

| | | | |
|------|------------|-------|-------|
| 整理番号 | 2023-J-091 | 報告者氏名 | 大川 采久 |
|------|------------|-------|-------|

研究課題名

有機物を炭素源とする高純度 MAX 相の新規合成プロセス確立

<代表研究者> 機関名：東北大学多元物質科学研究所 職名：助教 氏名：大川 采久

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、高温構造材料として期待される MAX 相セラミックスの新規合成プロセス開発を目的とし、従来の固相反応法の課題克服を目指して液相法による合成を検討した。MAX 相は、セラミックスの高強度、高硬度、高化学安定性と、金属の可塑性、強靱性を兼ね備えた材料として注目されており、特に高温環境下での酸化において自己修復機能を有することから、原子炉や航空宇宙分野での応用が期待されている。

固相反応法による Ti 系 MAX 相の合成では、 Ti_3AlC_2 を目標としたが、単一相の形成には至らず、中間相である Ti_2AlC や未反応 TiC が残留する結果となった。これは、固相反応における拡散律速の影響を強く示唆している。また、Zr-Al-C 系においても、目的とする MAX 相 (Zr_2AlC 、 Zr_3AlC_2) は得られなかったものの、炭素源としてグラファイトと非晶質炭素を使い分けることで、生成相 ($Zr_2Al_3C_4$ 、 $Zr_3Al_3C_5$) の制御が可能であることを見出した。この知見は、炭素源の選択による反応プロセス制御の可能性を示す成果である。

ゾルゲル法による検討では、原料の均一混合による反応性向上を試みた。Ti-Al/Si-C 系においては、アニール条件の最適化により、金属酸化物の段階的な還元を実現した。特に、クエン酸を還元剤として用いた場合に、より高い還元効果が得られることを見出した。Zr-Al-C 系では、主相として酸化物が生成したものの、エチレングリコールやクエン酸が効果的な炭素源として機能し、ZrC の生成に成功した。この結果は、有機物を用いた新規な炭化物合成プロセスの可能性を実証する重要な成果である。今後は、前駆体構造の精密制御により、さらなる還元効率の向上が期待できる。

新たな合成プロセスの開発として、水熱合成法による前駆体作製も検討した。オキシ硝酸ジルコニウムとデンブンをういた水熱合成により前駆体を作製し、後続のアニール処理によって ZrC 相を得ることができた。また、Si 系での予備的検討においても、TEOS とクエン酸を用いた SiC 相の合成に成功している。これらの成果は、有機物を炭素源とする新規合成プロセスの有効性を示すとともに、三元系炭化物合成における重要な基礎データとなる。

今後は、本研究で得られた有機物を用いた還元プロセス制御を活用し、炭化物の合成条件を最適化して MAX 相合成への展開を目指す。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

該当なし。次年度の学会にて口頭発表を予定している。

＜研究の目的、経過、結果、考察＞

【目的】

セラミックスは高融点、軽量性、耐熱性といった優れた特性を有し、次世代の構造材料として期待されている。しかしながら、その脆性という致命的な欠点が、高信頼性が求められる原子炉や航空宇宙分野での実用化における大きな課題となっている。

本研究では、セラミックスの中でも MAX 相 ($M_{n+1}AX_n$, $n=1\sim 4$, M: 遷移金属, A: IIIA, IVA, VA, VIA 属元素, X: C/N) に着目した。MAX 相は、セラミックスの高強度、高硬度、高化学安定性と、金属の可塑性、強靱性を兼ね備えた材料として注目されている。特に、高温環境下での酸化において、生成した酸化層が亀裂を修復する自己修復機能を有することが報告されており、構造材料としての信頼性向上が期待される。しかしながら、従来の高温固相反応法では、純度、エネルギー効率、形態制御などに課題があり、特に第二相の残留により単相焼結体を得ることが困難であった。これは相図からも明らかのように、MAX 相が組成比に極めて敏感であり、非化学量論的な三元系化合物や二元系炭化物、さらにはグラファイトなどの相が優先的に生成するためである。これら不純物の存在は、MAX 相の酸化挙動に関する統一的理解を妨げ、自己修復機能の精緻な解析を困難にしており、実用化における大きな障壁となっている。

これらの課題に対し、本研究では液相反応法、特にゾルゲル法による新規合成プロセスの確立を目指した。液相反応法は、固相反応法とは異なり、M-A-X の化学量論比と温度だけでなく、溶媒を含む多くの合成パラメータを調整可能である。さらに、原子・分子レベルでの均一混合が可能であり、拡散経路の短縮による反応温度の低減や、高純度相の合成が期待できる。例えば、ゾルゲル法では有機物を炭素源として使用可能であり、金属硝酸塩と有機酸の水溶液からの MAX 相合成という新しい合成経路の開拓が可能となる。本研究ではこれらの利点を活かし、高純度 MAX 相の新規合成プロセスの確立を目指した。

本研究では、MAX 相を代表とする三元系炭化物の合成プロセスの確立を目的とした。当初は Hf-Al-C 系の合成を検討したが、Hf 粉末の高コストおよび発火性による取り扱いの困難さを考慮し、類似の物性を有する Zr-Al-C 系へと研究対象を変更した。Zr-Al-C 系の MAX 相は 2016 年に始めて合成が報告されており (*J. Euro. Ceram. Soc.* 36.3 (2016): 943-947.)、比較的新しい MAX 相である。そのため、合成プロセスは未だ確立されておらず、新規合成経路の開拓は学術的意義が高いと考えられる。

【実施内容】

固相反応法では、Ti、TiC、Zr、ZrC、Al、Si、 C_g (グラファイト)、 C_a (非晶質炭素) の粉末を使用した。Ca はフェノール樹脂を 1000°C にて 2 時間晒合成した (XRD パターンにてブロードを確認済)。様々な化学量論比で秤量し、エタノールを加えて乳鉢で 5 分程度し、 $\phi 10$ mm のペレットに成形した。ペレットを Al_2O_3 ボートに置き、アニールした。

ゾルゲル法では、Ti 源としてチタンイソプロポキシド、Al 源に硝酸アルミニウム九水和物、Si 源にオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を使用し、炭素源としてクエン酸 (CA)、マロン酸 (MA) エチレングリコール (EG) を使用した。チタンイソプロポキシドおよび TEOS はエタノールに溶解した。また、硝酸アルミニウム水和物やチタン酸、マロン酸は水に溶解した後、それぞれを混合して攪拌した。均一に攪拌した後、300°C 以下の空气中で硬化処理を行った。その後、Ar 雰囲気にて 500°C ~ 800°C で炭化プロセスを経て、高温 Ar 雰囲気でのアニール処理を実施した。

水熱合成法による前駆体の作製も試みた。オキシ硝酸ジルコニウムとデンプン (S) を混合し、オートクレーブ中で 230°C、24 時間の水熱処理を行った。その後、遠心分離機で洗浄、ろ過した後、60°C の真空下で乾燥した。得られた粉末と Al 粉末を乳鉢で混合し、Ar 雰囲気にてアニールを行った。それぞれの混合比率、アニール条件は XRD パターンのグラフ中に記載している。これらの生成物は X 線回折 (XRD) および走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM) /EDS) で評価した。

【結果】

1. 固相法

固相反応法による Ti-Al-C 系の検討では、 Ti_3AlC_2 の合成を目的として実験を行った。原料組成の最適化を試みたが、いずれの条件においても単一相の形成には至らなかった (Fig.1 (a))。なお、Al の仕込み量は焼成過程における揮発損失を補償するため、化学量論比より過剰とした。炭素源としてグラファイトを使用した場合、 Ti_2AlC が主相として生成し、微量の Ti_3AlC_2 相および未反応グラファイトが同定された。 Ti_2AlC は Ti_3AlC_2 への反応過程における中間生成物であり ($Ti_2AlC + TiC \rightarrow Ti_3AlC_2$)、グラファイトを原料にした場合、TiC よりも反応に必要なエネルギーが大きいことが示唆された (*J. Am. Ceram. Soc.* 90.6 (2007): 1912-1916.)。また、グラファイトの残留は、使用した粒子の粗大さに起因する拡散の不十分さを示している。一方、炭素源として TiC を使用した場合、 Ti_3AlC_2 が主相として生成したものの、TiC の残留が認められた。この現象はホットプレスによる反応性焼結においても観察される一般的な課題である。

続いて、Zr-Al-C 系の固相反応法による合成を試みた。1500°C、3 時間の熱処理条件下では、主相として ZrC が生成し、他に中間生成物である Al_3Zr や $Zr_3Al_3C_5$ が同定された (Fig.1 (b))。Al 量の最適化を目的として過剰量の Al を添加した結果、新たに $Zr_3Al_3C_5$ が同定され、3Zr/5Al/2C_a において $Zr_3Al_3C_5$ の相分率が最大となった (Fig.1 (c))。さらに Al 過剰条件では、 $Zr_2Al_3C_4$ が生成した。しかしながら、いずれの条件でも ZrC の残留は避けられず、目的とする MAX 相 (Zr_2AlC 、 Zr_3AlC_2) の形成には至らなかった。また、炭素源の影響も顕著であり、C_g を用いた場合は $Zr_2Al_3C_4$ が主相として生成し、非晶質炭素を用いた場合は $Zr_3Al_3C_5$ が主相として生成した (1500°C、3 時間、Ar 雰囲気、3ZrC/3.2Al/2C_g)。この結果は、炭素源の選択により反応プロセスを制御できる可能性を示唆している。

2. 液相法

固相反応法における上記の課題を克服するため、原料の均一混合と微粒子化が可能なゾルゲル法による合成を試みた。Ti 系では、熱処理温度による生成相の変化を詳細に調査した。550°C でのアニール後は非晶質構造を示し、温度上昇に伴い 1150°C で Ti_3O_5 、1400°C では Ti_2O_3 が生成した (Fig.2(a))。さらなる還元効果の向上を目的としてクエン酸 (CA) 比を増加させ、より高温での熱処理を実施した結果、全ての条件において TiO が主相として生成し、還元が促進された一方で、炭化物の形成まで至らなかった (Fig.2(b))。TEOS を用いた系では、硝酸 Al 水和物を用いた系と比較して、同じクエン酸比でも還元力の低下が観察された。これは前駆体構造中に残存する酸素量に起因すると考えられる。

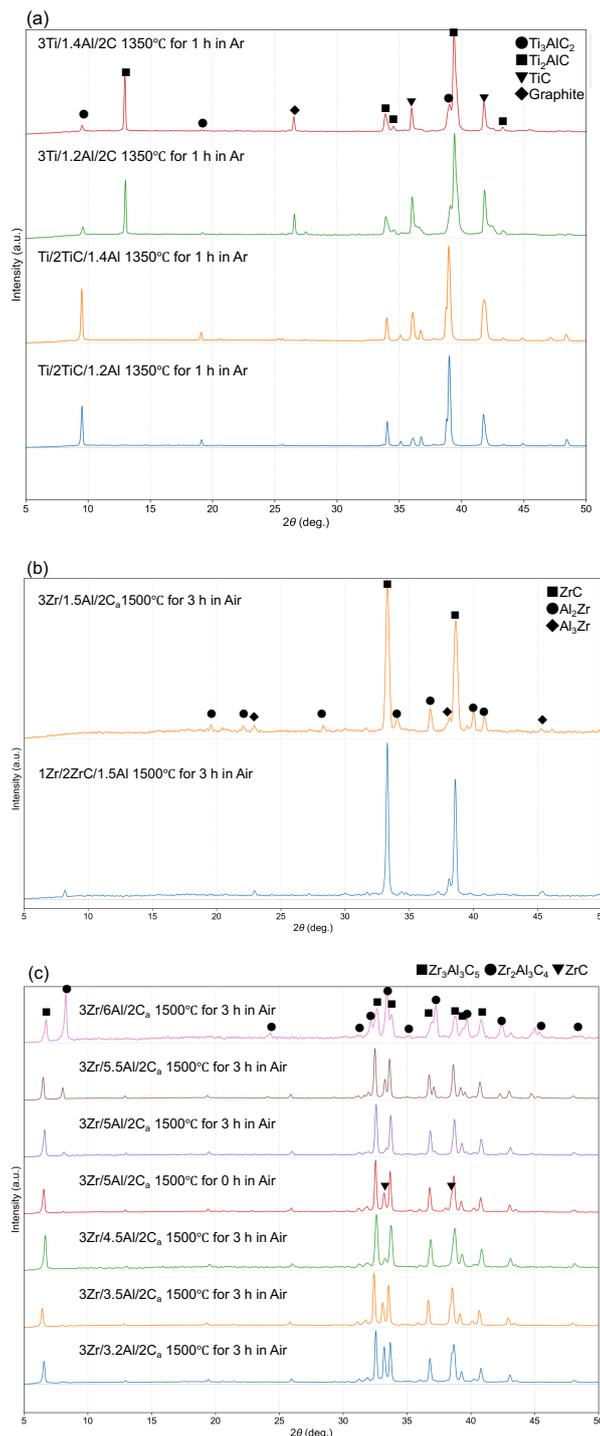


Fig.1 (a) XRD patterns of (a) Ti-Al-C and (b) (c) Zr-Al-C powder mixtures after annealing

TEOS の場合、不完全加水分解などの影響で、TEOS 系では結果的に酸素が過剰に残る可能性がある。一方、硝酸 Al 水和物では熱分解過程で硝酸基由来の酸素が系外へ脱離するため、還元に必要な酸素量が相対的に少なくなる。炭素源をマロン酸 (MA) に変更した場合は主相として TiO_2 が生成し、還元効果が低いことが判明した (Fig.2(c))。MA は CA と比較して 1 分子あたりの炭素数が少なく、これが低い還元力の原因である可能性が示唆される。エチレングリコール添加系では、主相として TiO_2 、副相として Ti_2O_3 が生成した。これらの結果は、CA が還元剤として機能することを示唆しているものの、完全な炭化物形成には至らなかったことを示している。

Zr-Al-C 系のゾルゲル法による合成では、主相として ZrO_2 (単斜晶/正方晶) が検出され、副相として ZrC と Al_2O_3 が同定された。この結果は、エチレングリコールやクエン酸が炭素源として機能する可能性を示す一方で、形成した Al_2O_3 の還元が困難であり、三元系炭化物の形成に至らなかったことを示している。この課題の解決には、より還元されやすい A サイト元素の選定が重要である。

新規な合成プロセスとして、水熱合成法による前駆体の作製も検討した。オキシ硝酸ジルコニウムとデンプンを用いた水熱合成後のアニールにより、 ZrC 相の生成を確認した。この結果は、有機物原料からの炭化物合成の可能性を示すものの、三元系化合物の合成においては炭素還元が律速となることが示唆された。また、TEOS およびクエン酸を用いた予備的検討により、非晶質シリケート相とともに SiC 相の生成を確認した。

これらの知見は、今後の MAX 相合成プロセス開発における重要な基礎データとなる。ゾルゲル法による合成では、どの系でも酸化物が主相となったが、Ti 系では TiO_{1+x} (亜酸化物) の生成を確認し、部分的な還元が進行した。Zr 系や Si 系では炭化物の形成にも成功している。酸化物が主生成物となる一方で、一部の系では還元が進んだ事実は、ゾルゲル法特有のプロセスコントロールが有効に機能している証左といえる。今後は、前駆体設計や焼成条件をさらに精密化し、炭化物をより高収率で合成する手法を確立することが課題となる。短期的な目標として、硬化温度を精密に制御し、残留炭素量を最適化して TiC の合成条件を確立する。同時に、既に成功している SiC の合成条件もさらに最適化する。これらの知見を踏まえ、中長期的には Ti_3SiC_2 の合成を目指す。

本研究の成果を踏まえ、ゾルゲル法の特長を活かした革新的な合成プロセスの開拓が進むことで、三元炭化物や MAX 相のさらなる高純度化・高機能化につながると期待される。

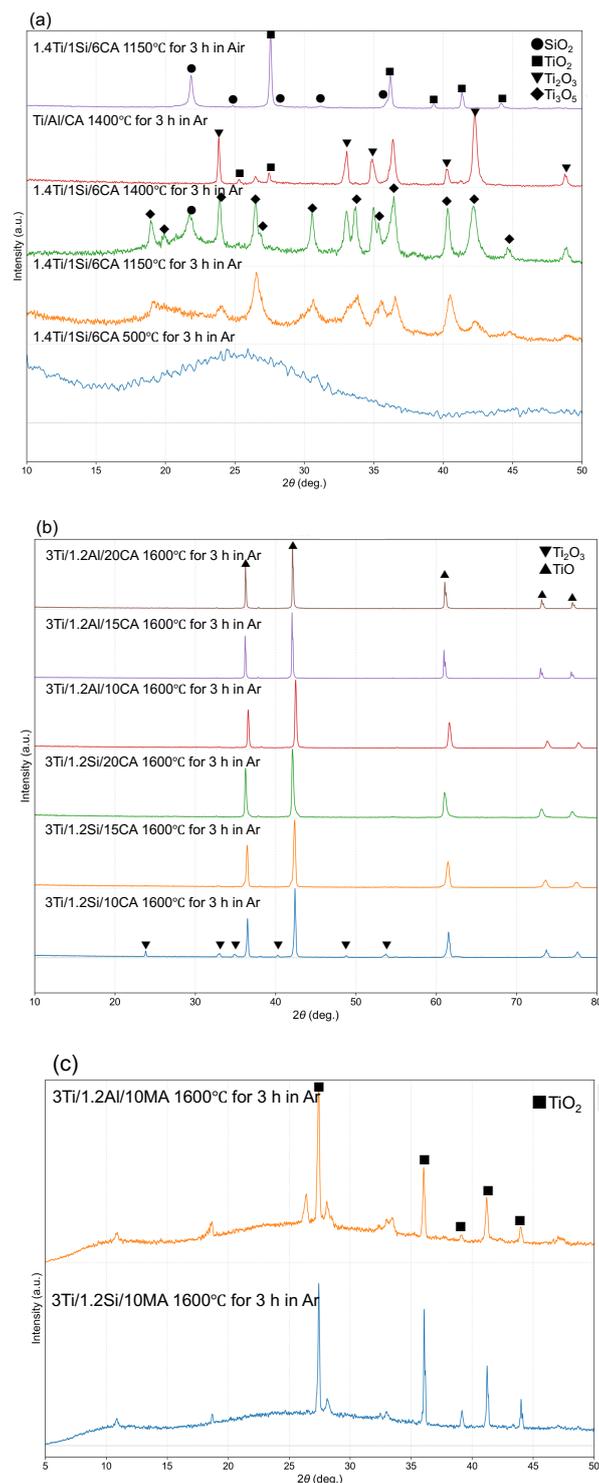


Fig.2 XRD patterns of (a-b) CA and (c) MA as carbon sources in the Ti-Al/Si-C system after annealing