法で作製した複合材料では、カーボンナノ粒子(CB)を添加したTZP/CB 複合材料で5.16~5.67 MPa·m<sup>0.5</sup>程度と単相TZP(5.57 MPa·m<sup>0.5</sup>)とほぼ同様あるいは若干低下していたのに対し、CNTを複合化した場合、3.0 vol%CNT 添加した試料で6.11 MPa·m<sup>0.5</sup>と単層TZP 材料に比較して高靭化が達成されていることが確認された(図8).これはき裂後方でのCNT 引き抜きや架橋効果(図8)など、線維強化複合材料でしばしば認められるシールディング機構による高靭化機構が寄与したためであると考えられた.

(3) 電気的性質とパーコレーション

PLS 法および PECS 法にて作製した CNT 分散 TZP ナノ 複合材料の電気抵抗率測定結果を CB 分散ナノ複合材料と比 較して図9に示す.単相 TZP の抵抗率は 10<sup>12</sup> Ωcm と典型 的な絶縁体である. CB 添加では 2.5 vol%付近で抵抗率の低 下,即ち導電性の発現が認められた.これに対し, CNT 分 散複合体では焼結方法の違いによって若干の差があるもの の,いずれも1 vol%以下の CNT 添加領域より抵抗率の大



図8 TZP/CNT ナノ複合材料の破壊強度と破壊靭性 の CNT 添加量依存性および CNT によるき裂架 橋の様子(PECS 法, 3.0 vol%CNT 添加試料).



 図 9 TZP/CNT および TZP/CB ナノ複合材料の電気 抵抗率の導電相体積分率依存性(曲線は GEM 式 を用いてカーブフィッティングを行った結果).

幅な低下が認められ、5.8 vol%添加した場合、 $8.5 \times 10^{-2}$  $\Omega \text{cm}$ (PECS法)と、単相 TZPに比較して $13 \sim 14$ 桁にもおよ ぶ抵抗低下、即ち高導電化が達成されることが確認された.

そこで、式(2)に示した GEM 式を用いて最小二乗法によ る非線形回帰分析(カーブフィッティング)によりそれぞれの 導電性発現に必要な臨界体積( $\phi_c$ )を見積もった.その結果, CB分散ナノ複合材料では 2.55 vol%と求められた.CB自 体もナノサイズであるため前述のとおりサイズ効果により少 量の導電相添加により導電性が著しく改善できることを示し ている.これに対して CNT を複合化した場合の $\phi_c$ はより 小さくなり、PLS 法で作製した試料は 0.39 vol%、PECS 法 では 0.73 vol%と求められた.これは、焼結速度の違いでバ ルク内における CNT の再配列および連結性が異なる結果で あると考えられる.いずれにしても、ナノサイズの異方形状 を持つ CNT を用いる場合、通常の導電性複合材料<sup>(5)-(7)</sup>は おろか、等軸状のナノカーボンを導電相として用いた場合に 比較しても約 1/6~1/3 と、極めて少量の添加により導電性 を発現することが可能であった.

これらの結果は、本材料が高導電性と力学的性質を同時に 兼ね備えた高次機能調和型ナノコンポジットであることを示 している.こうした極めて少ない導電相の添加量による電気 的機能化は、図7で見られるようにアスペクト比が極めて 高く、且つ高い電気伝導性を有する大きい特異な低次元ナノ 材料であるカーボンナノチューブが、ジルコニア多結晶体中 において良好に三次元的なナノネットワーク構造を形成して いるために認められるものであり、本研究で適用したナノ複 合材料設計手法の優位性を示している. また, 一般にカーボ ンナノチューブを分散粒子(フィラー)として固体マトリック ス中へ分散させる場合、その凝集を抑制して如何に良好な単 分散性を実現するかが鍵となる.本研究で僅か0.4~0.7 vol%程度で高い伝導性が得られているという事実はCNTs が良好な分散状態にあることを示しており、用いた界面活性 剤の使用と溶媒中での超音波分散法の併用ならびに適切な焼 結プロセスの選定と制御が効果的な作製プロセスであること を示すものと考えられた.

## 5. おわりに

構造用セラミックスの力学的特性を保持あるいは改善しつ つ良好な電気伝導性を付与した高次機能調和型セラミックス 材料の創製を目的として,多結晶セラミックスの構造内に三 次元的なナノネットワークを形成させる材料設計概念をパー コレーション理論に基づいて提案すると共に,これを実際の セラミックス材料へと展開し,非酸化物セラミックスの結晶 粒界相にイオン伝導性を付与した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの結晶 粒界相にイオン伝導性を付与した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス、およ び形状異方性を持つカーボンナノチューブを分散したジルコ ニア基ナノコンポジット材料に関する材料プロセス,構造お よび機能について述べた.こうした三次元的なナノネットワ ーク構造への電気的機能化を行うことで,従来のミクロ複合 材料で必要であった数10%にも及ぶ導電相の添加を数%以 下にすることが可能であり、母相セラミックスが本来有して いる力学的な機能などが保持または改善可能であった.

非酸化物セラミックスの粒界相ネットワークを用いた電気 的機能化については,近年室温で高い電気伝導性と熱伝導性 を併せ持つAlNセラミックスの作製にも成功してい る<sup>(35)(36)</sup>.図10に焼結助剤として $Y_2O_3$ および $Y_2O_3$ と $CeO_2$ を用い,種々の温度で焼結したAlNの電気伝導率を示す. 本材料では $N_2$ 雰囲気中での常圧焼結をおこなっているが, 炉内の還元性ガスの影響により粒界相にY(O, C)または(Y, Ce)(O, C)相が生成し,これが図11に示したバルク内多重粒 界による三次元的に広がった導電経路として機能する結果, 室温で高い伝導性を示したものである.粒界相の構造と助剤 添加量から見積もった導電相の体積分率は2.7 vol%程度あ るいはそれ以下と見積もられている.従来セラミックスへの 放電加工性付与には10数%の導電相添加が必要<sup>(45)(46)</sup>である



図10 異なる添加量のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>助剤を用いて作製したAlNの電気伝導率の焼結温度依存性(N<sub>2</sub> 雰囲気中,12時間焼結)<sup>(35)</sup>.

(a) 1 µm

 図11 焼結助剤を用いずにホットプレス焼結(1850℃, 30 MPa, 1時間, N<sub>2</sub> 雰囲気)した絶縁性 AlN 焼 結体(a)および1 mass%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4 mass%CeO<sub>2</sub> 助 剤を用いて焼結(1600℃, 12時間, N<sub>2</sub> 雰囲気)し た導線性 AlN 焼結体の暗視野電子顕微鏡像<sup>(35)</sup>.

が、本導電性 AlN では粒界相のみを効果的に導電ネットワークとして用いた結果、放電加工性を持つと共に、AlN セラミックス本来持つ高熱伝導性も維持(180 W/mK 以上)していることが示されている<sup>(35)(36)</sup>.

一方、力学的に優れた特性を持つジルコニアセラミックス に低次元異方性を持つ多層 CNT を分散することで、高靭性 と電気伝導性を併せ持つ TZP/CNT ナノコンポジットが作 製できることは既に述べたが、本複合材料についても高い導 電性付与の結果、ワイヤ放電加工による複雑形状の加工が可 能であった.但し、CNT 分散 TZP ナノ複合材料では、単 相 TZP セラミックスに比較して強度の低下が認められた. そこで、CNT に加えてナノ粒子の同時分散を行ったところ、 3 vol%CNT と 5 vol%SiC を同時に分散ナノ複合化した TZP 基マルチフェーズナノ複合材料で,破壊強度946 MPa, 抵抗率 1.6×10<sup>-1</sup> Ωcm が得られており, SiC ナノ粒 子の分散により力学的特性の向上が可能であるばかりか、導 電性も同時に向上した.このマルチフェーズナノ複合材料で は、分散した SiC を連結するように CNT が分散した構造も 認められた(図12). この様に異なる形態のナノ材料を共存さ せることで、たとえば刺激などの検出部位や能動的な機能発 現部位としてナノ粒子を用い, CNT などによるナノネット ワークを情報伝達経路としてバルク中に形成させた構造機能 設計が可能ではと考えられる.

以上,本稿ではバルク内のパーコレーション構造設計の手 法に基づき,低次元ナノ構造ネットワークを多様な形態で形 成させることで,セラミックスへ電気的な機能を付与させた 例を示した.これら一連の材料の作製方法を更に最適化し, ナノコンポジットおよび界面構造ならびに各種特性のファイ ンチューニングを行うことで,様々な用途展開が可能な高次 機能型ナノコンポジットの創製が可能であると期待される.

本研究は日本学術振興会(基盤研究),科学技術振興機構 (シーズ発掘試験研究),新エネルギー・産業技術総合開発機 構(産業技術研究助成事業)および東北大学多元物質科学研究 所新産業創造物質基盤技術研究センタープロジェクトにより 実施されたものであり,ここに記して感謝致します.





図12 PECS 法で作製した TZP/3 vol% CNT/5 vol%
 SiC マルチフェーズナノ複合材料の組織(a)と、
 その構造モデル図(b).

## 文 献

- (1) C. Martin, P. Mathieu and B. Cales: Mat. Sci. & Eng., A109 (1989), 351–356.
- (2) M. Herrmann, B. Balzer, Chr. Schubert and W. Hermel: J. Eur. Ceram. Soc., **12**(1993), 287–296.
- (3) Y. G. Gogotisi: J. Mater. Sci., 29(1994), 2541–2556.
- (4) S. N. Sinha: Ceram Eng. Sci. Proc., 16(1995), 489–496.
- (5) S. Boskovic, F. Sigulinski and L. Zivkovic: J. Mater. Synth. Process., 7(1999), 119–126.
- (6) B. T. Lee, Y. J. Yoon and K. H. Lee: Mater. Lett., **47**(2001), 71–76.
- (7) L. Gao, J. Lia, T. Kusunose and K. Niihara: J. Eur. Ceram. Soc., 24(2004), 381–386.
- (8) A. Bellosi, S. Guicciardi and A. Tampieri: J. Eur. Ceram. Soc., **9**(1992), 83–93.
- (9) A. Pitman and J. Huddleston: British Ceramic Transactions, **99** (2000), 77–84.
- (10) M. Nakamura, K. Kanayama and Y. Hirai: Mater. Manufact. Proces., 4(1989), 425–437.
- (11) A. Nakahira, K. Niihara, J. Ohkijima and T. Hirai: J. Japan Soc. Powd. & Powd. Metall., 36(1989), 39–242.
- (12) K. Niihara, K. Izaki and A. Nakahira: J. Japan Soc. Powd. & Powd. Metall., **37**(1990), 352–356.
- (13) K. Niihara, K. Suganuma, A. Nakahira and K. Izaki: J. Mater. Sci. Lett., 9(1990), 598–599.
- (14) K. Niihara: J. Ceram. Soc. Jpn., 99(1991), 974–982.
- (15) T. Ohji, T. Kusunose and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998), 2713–2716.
- (16) T. Ohji, Y.-K. Jeong, Y.-H. Choa and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., 81(1998), 1453–1460.
- (17) M. Sternitzke: Journal of the European Ceramic Society, 17 (1997), 1061–1082.
- (18) P. Greil: Adv. Mater.,  ${\bf 14}(2002),\,709\text{--}716.$
- (19) F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara: Nature, 344 (1990), 421–423.
- (20) T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc. 80(1997), 1139–1148.
- (21) 関野 徹, 左 容昊, 中平 敦, 新原晧一:まてりあ, 38 (1999), 425-428.
- (22) H. Kondo, T. Sekino, Y.-H. Choa, T. Kusunose, T. Nakayama, M. Wada, T. Adachi and K. Niihara: J. Nanosc. and Nanotech., 2(2002), 485–490.
- (23) H. Kawaoka, Y.-H. Kim, T. Sekino, Y.-H. Choa, T. Kusunose, T. Nakayama and K. Niihara: Journal of Ceramic Processing Research, 2(2001)1–3.
- (24) H. Kawaoka, T. Sekino, T. Kusunose and K. Niihara: J. Mater. Res., 18(2003), 2752–2755.
- (25) Y.-H. Kim, T. Sekino, T. Kusunose, T. Nakayama, K. Niihara and H. Kawaoka: Ceramic Transactions, 165 (2005), 31–38.
- (26) Y.-H. Kim, T. Sekino, H. Kawaoka, R.-J. Sung, T. Kusunose, T. Nakayama and K. Niihara: Key Engineering Materials, 317-318 (2006), 645-648.

- (27) Y.-H. Kim, T. Sekino, H. Kawaoka, T. Kusunose, T. Nakayama and K. Niihara: Materials Science Forum, 486–487 (2005), 501–505.
- (28) 関野 徹, 楠瀬尚史, 新原晧一, 工業材料: 53(2005), 42-45.
- (29) T. Ukai, T. Sekino, A. Hirvonen, N. Tanaka, T. Kusunose, T. Nakayama and K. Niihara: Key Eng. Mater., 317–318(2006), 661–664.
- (30) T. Sekino, T. Ukai, S. H. Kim, T. Kusunose and K. Niihara: Advances in Science and Technology, 405 (2006), 1469–1474.
- (31) S. McLachlan: J. Phys. C: Sohd State Phys., C18(1985), 1891– 1897.
- (32) D. S. McLachlan: Solid State Commun., 60(1986), 821-825.
- (33) D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz and R. E. Newnham: J. Am.
- Ceram. Soc., **73**(1990), 2187–2203. (34) R. P. Kusy: J. Appl. Phys., **48**(1977), 5301–5305.
- (35) T. Kusunose, T. Sekino and K. Niihara: Acta Materialia, 55 (2007), 6170–6175.
- (36) T. Kusunose and T. Sekino: Key Engineering Materials, 403 (2009), 45–48.
- (37) H. Kawaoka, T. Adachi, T. Sekino, Y.-H. Choa, Lian Gao and K. Niihara: J. Mater. Res., 16 (2001), 2264–2270.
- (38) J. L. Briant and G. C. Farrington: J. Electochem. Soc., 128 (1981), 1830–1834.
- (39) Krystyna W. Semkow and A. F. Sammells: J. Electochem. Soc., 135(1988), 244–247
- (40) J. L. Briant and G. C. Farrington: J. Solid State Chem., 33 (1980), 385–390.
- (41) R. D. Shannon: Acta Cryst., A32(1976), 751–767.
- (42) S. Iijima: Nature, **354**(1991), 56–58.
- (43) R. Z. Ma, J. Wu, B. Q. Wei, J. Liang and D. H. Wu: J. Mater. Sci., 33(1998), 5243–5246.
- (44) G.-D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan and A. K. Mukherjee: Nat. Mater., 2(2003), 38-42.
- (45) S. Kawano, J. Takahashi and S. Shimada: J. Eur. Ceram. Soc., 24(2004), 309–312.
- (46) C. Liu: Mater Sci Eng A, 363 (2003), 221-227.

#### ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ 関野 徹

- 1990年 東北大学大学院工学研究科博士前期課程修了
- 1990年 大阪大学産業科学研究所助手
- 1999年 同上助教授
- 2007年11月-現職

専門分野:ナノ材料科学,セラミックス材料工学,複合材料科学

ナノ構造制御による多様な高次機能材料の創製とその構造・機構解明を中心 とした研究に従事.

#### \*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*



関野 徹



楠瀬尚史

新原晧一

1117491可久