

界面関連現象から見たセラミックス

河 本 邦 仁

東京大学工学部工業化学科 〒113 文京区本郷 7-3-1

(1989年9月4日 受理)

Interface-Associated Aspects in Ceramic Materials

Kunihito KOUMOTO

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received September 4, 1989)

セラミックスの界面が関与する問題として、粒界と素機能概念、ヘテロ界面における多相系相互作用、複合材料化と界面の問題、接合と傾斜機能化などを取り上げ、現状の問題点や将来展望を解説した。

1. はじめに

セラミック材料の科学および技術開発には、この10年間目を見張るものがあった。夢の新素材としてのセラミックスに寄せられた熱い期待は、徐々にしかも着実に実現されてきた。セラミックエンジン、バイオセラミックス、セラミックセンサー、圧電セラミックス、セラミックフィルター、等々マスコミを販賣したものだけをとりても枚挙にいとまがない。あのセラミック超伝導体の世界的なブームの嵐が吹き荒れたのもついこのあいだの事で、いまだに余韻醒めやらぬ状況である。表1に、この10年間に日本セラミックス協会等で話題となったセラミックスの成分物質、新しい合成・作製法、形態、応用材料などを、思い付くままに拾って掲載した。

一見華やかに見えるセラミックスの世界であるが、それを支えているのはこの分野で仕事に携わる多くの人たちである。また、実用材料としての宣伝効果は大変大きい。実はその底流にある基礎学問が Ceramic Science として次第に体系化され、材料科学・工学の中で重要な位置を占めてきた面も見逃してはならない。

ここでは、セラミックスの界面が関与する問題として、粒界、ヘテロ界面、複合材料、接合等を取り上げ、それらの現状と問題点や将来展望について筆者の考えているところをご紹介させて頂く。

2. 粒 界

セラミックスはふつう多結晶体であり、粒界が存在することにひとつの大きな特徴がある。この粒界は、電流輸送の障壁になりやすい、粒子より機械強度が低い、光を散乱する、熱伝導を妨げる、腐食されやすい、不純物が偏析しやすい、など様々に粒子と性質を異にする。そのため、粒界の存在が不都合な場合もあるし、また粒界があるがために単結晶にはない機能を引き出すこともできる。多くの場合、粒界がセラミックスの性質を左右しているのである。とは言うものの、一体我々はどれくらい粒界のことを理解しているだろうか。

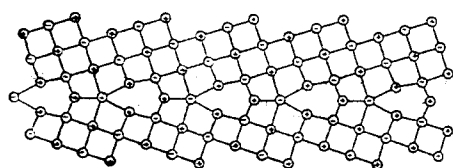
原子配列構造について見てみよう。粒界では、隣合う2つの結晶粒子中の原子配列の規則性が途切れるため、粒内と異なる構造ができあがる。MgO, NiO などの岩塩型構造を持つ酸化物の twist 粒界や tilt 粒界における原子配列構造は理論的に計算できるようになった。このようなイオン結晶では、想像される粒界構造と計算構造とは若干異なっている(図1)¹⁾。基本的にはどんな物質でも、原子間ポテンシャルが決められれば粒界構造を計算することは原理的に可能である。また、高分解能電子顕微鏡技術の進歩により、比較的手軽に原子配列構造を見ることができるようになってきた。

粒界の組成に関してはどうであろうか。各種表面分析手段の発達により、かなり正確に局所および微量分析で

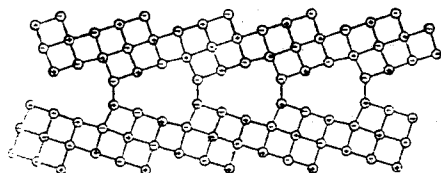
表 1 最近 10 年間に開発の進んだセラミックスの技術, 応用例。

物 質 群	合成・作製技術	形 態	材 料 応 用
酸化物, 塩 Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, アパ タイト, TCP, ムライト, ナシコン ペロブスカイト関連酸化物 Y-Ba-Cu-O , BaTiO_3 , PZT , PLZT , LiNbO_3 , $(\text{La, Sr})\text{MnO}_3$, SrCeO_3	合 成 ・各種 CVD (熱, 光, プラズマ) CVI ・各種 PVD (スパッター, 蒸 着, イオンプレーティング グ etc.) ・イオン注入法 (表面改質等) ・自己燃焼反応法 ・ゾル-ゲル法 ・ブリカーサー法 成形・焼結 ・テープ成形 ・射出成形 ・スクリーン印刷 ・CIP ・HIP ・超高压加圧法 ・プラズマ焼結法 ・爆発衝撃法 ・各種接合法	超微粒子 単分散微粒子 バルーン 複合微粒子 薄 膜 厚 膜 織 維 ウィスカー アモルファス 多 孔 体 緻密焼結体 単 結 晶 粒子配向体 粒子分散複合体 繊維強化複合体 ナノコンポジット 傾斜組成体	IC 基板用材料 マイクロ波誘電体 圧電体・焦電体 非線形光学材料 化学認識 (センサー) 材料 高 T_c 超伝導体 電磁波吸収体 熱電変換材料 固体電解質燃料電池 遠赤外線放射材料 透光性材料 低熱膨張材料 超硬材料 高靱性材料 セラミックコーティング 医用生体材料 高温耐食性材料
炭 化 物 SiC , WC , TiC , B_4C , ZrC , NbC			
窒 化 物 AlN , Si_3N_4 , TiN BN , ZrN			
ホウ化物 TiB_2 , ZrB_2 , LaB_6			
そ の 他 ダイヤモンド, サイアロン			

きるようになった。ただし、もう少し突っ込んで要求されるのは、局所における構造と組成の同時決定であるが、これが出来るようになるのはもう少し先になろう。したがって、今のところはだざっばな粒界組成ならば分かるという段階と見てよいだろう。



(a)



(b)

図 1 NiO の (310) 双晶粒界の構造¹⁾。(a)は Kingery らの有名な教科書 “Introduction to Ceramics” に出ている空想構造, (b)は Duffy と Tasker が計算によって求めた構造。

ZnO バリスタや PTC (positive temperature coefficient of resistivity) 素子などの導電性機能素子や IC 用基板として用いられる SiC などは、粒界に形成されるエネルギー障壁を利用した材料である。この粒界障壁の正体については、これまで多くの研究者によって追求されてきたが、粒界の組成と構造を明らかにする (少なくともいままある手段を駆使して分かるところまで) という努力にもかかわらず、あまり良く分かっていない。逆に言う、粒界の組成・構造と電子構造やキャリアの移動形態等との関係が理論的に不明であるが故に、これ以上深く追求しても問題は解消されないという認識が広まってきた感がある。むしろ、粒界障壁の存在を受け入れ (いわばブラックボックス的に)、この障壁の高さや幅、障壁を横切るキャリアの移動度、界面単位密度などを素機能と捉えて、素機能の計測・評価・制御を目指して行くほうが実り多いと考えられるようになってきた (図 2)²⁾。素機能の直接計測法の開発は各方面へ大きなインパクトを与えるとともに、その評価や制御法の確立は素機能の組み合わせによる新しい機能材料の開発を促すであろう。

3. ヘテロ界面

異種物質間で作る界面、即ちヘテロ界面では、粒界に代表されるホモ界面とは異なる現象が起こる。新機能発

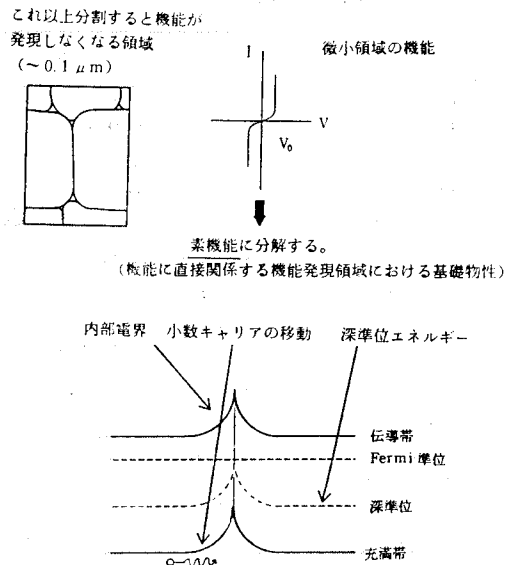


図2 素機能の概念²⁾。ZnO バリスタの粒界領域を例に説明されている。

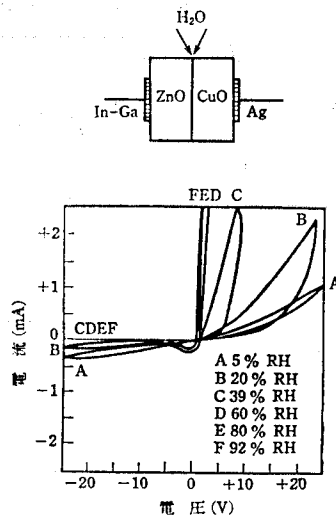


図3 CuO/ZnO 系ヘテロ接触の電流-電圧特性に対する相対湿度 (RH) の影響⁴⁾。

現の場をこのヘテロ界面、特に気体や液体分子が入り出すことの出来るいわゆる開界面に求める研究が、やはりこの10年間で活発になってきている。

異種物質間、とりわけ p-n、酸-塩基、など相反する性質を持つ物質間で作るヘテロ開界面に電圧を印加しておくと、気体や液体が入り込んで化学的な相互作用をするため、界面を通過する電気が影響を受ける。このことを利用して、たとえば湿度やガスのセンシング、溶媒中の分子の識別等が提案されている³⁾。

CuO/ZnO 系のセラミックヘテロ界面を例に取ってみよう。CuO (n 形) と ZnO (p 形) の焼結体を機械的に圧着すると、その電流 (I) - 電圧 (V) 特性は乾燥空气中で若干の非直線性を示す (図3)⁴⁾。周囲の相対湿度を増加させると、順バイアス方向での電流増加が顕著になるため、整流性が向上する。これは、CuO 表面で水が酸分解されて生じたプロトンが吸着水分子層内を伝導し、ZnO 表面で還元されることにより、CuO 内の正孔が ZnO 内の電子に変換されて電流が流れるというモデルで説明されている (図4)。

ヘテロ界面に直流バイアスを印加し、150°C 以上で CO, H₂, C₃H₈ などの可燃性ガスを作用させると、電流が増加するのでガスセンサーとしての能力も持っている。この系の特徴は、CO を選択的に検出できることである。従来の可燃性ガスセンサーは半導体表面での燃焼に伴う吸着酸素の減少を抵抗減少として検出していたため、ガスの選択性、特に CO と H₂ の選択性に劣るとい

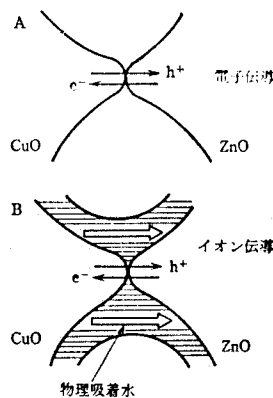


図4 CuO/ZnO 系ヘテロ接触の感湿特性発現のモデル⁴⁾。A: 乾燥状態, B: 湿润状態。

う欠点を持っていた。CuO/ZnO 系は、無酸素状態でも CO を選択的に検出できる。メカニズムの詳細は分かっていないが、電流の増加には界面容量の増加が必ず伴うこと、容量成分の緩和時間がミリ秒のオーダーであることから、界面に化学吸着したガス分子を介する電流輸送の寄与が大きいと考えられている。

CuO/ZnO 系では、印加する直流バイアスの大きさによってガス選択性が変化すること、また、界面に有機溶媒を入れてやると、その種類によって I-V 曲線の形 (パターン) が変化すること等も確認されている。

以上の例にみるように、ヘテロ界面の持つ特殊な機能は、つまるところ多相系の相互作用から生み出されていると見ることができる。これらの詳細は、前章で触れた

素機能との関連で追求することにより徐々に解明されるであろうが、重要な点は界面を介した多相系相互作用がセラミックスの新たな機能発現に積極的に利用され始めたことである。

4. 高 靱 化

構造材料としてのセラミックスに関するここ10年の研究の流れを見ると、一つの大きな目標は“セラミックスの脆さを克服する”ことであった。セラミックスは基本的に脆性材料であるから、潜在的に高い強度を持っているものの、その破壊の仕方はカストロフィックなものである。したがって、ある時突然壊れてしまう、寿命の予測が簡単でない、等の理由で信頼性に欠けると言われる。そこで、金属のように、壊れかけても延びたり曲がったり、いわゆる塑性変形して最終破断に至るまでに粘り強く抵抗するという、高い靱性をセラミックスにも付与できないだろうかというのがセラミストにとって緊急の課題となっている。

オーストラリアの Garvie らが1975年に Nature 誌に発表した“Ceramic Steel?”と題する論文が⁶⁾、セラミックスの高靱化の夢を与える一つの契機となったことは確かである。これは、部分安定化ジルコニアが適当な熱処理によって強靱な材料になることを示した最初の論文で、それまではジルコニアといえば酸素センサーや固体電解質に用いられる安定化ジルコニアを指していたのが、構造材料にもなり得るということでそのインパクトは非常に大きかった。その後、世界中でジルコニアに関する研究・開発が繰り広げられ、包丁やハサミに代表される製品として、また自動車用エンジン部品等として実用化されて行った。こうした研究開発の中で、高靱化のメカニズムが真剣に考えられたことは、その後の構造材料の開発にとって極めて重要であった。

ジルコニアの高靱化は、亀裂先端部に集中した応力によって正方晶から単斜晶への転移が誘起され、それに伴う体積増加によってマイクロクラックが発生し、見かけ上破壊靱性が増加することに基づくと言われる。このような高靱化を応力誘起相転移強化と呼んでいるが、今のところジルコニアに特有のもので、他の有用なセラミックスにおいて同様な現象が報告された確かな例はない。そのため、セラミックスをマトリックスとし、正方晶ジルコニア粒子を分散させた複合系で高靱化を図る試みが数多く行われてきた。これによって、ある程度靱性の高いセラミックス複合材料も開発されるようになった。ただし、ジルコニアを使う限り、この高靱化機構を高温で利用することはできず、高温強度材料には他の機構による高靱性・高強度化が要求されているのが現状である。

5. 複 合 化

線形破壊力学によれば、材料の破壊強度 σ_I 、破壊靱性 K_{Ic} 、欠陥サイズ c 、の間には次の関係がある。

$$\sigma_I = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{c}}$$

Y は形状係数である。この式に基づけば、破壊強度を上げるには欠陥サイズを小さくし、破壊靱性を大きくすれば良い。欠陥の制御は材料の製造プロセスの制御により相当できるようになってきたが、それでもミクロンオーダーあるいはそれ以下のサイズに制御することはかなり難しい。 K_{Ic} が $5 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ 程度の低い値である限り、予期せぬ欠陥の存在によって思わぬ事故につながる危険がつきまとう。むしろ、破壊強度は多少犠牲にしても K_{Ic} の向上を図って行く方が (K_{Ic} を大きくする策を講ずると、たいてい欠陥サイズ c を大きくしてしまう)、応力集中に対しても強くなり、信頼性も上がる。

単一物質、ほぼ単一相から成るいわゆるモノリシックセラミックスでは、 K_{Ic} を飛躍的に向上させることは困難なようで、ここ数年頭打ちの状況にある。むしろ積極的に複合材料化して、 K_{Ic} の向上を図るのが最近の行き方の方である。CMC (Ceramic Matrix Composite) と呼ばれる複合材料がそれで、粒子分散強化、ウィスカー強化、繊維強化など、種々の方法が試されている。これらはミクロンオーダーで複合化した材料であることからミクロ複合材料と呼ばれるが、最近ではナノオーダーで複合化したナノ複合材料も提案されており (図5)⁶⁾、新しい複合化技術の要求も高まっている。

複合化による高靱化の機構は、(1)亀裂先端と分散相の相互作用によるものと、(2)亀裂先端近傍における構造変化によるもの、の2つに分類されよう⁶⁾。(1)には、亀裂のピン止め (pinning)、湾曲 (bowing)、偏向 (deflection) などが、また(2)には微視割れ (microcrack

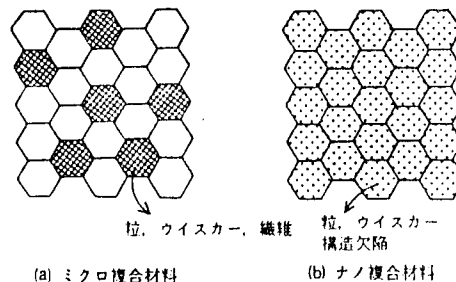


図5 セラミックス基複合材料 (CMC) の模式図⁶⁾。
図の白い部分がセラミックスのマトリックス、黒い部分がウィスカー、繊維などを表す。

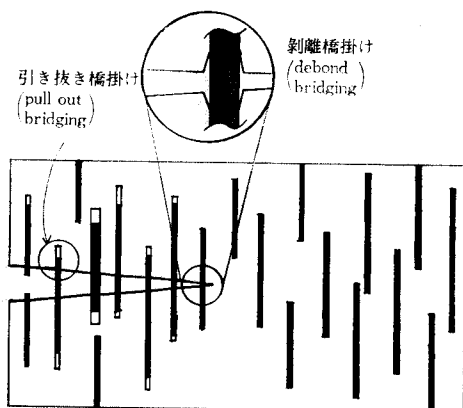


図6 繊維強化セラミックスにおける高靱化の2つの機構。

ing), 相転移, 繊維やウィスカーによる橋掛け (bridging, 図6) などがある。なかでも, 繊維強化による方法が最も有望で, K_{Ic} を $20\text{--}30 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ 程度まで高めるにはこの方法が最も有効であるといわれている⁷⁾。

このような複合材料にとって, 分散相とマトリックスのぬれ性や密着性, これらの界面と亀裂との相互作用など, 界面科学の問題が今後ますます重要になるであろう。

6. 接 合

材料は普通, 単独に裸のままで使用されることはほとんどない。電子材料ならば, いろいろな電極を付けたり, 絶縁皮膜をコートしたりして用いる。構造材料ならば, 他の部材とつなぎ合わせたり, くっつけたりして用いる。そういう意味で, セラミックス-セラミックス, セラミックス-金属, 等の異材接合の問題は大変重要である。

異材間の接合方法には, 接着剤法, ろう付け法, 固相接合法, 溶融接合法, ソルダー法等が知られており, それぞれにまた独自のアイデアを盛り込んだ種々の方法がある。新しい接合法も次々に開発されており, ひとつの大きな技術分野を形成している。

異材間の接合で最も問題になるのは, その接合強度であろう。折角つなぎ合わせても, 簡単にはがれたり, はずれたり, 折れたりしては困る。では, 接合強度は何によって決まるのであろうか? この問題は大変難しいが, おそらく接合界面における化学結合を基本にし, 結晶方位や微細組織, 不純物の偏析や第2相の介在など, 多くの因子が複雑に関与して決定されるのであろう。界面の破壊現象自体が複雑な様相を呈する場合が多く, 亀

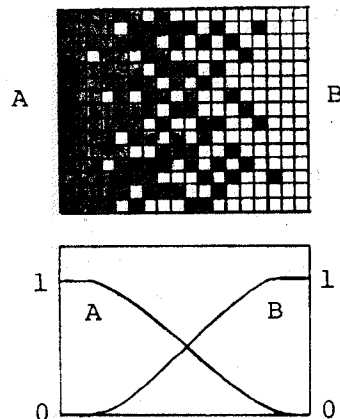


図7 傾斜機能材料の組織と組成変化の模式図。

裂がどの部分を進展するかという問題ひとつ取ってみても簡単には答えられない。界面の破壊はその形成過程とはいわば逆の関係にあるので, 接合強度は接合形成過程と密接な関係にあると考えられる。この辺りの問題は, 今後地道な研究によって明らかにされて行くであろう⁸⁾。

異材接合のもう一つの大きな問題は, 温度勾配のある環境の下で使用される場合, 熱膨張係数のミスマッチによって生ずる熱応力で破壊に至る危険性を持っていることである。この問題を克服するために, 傾斜機能化の概念が提案され, その有効性が検討されている。これは, 2つの材料の接合を不連続な界面を介して行うのではなく, 組成を連続的に変化させて界面をぼかしてしまったような一種の複合材料である (図7)。CVD 法によってコーティング膜の組成を連続的に変化させたり, 自己燃焼反応法を利用してバルク状で作られたりしている。こうすることにより, 温度勾配下でほとんど熱応力を生じない材料を作製することが可能である⁹⁾。

傾斜機能材料 (functionally gradient materials) は, 熱膨張係数, 熱伝導率, 屈折率, 導電率, 誘電率, などの物性の連続変化 (傾斜) を組成の連続変化によって実現する材料の一般名称といえる。不連続界面の持つ様々な問題を解消してくれるという意味で, 今後この種の材料の有用性が高まって行くと考えられる。

7. おわりに

材料界面の特異な機能を積極的に利用しようとする材料屋の立場からすると, 界面の組成, 原子配列構造, 電子構造, 応力状態等のいわゆる静的状態を知ることはもちろん重要であるが, 電子の移動, イオンや分子の拡散, フォノンの伝播, フォトンの散乱, クラックの進展

等を含む広い意味での物質輸送現象，すなわち界面の動的状態を知りたいとより強く思う。これまでの表面科学はどちらかというと“静”に重点がおかれていたように思うが，材料屋からすると今後はもう少し“動”をも対象とする科学になって欲しい。それがおそらく，より役に立つ表面科学になるためのひとつの行き方だろうと考えている。

文 献

- 1) D. M. Duffy and P. W. Tasker: *Philos. Mag. A* **50**, 143 (1984).
- 2) 田中順三: 微小領域材料機能研究会報告書 (材料科学技術進行財団, 1988) p. 145.
- 3) 柳田博明: *化学と工業* **39**, 831 (1986).
- 4) 中村吉伸, 池尻昌久, 宮山 勝, 河本邦仁, 柳田博明: *日本化学会誌* **1985**, 1154 (1985).
- 5) R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe: *Nature (London)* **258**, 703 (1975).
- 6) 新原皓一, 中平 敦, 菅沼克昭: *ニューセラミックス* **5**, 1 (1989).
- 7) K-T. Faber and A. G. Evans: *Acta Metall.* **31**, 565 (1983).
- 8) 須賀唯知: 文部省重点領域研究「無機系先端材料強度の向上と評価」第1回全体会議要旨集 (東京, 1989) p. 87.
- 9) 佐多延博: *機能材料* **2**, 47 (1988).