

信州大学審査学位論文

常圧焼成したカーボンナノファイバー複合
炭化ケイ素セラミックスの微構造および
機械的性質

2015年3月

徐 国勝

目次

第1章 緒論

1.1 はじめに	2
1.2 SiC セラミックスについて	3
1.2.1 SiC セラミックスの結晶構造	3
1.2.2 SiC セラミックスの焼結および高靱化	4
1.3 カーボンナノチューブ (CNTs) について	10
1.3.1 CNTs の性質	10
1.3.2 CNTs の表面改質	12
1.3.3 CNTs の分散	13
1.4 CNTs 複合 SiC セラミックス (CNTs/SiC 複合体) に関する既往の研究	13
1.5 本研究の目的	16
1.6 本研究の概要	17
参考文献	21

第2章 ゲルキャストリング法による CNFs/SiC 複合粉末成形体の作製

2.1 はじめに	27
2.2 実験方法	29
2.2.1 用いた CNFs	29
2.2.2 CNFs/SiC 複合粉末成形体のゲルキャストリング成形	29
2.2.3 評価方法	30
2.3 実験結果および考察	31

2.3.1 CNFs/SiC スラリーの流動性	31
2.3.2 CNFs/SiC 複合粉末成形体の充填率および微構造	37
2.4 まとめ	42
参考文献	44

第3章 常圧焼成した CNFs/SiC 複合体の焼結挙動と機械的性質

3.1 はじめに	46
3.2 実験方法	47
3.2.1 CNFs/SiC 複合体の作製	47
3.2.2 評価方法	47
3.3 実験結果および考察	48
3.3.1 CNFs/SiC 複合体の緻密化と相変化	48
3.3.2 CNFs/SiC 複合体の微構造変化	51
3.3.3 CNFs/SiC 複合体の機械的性質	55
3.4 まとめ	61
参考文献	64

第4章 CNFs への SiC コーティングおよびその表面特性

4.1 はじめに	67
4.2 実験方法	68
4.2.1 CNFs への SiC コーティング	68
4.2.2 評価方法	69
4.3 実験結果および考察	69

4.3.1 CNFs 表面における生成相	69
4.3.2 SiC-coated CNFs の表面特性	74
4.3.3 SiC-coated CNFs の分散性	80
4.4 まとめ	83
参考文献	86

第5章 SiC-coated CNFs/SiC 複合体の焼結挙動と機械的性質

5.1 はじめに	89
5.2 実験方法	90
5.2.1 SiC-coated CNFs の作製	90
5.2.2 SiC-coated CNFs/SiC 複合体の作製	90
5.2.3 SiC-coated CNFs/SiC 複合体の評価	91
5.3 結果および考察	91
5.3.1 SiC-coated CNFs/SiC 複合体の緻密化および微構造変化	91
5.3.2 SiC-coated CNFs/SiC 複合体の機械的性質	96
5.3.3 他の研究報告との比較	102
5.4 まとめ	104
参考文献	107

第6章 総括

研究業績	118
------	-----

謝辞	120
----	-----

第 1 章

緒 論

第 1 章 緒論

1.1 はじめに

炭化ケイ素 (SiC) セラミックスは、1891 年に Acheson がダイヤモンド合成の実験中に偶然発見して以来、工業的に生産されている注目すべき無機材料で、非酸化物の中では最も古く、使用量も多い¹⁾。一般に、SiC は、耐食性、耐熱性および耐摩耗性に優れ、高剛性、高熱伝導、低熱膨張および低比重などの特性を持つことから、広い分野で応用されており、金属、超合金および酸化物セラミックスが使用できない苛酷な環境下で使用できる高温構造部材および耐摩耗部材として着実にその用途を広げてきた²⁾。特に、高温でも強度低下が起こらず、耐酸化性、酸・アルカリなどへの耐久性が優れていることから、窯炉焼成用部品、メカニカルシール、熱交換器伝熱管、触媒担体、フィルタなどに利用されている。耐火物分野ではゴミ焼却炉の内張材として使用されている。また、特殊用途として原子炉粒子燃料用被覆材などがある。航空宇宙分野では航空宇宙用エンジンの高温部材や宇宙用反射式望遠鏡のミラーなどへの応用研究も進められている。近年、半導体分野では半導体の大型化および微細化に伴い、それらの製造装置分野での SiC の需要が著しく伸びている。これは SiC の耐食性、耐熱性および低熱膨張の特性を利用したものであり、特に SiC の熱膨張係数はシリコンと近いため、高純度化・大型化したシリコン半導体の熱処理工程における支持部材として用いられている。しかし、このような部材に使われる SiC は少量の焼結助剤を添加して常圧焼結したもので、破壊靱性が低く、精密加工あるいは使用の際にクラックやチッピング（角欠け）が起きやすいことが問題となり、その改善には SiC の破壊靱性の向上が必要とされている。このように半導体分野では純度の高い大型の SiC を高靱化すること、およびその安価な製造技術の確立が課題になっている。

一方、カーボンナノチューブ (CNTs) は極めて高い引張り強度や弾性率、そして高いアスペクト比を有する^{3),4)}。そのため、CNTs は金属、プラスチックおよびセラミックスへの

強化材として注目されている。このような CNTs を SiC へ複合して、SiC の高靱化が達成されるならば、加工時のクラックやチッピングを防ぐことができ、さらに SiC の高強度化も得られることが期待される。

1.2 SiC セラミックスについて

1.2.1 SiC セラミックスの結晶構造

SiC の構造を Fig. 1-1 示す。SiC はシリコン (Si) とカーボン (C) の原子からなる正四面体が互いに頂点を共有して 2 次元的に広がっている (Fig. 1-1(a))。この広がりが一つの面を形成し、c 面となり (Fig. 1-1(b))、c 面の層が六方晶の c 軸方向に積み重なっている。この六方晶の格子定数 (Si(C)-Si(C)間) は 0.3080nm であり、Si-C の距離は 0.1886nm である。SiC は多数の多形が知られており、実際に 130 以上の多形が報告されている⁶⁾。そのなかで、2H, 3C, 4H, 6H および 15R 型 (H: 六方晶, C: 立方晶, R: 菱面体晶, 数字: 単位胞の層数) が工業材料として応用されている。

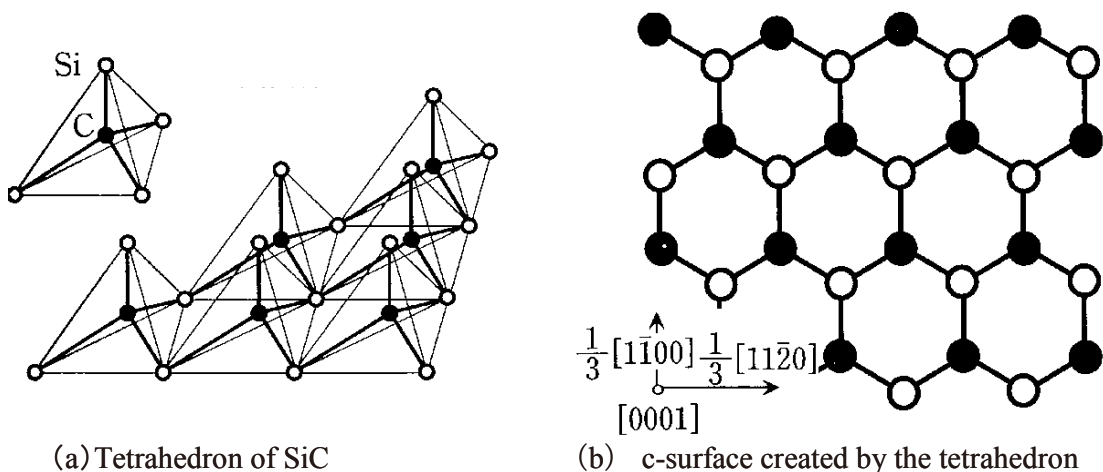


Fig. 1-1 (a) Tetrahedron of SiC and (b) c-surface created by the tetrahedron⁵⁾.

SiC の生成エネルギーはイオン結合の凝集エネルギー、共有結合の凝集エネルギーおよび格子の振動エネルギーの和と考えられ、その和となる生成エネルギーは SiC 多形によって異なる。その生成エネルギーは高い順から、2H, 3C, 6H~4H~15R となっている。その結果として多形の安定性は温度によって変化する。Knippenberg⁷⁾および Inomata ら⁸⁾の研究結果によると、低温から高温へ温度が高くなると、2H, 4H, 6H-15R の順に安定になる。3C は準安定相または低温相である⁹⁾。アチソン法では >3000°C で 6H の粉末が、シリカ還元法では 1600-1800°C で 3C の粉末が製造されている。

SiC の多形のうち、立方晶の 3C は β 型 (β -SiC)、それ以外の非等軸晶はすべて α 型 (α -SiC) と呼ばれている。各多形によって物性値が異なる。 β -SiC は、2000°C を超えると、 α -SiC (6H や 15R) へと転移する⁵⁾。 α -SiC および β -SiC の焼結のメカニズムに違いはなく、焼結技術もほぼ同じである。ただし、両者の焼結体の組織は異なっている。

1.2.2 SiC セラミックスの焼結および高靱化

SiC は典型的な共有結合性化合物である。ちなみに Pauling のイオン結合性は 13% と計算されている¹⁰⁾。ダイヤモンドや Si_3N_4 などの共有結合性化合物とともに難焼結性である。1956 年、Alliegro ら¹¹⁾ は SiC 微粉末に Al_2O_3 を焼結助剤として加えてホットプレス (HP) することで初めて SiC 焼結体を作製した。しかも、その焼結体の強度が 1500°C の高温でも低下しない特徴があると発表して、高温構造材料として脚光を浴びることになった。さらに、彼らは SiC の加圧焼結では Al, B, Ca, Cr, Fe, Li および Ni が焼結助剤として有効であることを発見した。1975 年に Prochazka¹²⁾ は β -SiC の微粉末を用い、少量の B と C を添加して常圧で β -SiC 粉末を緻密化させることに成功した。この焼結体は優れた性質を持つことから、急速に研究開発が進んだ。当初、高純度の焼結用微粉末は β -SiC のみであったが、その後、工業用の α -SiC 粗粉末を粉砕しても焼結可能な SiC 微粉末が得られることもわかった¹³⁾。

SiC の焼結機構は焼結助剤によって固相焼結と液相焼結に分かれる。B と C などの非酸化物を焼結助剤とすると、固相焼結に、 Al_2O_3 ¹⁴⁾、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ¹⁵⁾、YAG¹⁶⁾および BeO ¹⁷⁾などの酸化物を焼結助剤とすると、液相焼結になる。

① 固相焼結

固相焼結においては、多くの金属が焼結助剤として有効であるが、B-C、Al-C および Al-B-C 系の焼結助剤の添加により常圧で SiC の焼結を可能とした¹⁰⁾。SiC の固相焼結のメカニズムは十分に解明されていないが、Prochazka¹⁸⁾、Greskovich¹⁹⁾および鈴木²⁰⁾⁻²²⁾らが SiC の固相焼結を説明している。以下にそれら 3 つについて説明する。

Prochazka は B が SiC 粒界に析出して粒界エネルギーを低下させ、C が SiC 表面の酸素を除去することで、表面エネルギーを高くするとした¹⁸⁾。

焼結体中の気孔が粒子の三重点にある状態の概略図を Fig. 1-2 に示す。Fig. 1-2 (a) のように 2 粒子間の 2 面角を θ とすると、粒界エネルギー (γ_{GB}) および表面エネルギー (γ_{SV}) は、粒界と気孔の交点ではつりあわなければならない。つまり、式 (1-1) (Young Dupré 式) が成り立つ。

$$\frac{\gamma_{GB}}{\gamma_{SV}} = 2 \cos \frac{\theta}{2} \quad (1-1)$$

例えば、気孔が Fig. 1-2 (b) のように三重点に位置し、2 面角 θ が 60° である場合は、粒子と気孔の界面は直線となる。このとき、式 (1-2) が成り立ち、気孔が安定化し消滅しない。

$$\frac{\gamma_{GB}}{\gamma_{SV}} = \sqrt{3} \quad (1-2)$$

気孔の消滅あるいは粒界拡散による焼結 (緻密化) が起こるには、式 (1-3)

$$\frac{\gamma_{GB}}{\gamma_{SV}} < \sqrt{3} \quad (1-3)$$

が満たされる必要がある。SiC 表面を被覆している SiO_2 の表面エネルギーは $2.5 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ で、SiC の表面エネルギー ($1.8 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$) より小さい⁶⁾。焼結助剤のカーボンが SiC 粉

末表面の SiO_2 を還元除去すると、 SiC 表面エネルギー (γ_{sv}) が増大し、ホウ素は粒界にあって粒界エネルギー (γ_{GB}) を低下させる。これにより、安定であった気孔が、気孔が消滅する条件の式 (1-3) を満たすことで、 SiC は緻密化する。このように、Prochazka は B-C 系の焼結助剤の役割を説明した。

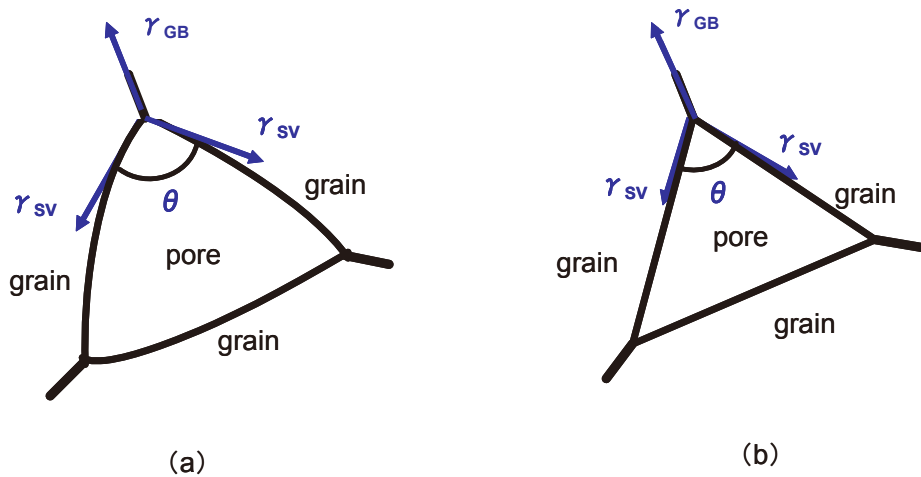


Fig. 1-2 Balance of surface energy and grain boundary energy at triple junction of grain boundary.

その後、Greskovich と Rosolowsk は次のように説明している²¹⁾。一般的に物質の拡散経路として緻密化に有効なのは体積拡散と粒界拡散で、表面拡散と蒸発凝縮は粒成長のみを促すことが知られている。表面拡散は低温域の焼結初期段階で起こり、これによる粒成長が緻密化を妨害する。彼らは、無添加の SiC を高温で加熱すると、焼結初期段階に粒子の粗大化のみが起こり、緻密化しなかったことから、添加したホウ素が SiC の表面拡散を抑制することで、粒成長を抑制し、カーボンが SiO_2 を除去するほかに SiC に固溶して体積拡散を促し、緻密化を促進するとした。

さらに、鈴木と長谷は、B-C 系の焼結助剤を添加すると、固相にある粒界相を物質輸送経路とした固相焼結が起こるとした²⁰⁾⁻²²⁾。彼らは B を含まない SiC 粉末を 1900°C で加熱して粒子接合部の 2 面角 θ を計測し、Greskovich らとほぼ同様の結論を得るとともに Greskovich の結論を補正した。彼らは B が 1500°C で SiC 粒子表面と粒界に素早く拡散し、

さらに SiC 粒子の表面近傍へ僅かに固溶することを確認している。そして、その B の固溶による拡散促進効果でさらに焼結が進行するとした。

② 液相焼結

他方、液相焼結させて作られる SiC もある。Lange ら²³⁾は Al₂O₃ を添加してホットプレス焼成 (HP) すると、添加した Al₂O₃ と不純物の SiO₂ や他の金属不純物が反応して形成された液相を介して、SiC の緻密化が進行すると報告した。このような酸化物の焼結助剤を添加すると、基本的には上述のように添加された酸化物が、SiC 粒子表面に存在する SiO₂ と高温で反応して液相を形成し、その液相を介した溶解-析出によって緻密化と粒成長が進行する。液相焼結した SiC の大きな問題のひとつは、酸化物と SiC が反応してできる生成物の高温での揮発である¹⁰⁾。

焼結助剤として Al₂O₃ を添加した SiC 焼結体の微構造を Fig. 1-3 に示す。液相焼結すると一部の SiC 粒子が大きく成長しアスペクト比が高い板状粒子の交錯した組織が形成される。それとともに、液相焼結では、焼結助剤の添加量が数%と高いため、B-C 系助剤を添加した固相焼結システムと異なり、厚い酸化物相が SiC 粒界に残る。この酸化物粒界相によって、破壊は粒界で発生し、亀裂が粒界に沿って進展するため、破壊靱性が高い。



Fig. 1-3 Microstructures of SiC added Al₂O₃¹⁰⁾.

鈴木ら^{24),25)}は 3wt%以上の Al_2O_3 を添加し、常圧焼成と熱間静水圧焼成 (HIP) を組み合わせて SiC を作製し、さらにその特性を調べた。彼らは、一連の焼成によって SiC 粒子は成長し、また、密度および強度が高くなったことを報告した。特に、Fig. 1-4(a)に示すように、焼結が進行すると、SiC 粒子は板状に成長し、粒子のアスペクト比が大きくなる。そのアスペクト比が大きくなるほど、SiC 焼結体の破壊靱性 (K_{IC}) はより大きくなる (Fig. 1-4(b))。このような酸化物を添加して液相焼結させた SiC に関する最近の研究結果を Table 1-1 に示す。例えば、Kim ら²⁶⁾ は 12mol% の $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系焼結助剤を添加して SiC 焼結体を作製した。その焼結体では SiC 粒子が柱状に発達しており、破壊靱性は $7.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$

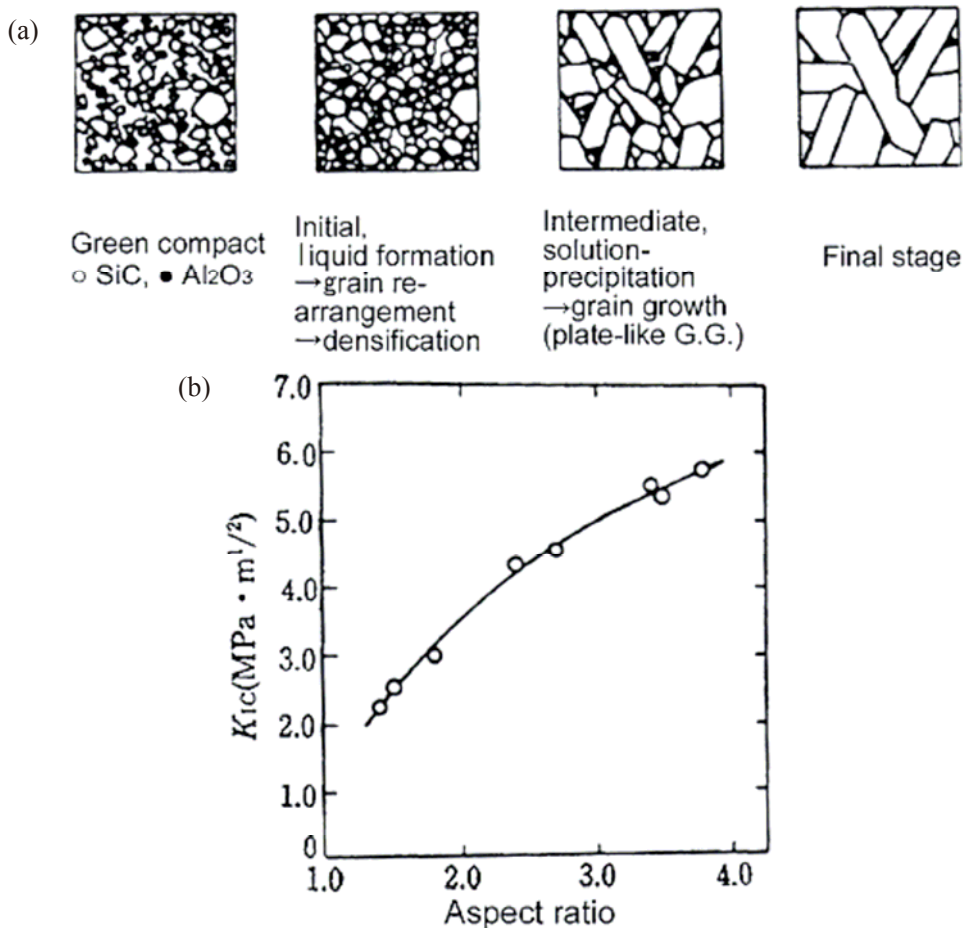


Fig. 1-4 (a) Microstructure development of SiC sintered with Al_2O_3 additive, and (b) dependence of K_{IC} on the aspect ratio of SiC grain shape²⁴⁾.

まで向上し、その曲げ強度も 1000 MPa を超えたと報告した。Rixecher ら²⁷⁾は 10vol% の AlN-Y₂O₃系助剤を添加してガス圧焼結 (GPS) により SiC 焼結体を作製した。その SiC 焼結体は 6.1 MPa・m^{0.5}の破壊靱性と 1047 MPa の曲げ強度を示した。

Table 1-1 Mechanical properties of liquid-phase sintered SiC⁽²⁶⁾⁻³²⁾.

Starting Powders	Sintering additives	K _{1C} (MPa・m ^{0.5})	σ _f (MPa)	Sintering methods	Authors
α-SiC + β-SiC	AlN-Y ₂ O ₃ -CaO (12.5mol%)	7	721 / 1034*	HP+anneal	Kim et al. ²⁶⁾
α-SiC	AlN-Y ₂ O ₃ (10vol%)	4.3 / 6.1	436 / 1047*	GPS	Rixecher et al. ²⁷⁾
β-SiC (0.27 μm)	Al-B-C (5.6mass%)	5.6	691	HP	Zhang et al. ²⁸⁾
α-SiC (0.3μm)	Al ₄ C ₃ -B ₄ C-C (4.2mass%)	4.1		SPS	Zhang et al. ²⁸⁾
β-SiC (0.3μm)	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ (4.4mass%)	4.6		SPS	Zhou et al. ²⁹⁾
β-SiC (0.3μm)	Al ₂ O ₃ -Yb ₂ O ₃ (5vol%)	3.4	652	HP	Zhou et al. ³⁰⁾
α-SiC + β-SiC	AlN-Y ₂ O ₃ (13.5mass%)	5.5	650	HP	Kim et al. ³¹⁾
α-SiC (0.8μm/30nm)	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ (2.4vol%)	6	812	HP	Hirota et al. ³²⁾

HP: Hot-press sintering, SPS: Spark plasma sintering, GPS: Gas Pressure Sintering, * After healing in air

しかし、液相焼結では焼結助剤である酸化物を数%から数十% (1~25%) 添加しないと優れた特性が出ない。しかも、一般に高温での強度や耐酸化性が低下する傾向が認められる¹⁰⁾。これは過剰の酸化物成分が三重点などの SiC 粒子間に偏析して残留するためである。また、常圧焼結では高密度の焼結体が得られない。緻密な焼結体を得るためには、ホットプレス (HP) や放電プラズマ焼結 (SPS) などの特殊な焼結方法が必要となる。現在、このような特殊な焼成技術が進歩してきているが、焼成体の寸法や形状が限られる。

以上のように、実際に製造された SiC セラミックスの性質は、それらの焼結機構により異なる。SiC 微粉末の固相焼結では、焼結助剤である B (または B₄C) はごく少量 (0.3 mass% 前後) でよいが重要な役割を果たしている。この固相焼結した SiC セラミックスは、高温での強度やクリープ特性、耐酸化性などの高温特性に極めて優れた材料である。しかし、固相焼結した SiC セラミックスの破壊靱性は 2-3 MPa・m^{0.5} であり^{33), 34)}、液相焼結した SiC セラミックスよりも低い。また、固相焼結した SiC セラミックスの強度は一般的に 441-588

MPa¹⁰⁾で、液相焼結した SiC セラミックスの強度 (650–1047 MPa)^{26)–32)}と比べて劣る。

一方、半導体製造装置では、落とし込みトレイ (Fig. 1-5) , サセプタおよびダミーウエハなどに SiC セラミックスが使われている。この場合、SiC セラミックスに含まれる不純物の金属は数 ppm～数十 ppm の超微量レベルが要求され、多量の酸化物助剤を添加して液相焼結した SiC の使用は制限されている。現在、半導体製造装置の材料として、大型化、高純度およびコスト面をトータルで考慮して、常圧で固相焼結した SiC セラミックスが用いられている。しかし、精密加工中や使用中に欠け、チッピングおよびクラックが発生しやすい。それを改善するために高靱性を有する高純度 SiC セラミックスの開発が望まれている。

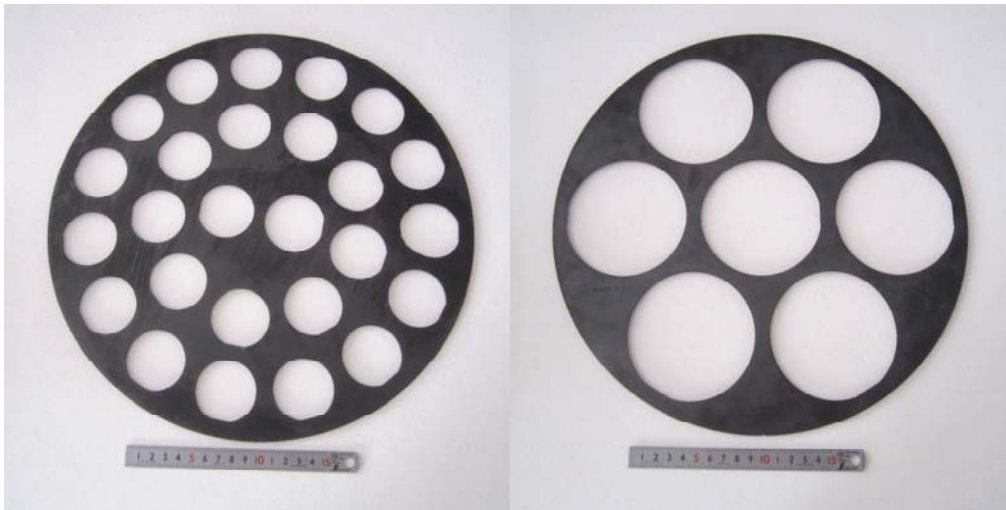


Fig. 1-5 Photographs of SiC tray

1.3 カーボンナノチューブ (CNTs) について

1.3.1 CNTs の性質

炭素の単体には sp^3 混成軌道を形成して結合しているダイヤモンドや sp^2 混成軌道を形成して結合しているグラファイトといった同素体がある。1985 年に Smalley ら³⁵⁾により、新たに炭素の同素体の一つであるフラーレン (fullerene) が発見された。最初に発見された

フラーレンは C_{60} (Fig. 1-6(a)) で、12 個の五員環と 20 個の六員環をもち、サッカーボールのような形状をしていた。CNTs については、1976 年に Oberlin ら³⁶⁾ が初めて報告した。さらに、1991 年、Iijima ら³⁾ によって炭素の同素体としての CNTs の合成が報告されて以来、CNTs は多くの研究者に注目され、爆発的に研究がなされている。

CNTs は炭素によって作られる 2 次元六員環ネットワーク (グラフェンシート, Fig. 1-6(b)) が単層でまるまりチューブ状になったもの (Fig. 1-6(c))、また、多くのチューブが同軸管状多層となったもの (Fig. 1-6(d)) である。単層のものをシングルウォールナノチューブ (Single Wall Nanotube, SWNT)、多層のものをマルチウォールナノチューブ (Multi Wall Nanotube, MWNT) という。現在、用いられている CNTs は、SWNT および MWNT のほかに、中空であるがカップが積層してチューブ状になったカップスタック型 CNTs がある。これら CNTs のナノレベルの構造は、TEM、ラマン分光分析、XRD、SEM などで把握できる。電子顕微鏡で観察すると、結晶性の高い CNTs は規則正しく配列したグラフェンシート

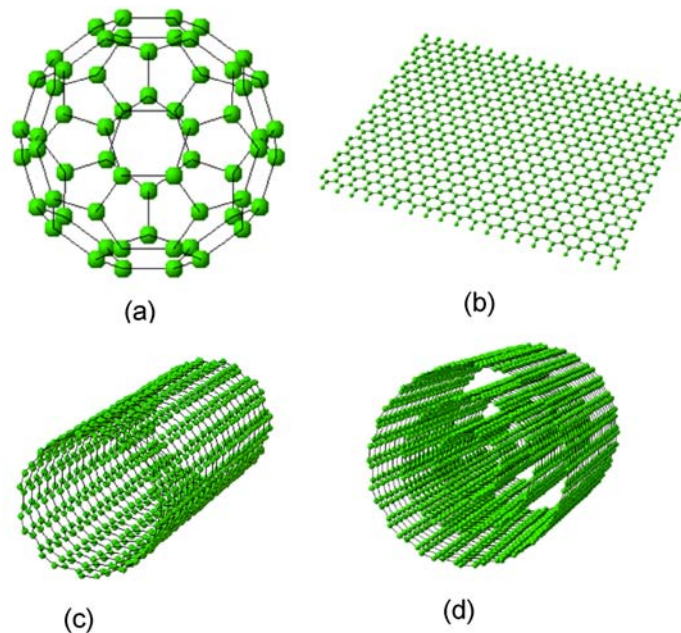


Fig. 1-6 Structures of (a) fullerene, (b) graphene, (c) single wall carbon nanotube and (d) multi walled carbon nanotube³⁷⁾.

の層構造が明確にみられ、結晶性が低いCNTsではCNTsのグラフェンシートの層は不明瞭である。ラマン分光分析では、CNTsの欠陥について評価できる³⁸⁾⁻⁴⁰⁾。CNTsのラマンスペクトルにおいて、 1582cm^{-1} 付近に現れるピークはG-bandと呼ばれ、炭素の六員環の面内の振動に由来する³⁸⁾。また、 1360cm^{-1} 付近に現れる緩やかなピークはD-bandと呼ばれ、グラフェンシート内の格子欠陥由来の振動モードである⁴⁰⁾。CNTsの欠陥が多いほど、G-bandに対するD-bandのピーク強度が大きくなる。このため、CNTsの欠陥量の評価には、D-bandとG-bandの強度比(D/G)が用いられる。

CNTsの理論的なヤング率は $5\text{TPa}^{41)}$ である。一方、実測した弾性率は $1\text{TPa}^{42)}$ であり、この測定値はダイヤモンドのヤング率($1050\text{--}1200\text{GPa}$)に匹敵する。CNTsの理論的な引張り強度は $100\text{GPa}^{43),44)}$ であり、測定した引張り強度は $60\text{GPa}^{45)}$ と低くなるが、それでも一般のセラミックスの何十～何百倍の強度を示す。さらに、CNTsは高い熱伝導性(3000W/mK)⁴¹⁾を有し、電気導電性($10^{-5}\sim 10^{-6}\text{S/m}$)⁴⁶⁾をも示す。このようなCNTsを金属、プラスチックおよびセラミックスへ添加することによりCNTsの魅力的な性質を生かした複合体とすることが期待されている⁴⁷⁾。

1.3.2 CNTsの表面改質

周知の様に、ナノカーボンの高い凝集性を持ち、結晶性の高いCNTsは疎水性を示す。水やアルコール中でのCNTsの分散性を向上させるために、疎水性のCNTsを親水性に表面改質する研究⁴⁸⁾⁻⁵²⁾が行われている。例えば、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 KMnO_4 、 H_2O_2 および NaClO_3 などの酸化剤を用い、CNTs表面に $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ および $-\text{COOH}$ といった親水性官能基を導入する。一方、CNTsの耐酸化性や複合化したときの母材との界面結合性を向上する目的で、CNTs表面に酸化物などをコーティングした研究報告が多数ある。例えば、パルスレーザーデポジション法(Pulsed Laser Deposition, PLD)により、CNTs表面にZr、Hf、AlおよびZnの酸化物をコーティングした研究⁵³⁾や化学蒸着法(Chemical Vapor Deposition, CVD)による SnO_2 ⁵⁴⁾,

RuO₂⁵⁵⁾, Si₃N₄⁵⁶⁾ および TiC⁵⁷⁾ 等のコーティングが報告されている。Morisada ら⁵⁸⁾⁻⁶⁰⁾ は 0.03 Pa の真空中でシリコン源とした SiO 粉末をダイヤモンド微粒子および CNTs とともに加熱し、発生した SiO ガスがダイヤモンドおよび CNTs と反応して、それらの表面に均一な SiC 膜を形成したことを報告している。Luo の研究グループ⁶¹⁾⁻⁶³⁾ はシリコン源としてポリカルボシラン, Si 粉末および Si と SiO₂ の混合粉末を用い、コークスベッド中で CNTs 表面に非晶質の SiO₂ および SiC_xO_y のコーティング層を作製している。

1.3.3 CNTsの分散

CNTsは疎水性であり、水などの極性溶媒には一般に分散しないだけでなく、濡れないため液面に浮いてしまう。そのため、CNTsを表面改質することや界面活性剤を添加することなどが行われている。

CNTs の表面改質としては、前述のように CNTs 表面の酸化処理がある。酸化処理することで表面に親水性官能基を導入した CNTs は、親水性になるだけでなく、それらの間での静電的な反発作用により分散される。しかし、このような酸化処理によって期待しているカーボン自身の機能の低下や、表面構造の変化といった弊害が生ずる。機能低下を防ぐ有効な表面処理法として、1 分子層に近いレベルで親水基を導入する必要がある⁶⁴⁾。

一方、CNTs を分散させるための界面活性剤として、カルボキシル基 (-COOH) , リン酸基 (-PO₄H₂) , スルホン酸基 (-SO₃H) のような親水基を有するものが用いられる。1 分子に複数の親水基を有する界面活性剤を用いると、疎水基が CNTs 表面に吸着し、複数ある親水基が液中方向へ向き、親水性をより高めるとともに、電離すると、静電反発により分散性を高める。さらに高分子の界面活性剤では、CNTs への吸着により立体障害的な効果による分散性の向上もある⁶⁴⁾。

1.4 CNTs 複合 SiC セラミックス (CNTs/SiC 複合体) に関する既往の研究

CNTs は極めて高い引張り強度、弾性率および高いアスペクト比を有するため、セラミックスへの強化材としては理想的である。そして、CNTs を均一に分散させることができるならば、優れた機械的性質を有する複合体が得られるとされている。それゆえ、CNTs 複合セラミックスの作製と性質について多くの研究が行われてきた。特に CNTs/Al₂O₃ 複合体の研究例は非常に多く、その中には、CNTs 添加による複合体の破壊靱性が大幅に向上したとの報告がある。例えば、Zhan ら^{65),66)}は 10vol% の CNTs を複合した Al₂O₃ セラミックスの破壊靱性が 9.7 MPa・m^{0.5} を示すことを報告している。これは、一般的なアルミナセラミックスの破壊靱性の 3 倍に相当する。一方で、CNTs を均一分散させた複合材料の合成が困難⁶⁷⁾、セラミックスと CNTs との間での荷重伝達機構の形成が困難⁶⁸⁾などの技術的課題が存在しているのも事実である。

CNTs/Al₂O₃ 複合体に対して、CNTs/SiC 複合体に関する研究例は少ない。我々が把握している研究論文は 5 報しかない⁶⁹⁾⁻⁷³⁾。これまでに報告されている CNTs/SiC 複合体の機械的性質を Table 1-2 に示す。

Ma ら⁶⁹⁾は B₄C を焼結助剤として用い、2000°C で HP 焼結した 10%-CNTs/SiC 複合体を作製した。その相対密度は 94.7% にまで達し、破壊靱性と曲げ強度は 10% 向上したと報告している。

Table 1-2 Fracture toughness (K_{IC}) and bending strength (δ_f) of the CNTs/SiC composites⁶⁹⁾⁻⁷³⁾.

CNTs	Powders	Sintering additives	Relative density(%)	K_{IC} (MPa・m ^{0.5})	σ_f (MPa)	Sintering methods	Authors
10%	SiC (80nm)	B ₄ C	94.7	3.8 ↑ 10%	321 ↑ 10%	HP	Ma et al. ⁶⁹⁾
10vol%	Si-C	B	>96	5.5 ↑ a little	720 ↑ 29%	PECPS	Hirota al. ⁷⁰⁾
5vol%	SiC (30nm)	B ₄ C	>95	7.1 ↑ 78%	—	PECS	Morisada et al. ⁷¹⁾
5wt%	SiC	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	98	5.7 ↑ 24%	700 ↓ 30%	HP	Shimoda et al. ⁷²⁾
0.25mass%	SiC	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	96.7	8.7 ↑ 30%	642 ↓ 16%	HP	Jiang et al. ⁷³⁾

HP: Hot Press sintering, PECPS: Pulsed Electric Current Pressure Sintering

(↑は SiC 単体と比べ増加することを示し、↓は SiC 単体に比べ低下することを示す。)

Hirota ら⁷⁰⁾は Si, B および C 粉末を用い、パルス通電焼結 (PECPS) により 5-10vol% の CNTs を含む SiC 複合体を作製した。得られた複合体は相対密度 96%以上にまで緻密化した。SiC 単体に比べ、その破壊靱性 ($5.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$) の増加は僅かであったが、曲げ強度 (720 MPa) は 29%向上したと報告した。

Morisada ら⁷¹⁾は CNTs と SiC 粒子との界面結合強度を向上させる目的で、化学気相反応法 (CVR) により、SiC を表面にコーティングした CNTs を SiC へ複合化した。SiC のコーティングは SiO ガスと CNTs を反応させることで形成した。彼らは SiC コーティングした CNTs を 5vol% 添加した SiC (ナノサイズの SiC 粉末を用いた) 複合体について、 B_4C を焼結助剤として用い、 1800°C でパルス通電焼結 (PECS) して作製した。その相対密度は 96%付近に達し、破壊靱性は $7.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ (9.8N load) を示し、SiC 単体の破壊靱性と比べ 78%向上した。一方、SiC コーティングしてない CNTs を SiC と複合化しても、その複合体の破壊靱性に大きな向上はみられなかった。また、SEM 観察により、SiC コーティングした CNTs を添加した複合体と比べ、SiC コーティングしてない CNTs を添加した複合体は CNTs が容易にプルアウトされたことを確認した。この向上した破壊靱性は、SiC のコーティングによって CNTs と SiC 粒子との界面の結合強度が強くなったことによるものと報告している。

Shimoda ら⁷²⁾は 5wt%のカーボンナノファイバー (CNFs) を SiC (平均粒子径 50nm) 粉末に混合し、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の焼結助剤を用い、 1900°C で HP 焼結して複合体を作製した。得られた複合体は相対密度 98%にまで緻密化した。複合体中の SiC 粒径は 200nm 程度で、SiC 単体 (230nm) より少し小さくなった。その破壊靱性は $5.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ となり、SiC 単体と比べ 24%向上した。この向上した破壊靱性は CNFs のプルアウト効果によるものであった。しかし、その曲げ強度は 700 MPa で SiC 単体と比べ 30%低下した。さらに、CNFs の添加量が増加すると、複合体の破壊靱性は $4.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ にまでに低下した。これは多数の CNFs 凝集体が SiC 粒界に形成されたためと報告した。

Jiang ら⁷³⁾は HNO_3 溶液で処理した CNTs を 0.5mass%含む CNTs/SiC 複合体を $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系

の焼結助剤を用い、1850℃でHP焼結して作製した。その相対密度は96.7%に達し、破壊靱性は $8.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ を示し、SiC単体の破壊靱性と比べ30%向上した。しかし、曲げ強度は642 MPaでSiC単体に比べ16%低下した。この複合体については、SiCマトリクスからのCNTsのプルアウトがあまりみられなく、一方で、SiC粒内に取り込まれているCNTsが多数観察されており、CNTsとSiC界面結合が密着していることが示唆された。

以上の報告をみると、CNTs/SiC複合体の破壊靱性はすべての報告で向上した一方、その曲げ強度 (Table 1-4) が大幅に向上した報告例は1件しかなく、低下した例の方が多い。この曲げ強度の低下はCNTsがセラミックマトリクス中に凝集したためと考えられる。また、焼結助剤がB-C系で固相焼結させて作製した複合体が3件報告されているが、これら複合体を緻密化させるために、ホットプレス法 (HP) およびパルス通電焼結 (PECS) が行われている。一方、常圧焼成法 (PLS) によるCNTsとSiCとの複合化に関する研究報告はない。

1.5 本研究の目的

B-C系の焼結助剤を用い、固相焼結によりSiCセラミックスを実際に製造すると、精密加工プロセス中に割れや欠けが発生することがよくある。この原因の一つは、このSiCセラミックスの破壊靱性が低い ($2\text{-}3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$) ことにある。一方、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ などを焼結助剤として液相焼結により製造したSiCの破壊靱性は高いが、焼結助剤の添加量 (2-15%) が多いため、ppmオーダーの金属元素の含有量が要求されている半導体装置のチャンバーやトレーには適用できない。

そこで、B-C系焼結助剤を用いて固相焼結させて作製するSiCセラミックスを高靱化するために、高強度、高弾性および高いアスペクト比を有するCNTsを強化材として複合化することがあげられる。そのCNTs/SiC複合体については、1.3節で述べたように、低温で焼結させるために、HPおよびPECSが用いられるが、これらの焼結方法では、大型製品や複雑形状の製品が作製できない。

本研究では、低不純物で高強度および高靱性を有する大型の SiC 系セラミックスを製造することを目的に、多層カーボンナノチューブの一種であるカーボンナノファイバー (CNFs) を B-C 系焼結助剤とともに SiC 粉末へ添加し、ゲルキャスト法で成形し、常圧焼成によって CNFs/SiC 複合体を作製し、以下の内容について検討した。

- ① SiC スラリー中での CNFs の分散挙動およびゲルキャスト法により高充填率を有する CNFs/SiC 複合粉末成形体の調製について (第 2 章)
- ② アルゴンガス中で常圧焼成した高充填率の CNFs/SiC 複合粉末成形体の焼結挙動および得られた複合体の機械的性質について (第 3 章)
- ③ CNFs と SiC マトリクスとの界面結合を強化するための CNFs 表面への SiC コーティングの調製, SiC コーティングした CNFs (SiC-coated CNFs) の表面特性および SiC コーティングした CNFs の水中での分散性について (第 4 章)
- ④ SiC コーティングした CNFs を用い、アルゴン中で常圧焼成して作製した CNFs/SiC 複合体 (SiC-coated CNFs/SiC 複合体) の焼結挙動および機械的性質について (第 5 章)

1.6 本研究の概要

本論文は、6 章で構成され、以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、本研究の背景, SiC セラミックス, CNTs および CNTs/SiC 複合体の既往の研究・知見について概説し、固相焼結された CNTs/SiC 複合体の機械的性質の改善、特に、破壊靱性の向上の必要性を明確とし、本論文の目的を述べた。

第 2 章では、CNFs が均一に分散した高充填率の CNFs/SiC 複合粉末成形体をゲルキャスト法で得ることができるスラリーの調製条件を検討した。検討したスラリーの調製条件は、CNFs の分散剤として用いたスルホン酸系界面活性剤の添加量, 分散媒である水溶液の pH, スラリー中の固体濃度である。界面活性剤を CNFs に対して 10wt% 添加した水溶液に CNFs を分散させ、pH を 11 に調整し、そこへ SiC 粉末を添加して得られたスラリーは、粘度が

最も低くなり、CNFsやSiC粒子の分散性がより高いと考えられた。このようなスラリーを用いて成形体を作製すると、充填率が高くなることを示した。また、スラリー中の固体濃度がより高いと、粘度がより高く取扱いが難しくなるが、75wt%の固体濃度では、スラリーの流動性も適度に得られ、粉末成形体を作製すると、その充填率はより高くなった。CNFsを1wt%、2wt%および3wt%含む成形体の充填率は、それぞれ57.2%、56.4%および54.4%を示した。また、CNFsを酸化処理すると、スラリーの粘度がわずかに低下し、CNFsおよびSiC粒子はより均一に分散すると考えられた。

第3章では、第2章で検討した最適条件のスラリーをゲルキャストリングして作製した高充填率を有する0, 1, 2, 3, 5wt%-CNFs/SiC複合粉末成形体をアルゴン中で常圧焼成して複合体を作製した。CNFsの添加量が異なるいずれの複合体も2100°C以下での焼成では、十分に緻密化しなかったが、2150°Cで焼成すると、0~3wt%-CNFs/SiC複合体は相対密度98%以上にまで緻密化した。2150°Cで焼成した複合体では、CNFsの添加量が増加すると、SiCの粒成長が顕著に抑制され、粒子形状は板状から等軸状へ変化した。また、ゲル化剤として添加したエポキシ樹脂および開始剤は600°Cでの真空脱脂によって熱分解し、複合体中にカーボンとして残った。このカーボンおよび一部のCNFsはSiCの粒成長の際にSiC粒界とともに移動してSiC粒界に大きな凝集体(約5 μ m)を形成した。複合体の破壊靱性は、CNFsの添加量が増加すると向上し、3wt%-CNFs/SiC複合体が最大の破壊靱性(5.0 MPa \cdot m^{0.5})を示し、それはSiC単体と比べ52%向上した。向上した破壊靱性は、SiCと密着したCNFsのブリッジング効果やプルアウト効果によるものと考えられた。CNFsとSiC粒子が密着した要因としてはCNFsとSiC粒子の間に化学結合が形成されたためであると考えられた。破壊靱性が最大を示した3wt%-CNFs/SiC複合体を精密加工すると、そのプロセス中に発生するチッピングはほぼなくなった。複合体の曲げ強度に関しては、1wt%-CNFs/SiC複合体の曲げ強度はSiC単体よりも高かったが、CNFsの添加量をさらに増加すると、その曲げ強度は低下した。これはCNFsを添加すると、破壊源がより大きくなったためと考えられた。

第4章では、CNFs と母相の SiC 粒子との間の界面結合強度を向上させるため、SiC を CNFs 表面へコーティングすることを試みた。このコーティングは、シリコン源として SiO 粉末、Si と SiO₂ の混合粉末、あるいは SiO₂ 粉末を用い、アルゴン中で CNFs とともに 1400–1800°C で熱処理することで調製した。1600°C および 1800°C で熱処理すると、生成した SiO ガスと CNFs が化学反応して β-SiC 粒子が生成した。SiC は CNFs に均一にコーティングした状態にはないが、生成した SiC に覆われた CNFs もみられた。Si/SiO₂ あるいは SiO 粉末を用いた場合には、1600°C で加熱すると、SiC の生成量は最も多く、1800°C になると、両者とも SiC の生成量は減少した。SiO₂ 粉末を用いた場合は、SiC 生成量は加熱温度が高くなるほどより多くなった。また、1600°C および 1800°C で SiC の生成量は、SiO 粉末を用いたときに最も多く、SiO₂ 粉末を用いたときに最も少なかった。Si/SiO₂ 粉末をとともに 1600°C で加熱した CNFs 表面には、約 100nm の SiC 粒子の生成が観察された。この SiC 粒子は CNFs の (0 0 2) 面に β-SiC の (1 1 1) 面が生成し、エピタキシャル成長したと考えられた。また、SiO₂、Si/SiO₂ および SiO 粉末とともに 1800°C で加熱した CNFs の一部には、その表面に非常に微細なカーボン繊維が観察された。これは生成した SiC はより高温、特に 1800°C で酸化されたためと考えられた。また、CNFs 表面での SiC の生成量が増加するにつれて、CNFs 中の欠陥が増加した。さらに、SiC の生成量が増加すると、CNFs はアルカリ性水溶液での分散性が向上した。これは、CNFs 表面にコーティングされた SiC は水中でシラノール基 (-SiOH) が形成され、疎水性の CNFs は親水性に変化したこと、さらに、アルカリ領域で SiC コーティングした CNFs 表面が負に帯電し、その静電反発効果によるものと考えられた。

第5章では、第4章で SiO₂ 粉末をシリコン源として調製した SiC コーティングした CNFs を用い、SiC との複合体を作製した。2100°C 以下での焼成では、すべての複合体は十分に緻密化しなかったが、SiC コーティングした CNFs を用いた CNFs/SiC 複合体は、SiC コーティングしてない CNFs を用いた CNFs/SiC 複合体よりも緻密化し、また、コーティングの熱処理温度が高くなるほど、相対密度は高くなる傾向であった。2150°C では、すべての複合体

の相対密度は理論密度近く（98%以上）にまで達した。緻密化した複合体中の平均 SiC 粒径および CNFs と残留カーボンからなるカーボン凝集体の大きさは、SiC コーティングの調製温度が高くなるほど小さくなった。特に、調製温度が最も高い 1800°C で SiC コーティングした CNFs を用いると、複合体の平均 SiC 粒径 (3.6 μm) およびカーボン凝集体 (約 2 μm) は著しく小さくなった。SiC コーティングした CNFs を用いた複合体の破壊靱性は 4.5-5.0 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であり、SiC コーティングしてない CNFs を用いた複合体と同等であった。これは CNFs 中の欠陥が SiC のコーティングにより増加したことで、CNFs の強度低化をもたらしたためと考えられた。また、1800°C で SiC コーティングした CNFs を用いた複合体は 554 MPa の曲げ強度を示し、SiC 単体と比べ 39% 向上し、また、SiC コーティングをしていない CNFs を用いた複合体と比べ 32% 向上した。これは SiC をコーティングした CNFs を用いると、CNFs の分散性が向上し、複合体中により均一に分散混合したことで、複合体の微構造がより微細となり、さらに破壊源となる未焼結部分および研磨傷も小さくなったことによるものと考えられた。

第6章では、CNFs/SiC 複合体の微構造と機械的性質に関して明らかになった点をまとめ、総括とした。

参考文献

- 1) 阿部弘, 河合実, 菅野隆志, 鈴木恵一朗, “セラミックサイエンスシリーズエンジニアリングセラミックス”, 技法堂, 34-37 (1986).
- 2) 山田興一, 毛利正英, “炭化珪素セラミック”, 宗宮重行, 猪股吉三編, 内田老鶴圃, 9-29 (1988).
- 3) S. Iijima, Nature, 354, 56-58 (1991).
- 4) S. Rochie, Ann. Chim. Sci. Mater., 25, 529-532 (2000).
- 5) 田中英彦, “SiC系セラミック新材料-最新の展開”, 日本学術振興会編, 内田老鶴圃, 13-21 (2001).
- 6) YK. Li and ZJ. Zhou, Ceramics of Cermics Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing, China, 243-249 (2007).
- 7) W. F. Knippenberg, Philips Res. Rept., 18, 161-274 (1963).
- 8) Y. Inomata, M. Mitomo, Z. Inoue and H. Tanaka, Yogyo-Kyokai-Shi, 77, 130-135 (1969).
- 9) H. Tanaka, J. Ceram. Soc. Japan, 119, 218-233 (2011).
- 10) 篠原伸広, “SiC系セラミック新材料-最新の展開”, 日本学術振興会編, 内田老鶴圃, 207-217 (2001).
- 11) R.A. Alliegro, L.B. Coffin and J.R. Tinklepaugh, J. Am. Ceram. Soc., 39, 386-389 (1959).
- 12) S. Prochazka, “Special Ceramics 6” Brit. Ceram. Res. Associ. Stoke-on Trent UK, 171-181 (1975).
- 13) Y. Murata and R.H. Smoak, Associ. Sci. Doc. Info., Tokyo Japan, 382-399 (1979).
- 14) K. Suzuki, Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Let., 36, 25-36 (1986).
- 15) M. Omori and H. Takai, J. Am. Ceram. Soc., 65, C-92 (1982).
- 16) M. Keppeler, H. G. Reichert, J. M. Broadley, G. Thurn, I. Wiedmann, and F. J. Aldinger, J.

- Euro. Ceram. Soc., 18, 521 (1998).
- 17) Y. Takeda, K. Nakamura, K. Maeda, and M. Ura, *Advanced Ceram. Mater.* 1, 162–165 (1986).
 - 18) S. Prochazka, *Special Ceramics 6*, Brit. Ceram. Res. Associ. Stoke-on Trent UK, 171-181 (1975).
 - 19) C. Greskovich and J. H. Rosolowski, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 336-343 (1976).
 - 20) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 富塚功, *窯業協会誌*, 87, 317-321 (1979).
 - 21) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 富塚功, *窯業協会誌*, 88, 258-264 (1980).
 - 22) 鈴木弘茂, 長谷貞三, *高温セラミック材料*, 日刊工業新聞社, 92-101 (1985)
 - 23) F. F. Lange, *J. Mater. Sci.* 10, 314-320 (1975).
 - 24) K. Suzuki and K. Furukawa, *FC Report*, 3, 15-20 (1984).
 - 25) K. Suzuki, *Rept. Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd.*, 36, 25-36 (1986)
 - 26) Y. W. Kim, K. Ando and M. C. Chu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 465-470 (2002).
 - 27) G. Rixecher, I. Wiedmann, A. Rosinus and F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 1013-1019 (2001).
 - 28) X. F. Zhang, Q. Yang and L. C. D. Jonghe, *Acta Mater.*, 51, 3849-3860 (2003).
 - 29) Y. Zhou, K. Hirao, M. Toriyama and H. Tanaka, *J. Mater. Res.*, 14, 3363-3369 (1999).
 - 30) Y. Zhou, K. Hirao, M. Toriyama, Y. Yamauchi and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 1642-1644 (2001).
 - 31) Y. W. Kim, M. Mitomo and T. Nishimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 1007-1009 (2002).
 - 32) Y. Hirata, N. Matsubaga, N. Hidaka, S. Tabata and S. Sameshima, *J. Ceram. Soc. Japan*, 116, 665-673 (2008).
 - 33) T. T. Shin and J. Opoku, *Eng. Fract. Mech.*, 12, 479-498 (1979).
 - 34) K.T. Faber and A.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, (6) 94-96 (1983).
 - 35) H. W. Kroto, J. R. Jeath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 318, 162-163 (1985).

- 36) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, *J. Cryst. Groth*, Vol. 32, 335-349 (1976).
- 37) 堀琢磨, 卒業論文 (カーボンナノチューブ複合材の作製と評価), 5-5 (2000).
- 38) P. C. Eklund, J. M. Holden and R. A. Jishi, *Carbon*, 33, 959-972 (1995).
- 39) J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D. N. Weldon, M. Delamesiere, S. Draper and H. Zandbergen, *Chem. Phys. Lett.*, 221, 53-58 (1994).
- 40) J. H. Kaufman, S. Metin and D. D. Saperstin, *Phys. Rev. B*, 39, 13053-13060 (1989).
- 41) Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, G. Sakai and K. Kaneto, *Int. J. Inorg. Mater.*, 1, 77-82 (1999).
- 42) M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson, *Nature*, 282, 678-680 (1996).
- 43) N. Yu, Z. H. Zhang, and S. Y. He, *Science and Engineering A*, vol. 494, No. 1, 380-384 (2008).
- 44) S. G. Prolongo, M. Buron, M. R. Gude, R. Chaos-Moran, M. Campo and A. Urena, *Composites Science and Technology*, vol. 68, No. 13, 2722-2730 (2008).
- 45) M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly and R. S. Ruoff, *Science*, 287, 637-640 (2000).
- 46) M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson and J. E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2767-2769 (2002).
- 47) K. T. Lau, D. Hui. *Composite, part B*, 33, 263-277 (2002).
- 48) G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, and H. Kimura, *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 31, 315708 (2008).
- 49) F. Aviles, J. V. C.-Rodriguez, L. M.-Pat and R. V.-Coronado, *Carbon*, 47, 2970-2975 (2009).
- 50) M. Estili and A. Kawasaki, *Scr. Mater.*, 58, 906-909 (2008).
- 51) M. Estili, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mekuchi, M. Kuno and T. Tsukada, *Acta Mater.*, 56, 4070-4079 (2008).

- 52) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, M. Endo, N. Saito and S. Tatura, *J. Ceram. Soc. Japan*, 120, 560-568 (2012).
- 53) S. Guo, L. Huang, E. Wane, *New J. Chem.*, 31, 575-579 (2007).
- 54) D. Eder, *Chem. Rev.*, 110, 1348-1385 (2010).
- 55) H. Ogihara, M. Sadakane, Y. Nodasaka, W. Ueda, *Chem. Water.*, 18 (21), 4981-4983 (2006).
- 56) T. Ikuno, T. Yasuda, S. Honda, K. Oura, M. Katayama, *J. Appl. Phys.*, 98, 114305, (2005).
- 57) Q. Kuang, S. Li, Z. Xie, S. Lib, X. Zhang, R. Huang, L. Zheng, *Carbon* 44, 1166-1172 (2006).
- 58) Y. Morisada, M. Maeda, T. Shibayanagi and Y. Miyamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 804-808 (2004).
- 59) Y. Morisada, Y. Miyamoto, H. Moriguchi, K. Tsuduki and A. Ikegaya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 809-813 (2004).
- 60) Y. Morisada and Y. Miyamoto, *Mat. Sci. Eng. A*, 381, 57-61 (2004).
- 61) Y.-W. Li, M. Luo, S.-L. Jin, S.-B. Sang and L. Zhao, *Ceram. Int.*, 38, 4105-4110 (2012).
- 62) M. Luo, Y. Li, S. Jin, S. Sang and L. Zhao, *Ceram. Int.*, 37, 3055-3062 (2011).
- 63) M. Luo, Y. Li, S. Jin, S. Sang and L. Zhao, *J. Mater. Sci. Technol.*, 28, 599-605 (2012).
- 64) 内藤牧男, 牧野尚夫, 多々見純一, 米屋勝利, “粉体材料設計”, 日刊工業新聞社, 78-89 (2011).
- 65) G. D. Zhan and A. K. Mukherjee, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1, 161-171 (2004).
- 66) G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan and A. K. Mukherjee, *Nat. Mater.*, 2, 38-42 (2003).
- 67) J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P. C. Eklund, and R. C. Haddon, *Science*, Vol. 282, No. 5386, 95-98 (1998).
- 68) A. Peigney, *Nature Materials*, Vol. 2, 15-16 (2003).
- 69) Z. Ma, J. Wu, B.-Q. Wei, J. Liang, D.-H. Wu., *J. Mater. Sci.*, 33, 5243-5246 (1998).
- 70) K. Hirota, H. Hara, M. Kato, *Mater. Sci. Eng. A*, 458, 216-225 (2007).

- 71) Y. Morisada, Y. Miyamoto, Y. Takaura, K. Hirota, N. Tamari, *Int. J. Refract. Met. H.*, 25, 322-327 (2007).
- 72) K. Shimoda, T. Hinoki, A. Kohyama, *Compos. Sci. Technol.*, 70, 387-392 (2010).
- 73) D.-L. Jiang, J.-X. Zhang, Z.-H. Lv, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 32, 1419-1425 (2012).

第 2 章

ゲルキャストリング法による CNFs/SiC 複合粉末成形体の作製

第2章 ゲルキャストリング法による CNFs/SiC 複合

粉末成形体の作製

2.1 はじめに

粉末の成形は、一般的に湿式成形（コロイド成形）と乾式成形（ドライ成形）に分類される。湿式成形法を代表する鋳込み成形は古くから行われてきた。この方法は原料粉末を分散媒（多くの場合は水）に分散させて得られるスラリーを多孔質の型（石膏など）に流し込むことで成形する手法である。しかし、型の近傍部分と型から離れた部分では水分残留状態が異なるため、粒子充填性の均一な成形体を得ることが困難である。これを改善した湿式成形法としてゲルキャストリング法がある。これは最適化されたスラリー性状をそのまま成形体へ反映することが可能で、形状の自由度が高いといった長所がある¹⁾。この方法はFig. 2-1に示すようにセラミックス粉末およびゲル化剤としての有機モノマーを含むスラリーを調製し、ゲル化開始剤を添加した後、直ちに不透水性の型に流し込む。その後モノマーがラジカル重合（ゲル硬化）することにより分散媒中にポリマーのネットワークが形成され、その場固化することにより湿潤成形体を得られる成形方法である。ゲルキャストリング法は乾式成形法よりも均質で高密度の成形体を容易に作製できる。さらに、大型で比較的複雑な形状の成形体を安価に作製することも可能である。このようなゲルキャストリング法では、成形の成否を支配する最も重要な因子として、スラリー中の粒子の分散およびスラリーの流動性がある²⁾。すなわち、均質で高密度の成形体を得るためには、スラリー中の粉末粒子の分散状態を高めてスラリーの粘度を低くし、さらに流動性を確保した固体濃度が高いスラリーからの成形が必要となる。

Al_2O_3 ^{1), 3)-6)}, Si_3N_4 ^{1), 7)} および SiC ⁸⁻¹⁰⁾ などの汎用性セラミックスのゲルキャストリングについては多数の研究例がある。Janneyら⁷⁾はゲルキャストリング法によって充填密度のバラツ

キが0.2%以下で、高充填率（53.8%）を有する Si_3N_4 粉末成形体を作製した。Jiangら¹⁰⁾は同様の方法で固体濃度50vol%の高濃度SiCスラリーを調製し、高充填率（51%以上）のSiC粉末成形体を得たと報告した。しかし、CNTs/SiC複合体に関してはゲルキャストリング法についての研究報告がない。

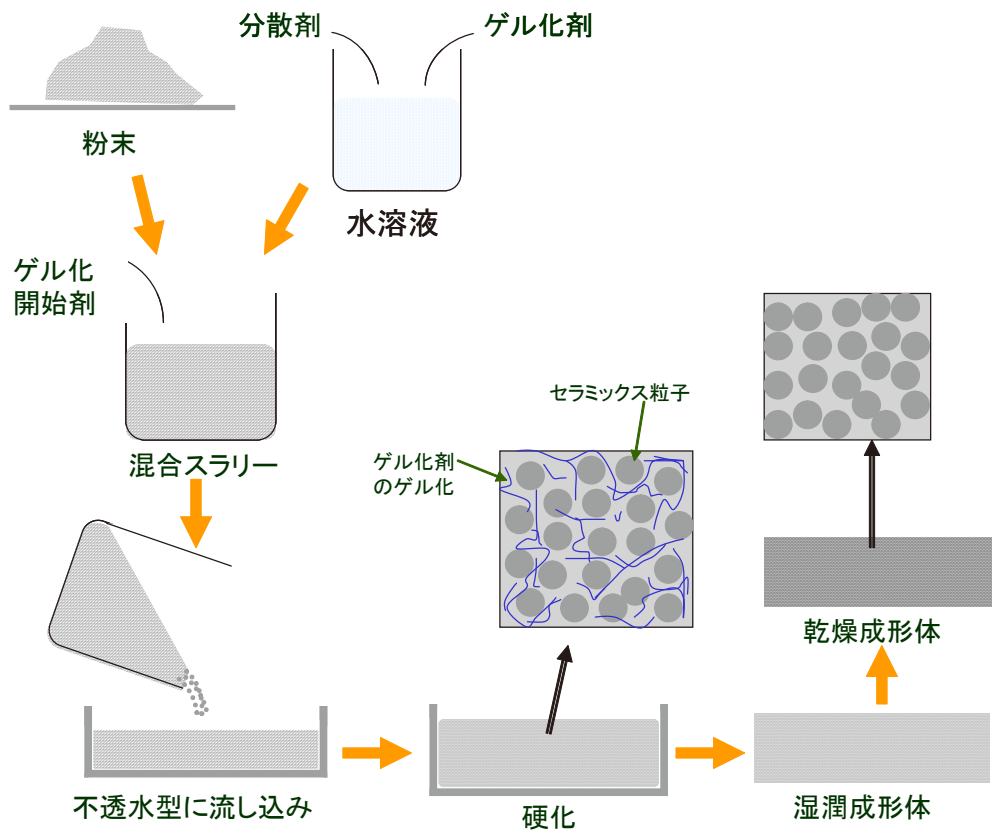


Fig. 2-1 Process of gel-casting

本章では、カーボンナノファイバー(CNFs)が均一に分散した流動性の高いCNFs/SiCスラリーからゲルキャストリング法によって、CNFsが均一分散混合し、しかも高充填率のCNFs/SiC複合粉末成形体を作製することを目的として、以下の4項目を詳細に検討した。

- ① 界面活性剤の添加量およびpHがCNFs/SiCスラリーの粘度に与える影響について
- ② 固体濃度がCNFs/SiCスラリーの粘度に与える影響について
- ③ 界面活性剤の添加量および固体濃度が異なるスラリーをゲルキャストリングして作製

した CNFs/SiC 複合粉末成形体の充填率および微構造について

④ CNFs の酸化処理の効果について

2.2 実験方法

2.2.1 用いた CNFs

CNTs として多層カーボンナノチューブの一種であるカーボンナノファイバー (CNFs) (VGCF-H, 繊維径 150nm, 繊維長 8 μ m, 昭和電工) を用いた。CNFs を親水化するため、40°C の塩素酸ナトリウム水溶液中に加え、超音波で 1h 処理し、さらにその溶液を 95°C として 24h 浸漬処理した。処理した CNFs を濾過し、蒸留水で数回洗浄した後、150°C で乾燥させ、酸化処理した CNFs とした。この CNFs を NaClO₃-treated CNFs と示す。

2.2.2 CNFs/SiC 複合粉末成形体のゲルキャストニング成形

アンモニウムナフタレンスルホン酸系界面活性剤を少量 (CNFs に対して 10wt%) 溶解させた蒸留水に未処理の CNFs を加え、超音波を 1h 照射した後、ボールミルで 24h 分散混合させて、CNFs スラリーとした。なお、ボールミルでは SiC 製のポットミル (内容量 1000ml) とボール (Φ 5mm) を用いた。得られた CNFs スラリーへ水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を加えて pH を 11 に調整し、そこへ SiC 粉末 (平均粒径 0.7 μ m, 純度 98.7%) および SiC の焼結助剤として B₄C を添加し、ボールミルで 24h 分散混合した。なお、このときも SiC 製のポットとボールを用いた。SiC 粉末中の CNFs の含有量は、1, 2, 3 または 5wt% とし、B₄C の含有量は 0.7wt% とした。得られたスラリーをゲル化させるために、スラリーへゲル化剤としてエポキシ樹脂 (1, 2, 3-プロパントリオールグリシジルエーテル) およびゲル化開始剤 (ポリプロピレングリコールビス (アミノプロピル) エーテル) を添加し、攪拌, 真空脱泡してから 100mm×100mm×10mm サイズの透水しない樹脂製の鋳型に流し込み、40°C で 3h 硬化させ、得られたゲルを 90°C で乾燥して成形体とした。この成形体を 600°C で

2h 真空中で脱脂して、エポキシ樹脂および開始剤を熱分解させた。NaClO₃-treated CNFs を用いても同様に SiC との複合粉末成形体を作製した。

2.2.3 評価方法

スラリー中の粒子の分散性については、ゼータ電位から評価し、スラリーの流動性については、粘度から評価した。ゼータ電位は超音波方式ゼータ電位装置を用いて測定した。粘度は、応力制御型レオメーターを使用し、一定のせん断速度（6 s⁻¹, 12 s⁻¹, 30 s⁻¹および 60s⁻¹）でのせん断応力を測定し、そのせん断速度とせん断応力の関係（流動曲線）から計算して求めた。

ゼータ電位の測定には、Table 2-1の配合で24hボールミル混合したCNFsスラリー、SiCスラリーおよびCNFs/SiC混合スラリーを用いた。その後、スラリーのpHをTMAHと硝酸を用いて調整した。粘度の測定には、2.2.2節で調製したスラリーを用いた。

Table 2-1 Slurryies measured zeta potential

	CNFs(g)	SiC(g)	蒸留水(ml)	界面活性剤(g)
CNFsスラリー	3		100	0.3
SiCスラリー		10	100	
CNFs/SiCスラリー	3	10	100	0.3

作製した CNFs/SiC 複合粉末成形体の充填密度をかさ密度と理論密度から求めた。成形体のかさ密度はサンプルの体積と重量により算出した。成形体の理論密度は SiC の理論密度 (3.21 g/cm³)¹¹⁾ および CNFs の理論密度 (2.1 g/cm³)¹²⁾ から求めた。1, 2, 3 および 5wt% -CNFs/SiC 複合体の理論密度を求めると、それぞれ 3.199 g/cm³, 3.188 g/cm³, 3.178 g/cm³ および 3.157 g/cm³ であった。

複合粉末成形体の微構造として、成形体の破断面を走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。このときの加速電圧を 15kV とした。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 CNFs/SiCスラリーの流動性

① 界面活性剤の添加量および溶液の pH が、CNFs/SiC スラリーの粘度に与える影響

CNFs の分散剤として加えたアンモニウムナフタレンスルホン酸系界面活性剤の添加量が CNFs スラリーの粘度に与える影響を Fig. 2-2 (a) に示す。CNFs スラリー中の固体 (CNFs) 濃度は 3wt% とした。界面活性剤無添加の CNFs スラリーの粘度は非常に高く、CNFs に対して 10wt% の界面活性剤を添加すると、CNFs スラリーの粘度は急激に低下した。これよりアンモニウムナフタレンスルホン酸系界面活性剤の添加は CNFs の分散に非常に有効であることがわかる。さらに添加量を増加すると粘度が徐々に増大した。これよりこの界面活性剤の添加量は CNFs に対して 10wt% が最適であるといえる。

10wt% の界面活性剤を添加した CNFs スラリーの粘度に与えるスラリー pH の影響を Fig. 2-2 (b) に示す。スラリーの粘度は pH10-11 の範囲で最も低くなった。CNFs をアンモニウムナフタレンスルホン酸系界面活性剤で分散させた CNFs スラリーは、pH10-11 で CNFs の分散性がより向上したためと考えられる。

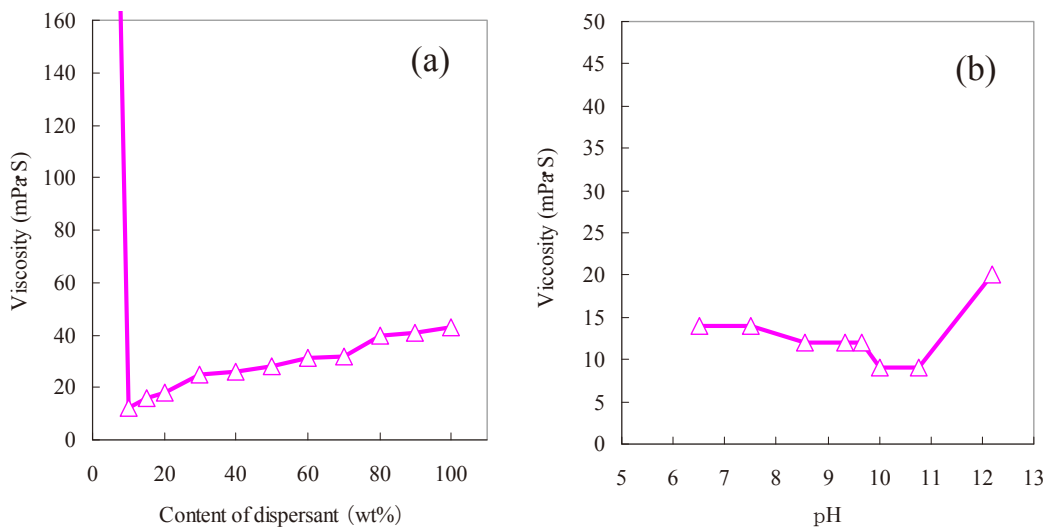


Fig. 2-2 Viscosity of 3wt%-CNFs slurry having (a) different content of dispersant and (b) different pH.

CNFsスラリー中のCNFs, SiCスラリー中のSiC粒子およびCNFs/SiC スラリー中のCNFs/SiC 複合粉末のゼータ電位をFig. 2-3に示す。すべてのサンプルのゼータ電位はpHが高くなることで低下して負側により高くなり、pH11付近で負の電位として最大値(約-45mV)に達した。pH11より高くなると、絶対値としてはわずかに小さくなった。SiCスラリー中のSiC粒子はpH3で正のゼータ電位(40mV)を、CNFsスラリー中のCNFsはpH3で負のゼータ電位(-22mV)を示した。CNFs/SiCスラリー中のCNFs/SiCの複合粉末のゼータ電位もpH3で正の電荷を示したが、SiCと比べ低かった。これはCNFsが負のゼータ電位を有するためと考えられる。CNFsスラリー中のCNFsのゼータ電位はpH11で絶対値としては最も高くなった。これはCNFsスラリーの粘度が低くなるpHと一致しており、CNFsがより分散していることが示唆された。

SiC粒子は多くの場合、表面が酸素リッチ層で被覆されているため、水中ではSiC粒子表面の酸素が水和することでSiC粒子表面にシラノール基(-SiOH)が形成する。低いpH域では、そのシラノール基(-SiOH)のHが液中のH⁺が結合してSi-OH₂⁺になる。高いpH域ではシラノー

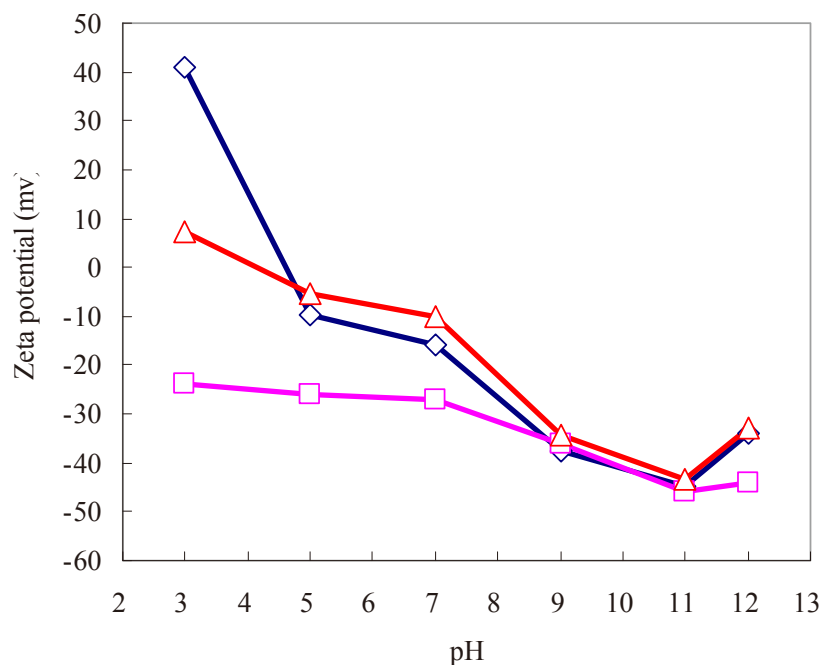


Fig. 2-3 Zeta potential of (□) CNFs, (◇) SiC and (△) CNFs/SiC powder mixture slurries at different pH.

ル基 (-SiOH) のHが液中のOH⁻と結合してH₂Oを生成し、シラノール基はSi-O⁻となる。そのため本研究では、pHが4.1以下の場合、SiCのゼータ電位は正となり、pHが4.1以上の場合にはSiCのゼータ電位は負になった。

一方、CNFsは疎水性であるため、水中で分散しない。しかし、アンモニウムナフタレンスルホン酸系の界面活性剤の疎水基がCNFsへ吸着すると、親水基が水溶液側へ向くことでCNFs表面は親水性へと改質した。CNFs粒子のゼータ電位は、SiC粒子のゼータ電位と比較して変化が小さく、すべてのpH域で負の電位しか示さなかった。

また、ゼータ電位が0となる等電点 (IEP) は、粒子の酸性度によって変化する。SiO₂の等電点がpH2.0付近¹³⁾であるのに対して、本研究のSiCおよびCNFs/SiCの等電点はそれぞれpH4.1 (一般的にSiCのIEP : pH2.5-3.0)^{10), 14), 15)} およびpH3.9であった。CNFsをSiCへ添加することで、SiCの等電点は酸性域へシフトした。これは負のゼータ電位を有するCNFsが、SiCが持つ正の電位を相殺してゼータ電位の絶対値が低下したためと考えられる。

以上の結果から、スラリーのpHをアルカリ側へ調整すると、SiC粒子の表面電位の絶対値が増大し、SiC粒子の静電反発力は増大する。CNFsは界面活性剤によって分散性が高くなるが、スラリーのpHをアルカリにすることで、親水基同士の静電反発によりCNFsはより分散する。このようにスラリーのpHをアルカリ側 (特にpH11) にすると、水系溶媒中でCNFsとSiC粒子がより分散したスラリーが得られると考えられる。

次に、CNFsの含有量の異なるCNFs/SiCスラリーに対して、アンモニウムナフタレンスルホン酸系界面活性剤の最適添加量を決めるため、この界面活性剤の添加量をCNFsに対して0-30wt%の範囲で変化させて、1, 2, 3および5wt%-CNFs/SiCスラリーへ添加し、それらの粘度を調べた。その結果をFig. 2-4に示す。粘度測定のスピン速度は30s⁻¹とし、スラリーのpHはTMAHを用いて11に調整した。1wt%-CNFs/SiCスラリーの粘度は界面活性剤の添加量に関わらずほぼ一定となり、他のCNFs/SiCスラリーと比べ最も低かった。他方、3wt%-CNFs/SiCスラリーでは、界面活性剤の添加により大きな粘度変化がみられた。界面活性剤

無添加の場合は、その粘度は非常に高く、界面活性剤を10wt%添加すると大幅に低下した。しかし、さらに添加すると、粘度は増加した。2wt%-CNFs/SiCスラリーにおいても同様な傾向がみられたが、その粘度は3wt%-CNFs/SiCスラリーの粘度より低かった。これらの結果から、界面活性剤の添加量はCNFsに対して10wt%が最適であるといえる。

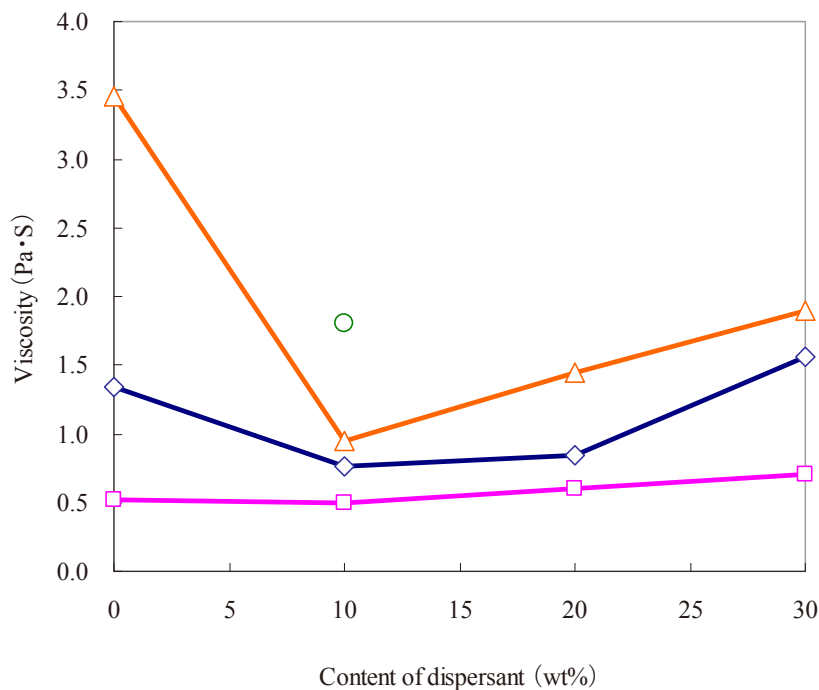


Fig. 2-4 Viscosity of (□) 1wt%, (◇) 2wt%, (△) 3wt% and (○) 5wt%-CNFs/SiC slurries having different content of dispersant.

② 固体濃度が CNFs/SiC スラリーの粘度に与える影響

ゲルキャストリング法で、高い充填率を有する成形体を得るには、固体濃度の高いスラリーを調製することが必要である¹⁾。一方、固体濃度が高くなるとスラリーの粘度は高くなり、流動性が低下する。スラリーが十分な流動性を有しないと、均一な微構造で、気孔やクラック等の欠陥の少ない成形体を得られない。したがって、良好な流動性を有する高固体濃度のスラリーを得ることが重要である。上述した最適分散条件（CNFsに対して界面活

性剤を10wt%添加し、スラリーのpHを11に調整)で、0~5wt%-CNFs/SiCスラリーの固体濃度を変化させたときのスラリーの粘度を調べた。その結果をFig. 2-5に示す。これらのスラリーの粘度は固体濃度の増大とともに徐々に増加し、スラリーの固体濃度が70wt%を超えると、粘度は急激に増加した。特に、5wt%-CNFs/SiCスラリーで顕著に高い粘度を示した。また、CNFsの添加量が多いほどスラリーの粘度が高くなる傾向がみられた。これは、固体濃度が70wt%以上で明確に現れる。他方、低い固体濃度のスラリーでは、それらの粘度に差があまりなかった。これらの結果より、3wt%-CNFs/SiCスラリーでも、75wt%の高固体濃度のスラリー粘度が1 Pa·S (30S⁻¹) を超えてはおらず、ゲルキャストリングが可能である良好な流動性を示す。

65wt%および75wt%の固体濃度の0~5wt%-CNFs/SiCスラリーの流動特性をFig. 2-6に示す。65wt%の固体濃度では、0~3wt%-CNFs/SiCスラリーは、CNFsの含有量に関係なく、粘度が低く大差ないが、5wt%-CNFs/SiCスラリーの粘度は顕著に高くなる。固体濃度を75%へ増加すると、すべてのスラリーの粘度は固体濃度65%のときよりも高くなった。また、CNFsの添加量が多いほどスラリーの粘度は高くなり、特に5wt%-CNFs/SiCスラリーの粘度はより高くなった。これはスラリー中でCNFsおよびSiC粒子が凝集したためと考えられる。また、せん断速度の増加に伴って0~3wt%-CNFs/SiCスラリーの粘度は徐々に減少し、チクソトロピー流動を示した。このようなスラリーは安定で、均一なゲル成形体が得られると考えられる。

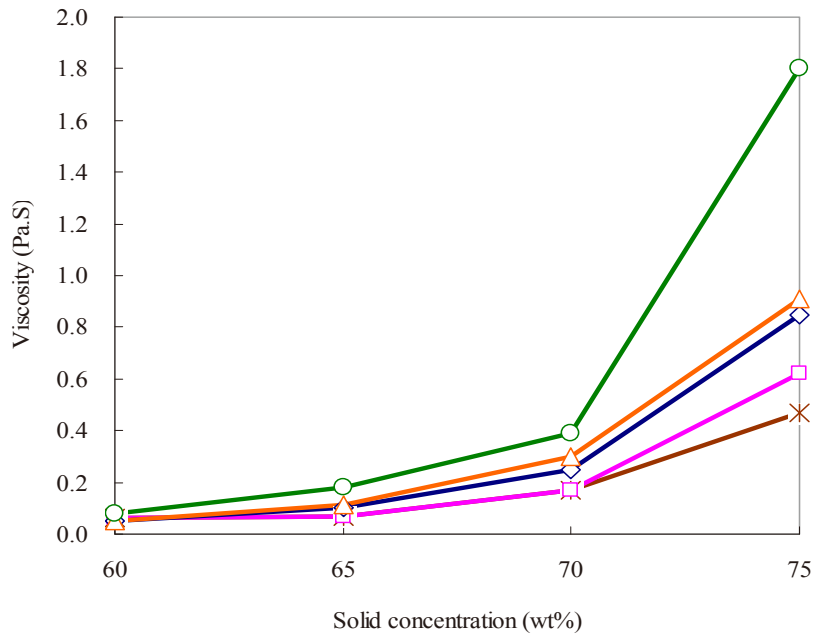


Fig. 2-5 Viscosity of (*) monolithic SiC, (□) 1wt%, (◇) 2wt%, (△) 3wt% and (○) 5wt% -CNFs/SiC slurries having different solid concentration.

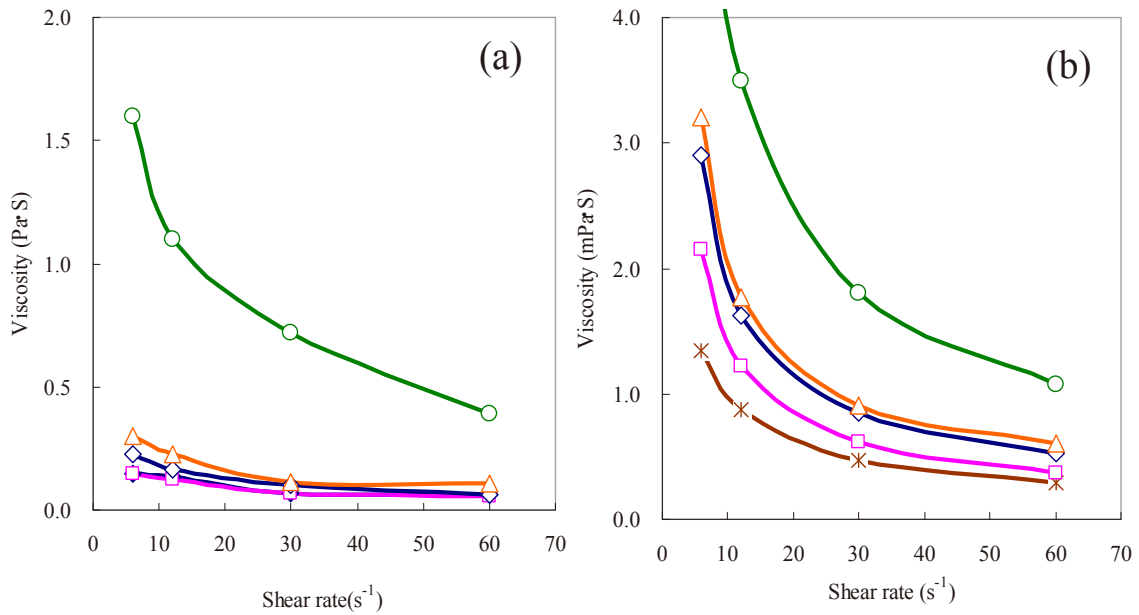


Fig. 2-6 Viscosity of (*) monolithic SiC, (□) 1wt%, (◇) 2wt%, (△) 3wt% and (○) 5wt% CNFs/SiC slurries having solid concentration of (a) 65wt% and (b) 75wt%.

③ CNFsの酸化処理の効果

NaClO₃水溶液で親水化処理した NaClO₃-treated CNFs を用いた 3wt%-CNFs/SiC スラリー (固体濃度 75wt%) の流動挙動を Fig. 2-7 に示す。このスラリーの粘度は未処理の 3wt%-CNFs/SiC スラリーよりも僅かに低くなった。これは、CNFs の疎水性の表面が親水性へ改質したためと考えられる。

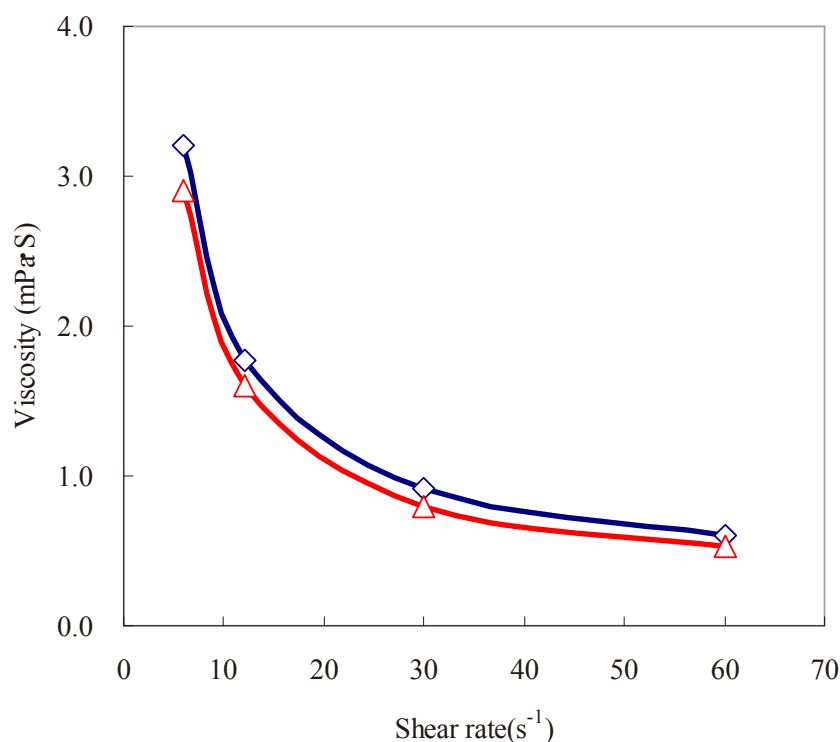


Fig. 2-7 Viscosity of (◇) 3wt%-CNFs/SiC and (△) NaClO₃-treated CNFs/SiC slurries vs shear rate. (Their solid concentrations are 75wt%.)

2.3.2 CNFs/SiC 複合粉末成形体の充填率および微構造

アンモニウムナフタレンスルホン酸系界面活性剤をCNFsに対して0-40wt%添加し、pHを11に調整し、固体濃度を75wt%とした1, 2, 3および5wt%-CNFs/SiCスラリーから得られた1, 2, 3および5wt%-CNFs/SiC複合粉末成形体の充填率をFig. 2-8に示す。界面活性剤無添加では、55-56%の充填率の成形体を得られ、粘度の低いスラリーほど (CNFsの添加量が少ないほど) 成形体の充填率は高くなる傾向であった。界面活性剤を10wt%添加すると、無

添加の場合よりも成形体の充填率は高くなり、このときの1, 2, 3および5wt%-CNFs/SiC複合粉末成形体の充填率はそれぞれ57.8%, 57.2%, 56.0%および55.5%を示した。界面活性剤を20wt%添加すると、2wt%-CNFs/SiC複合粉末成形体の充填率はわずかに高くなったが、他の成形体の充填率は低下し、さらに界面活性剤の添加量を増加しても、成形体の充填率はほぼ一定となり、界面活性剤無添加の成形体の充填率と同等あるいはやや高い程度になった。界面活性剤を10wt%添加すると、CNFs/SiCスラリーの粘度が最も低くなる傾向にあり (Fig. 2-4)、すなわち、スラリーの固体濃度が一定の場合は、スラリーの粘度が低いほど成形体の充填率が高くなる傾向にあるといえる。また、成形体の充填率はCNFs含有量の増加に伴って低下する傾向にあった。これはより多くのCNFsを含むと、スラリーの粘度が高くなったためと考えられる。

次に、固体濃度が65wt%で、界面活性剤をCNFsに対して10wt%添加し、pHを11に調整した3wt%-CNFs/SiCスラリーおよび界面活性剤を無添加としてpHを11とした3wt%-CNFs/SiCスラリーから得られた粉末成形体の破断面のSEM像をFig. 2-9に示す。界面活性剤無添加の成形体では、SiC粒子の凝集が大きく、また、粒子間の空隙も大きいことが観察される。CNFsの大きな凝集はみられなかった。これに対して、界面活性剤をCNFsに対して10wt%添加した成形体は、SiCの凝集粒子が小さくなっていることがわかる。界面活性剤の添加は、CNFsの分散性が向上し、スラリー粘度を低下させ、それとともにSiCの分散性も向上してSiCの凝集が小さくなり、得られた複合粉末成形体の充填率を高めた。

界面活性剤を10wt% (CNFsに対して) , pHを11, および固体濃度を60-75wt%とした0~5wt%-CNFs/SiCスラリーから得られた成形体の充填率をFig. 2-10に示す。固体濃度が高くなることに伴って粉末成形体の充填率が高くなる傾向であった。一方、Fig. 2-8でみられたことと同様、成形体の充填率はCNFsの添加量が増加するにつれて低くなった。CNFsを添加していないSiC単体の成形体の充填率が最も高く、CNFsを5wt%添加したCNFs/SiC複合粉末成形体が最も低かった。固体濃度が一定であると、スラリーの粘度が高いほど成形体の

充填率は低くなるが、固体濃度が高くなると、スラリー粘度も高くなるが成形体の充填率も高くなる。

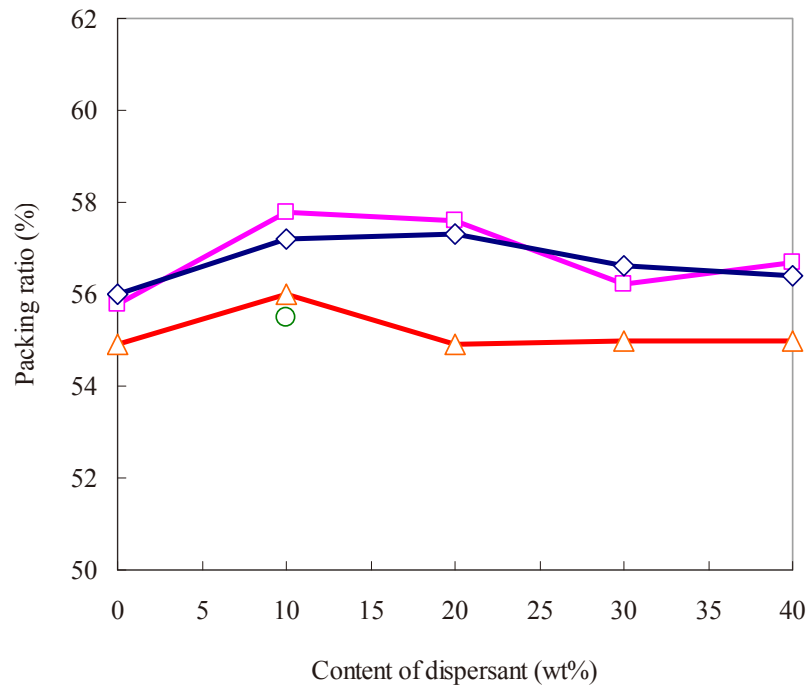


Fig. 2-8 Packing ratios of (□) 1wt%, (◇) 2wt%, (△) 3wt% and (○) 5wt%-CNFs/SiC green compacts prepared using slurries having different content of dispersant.

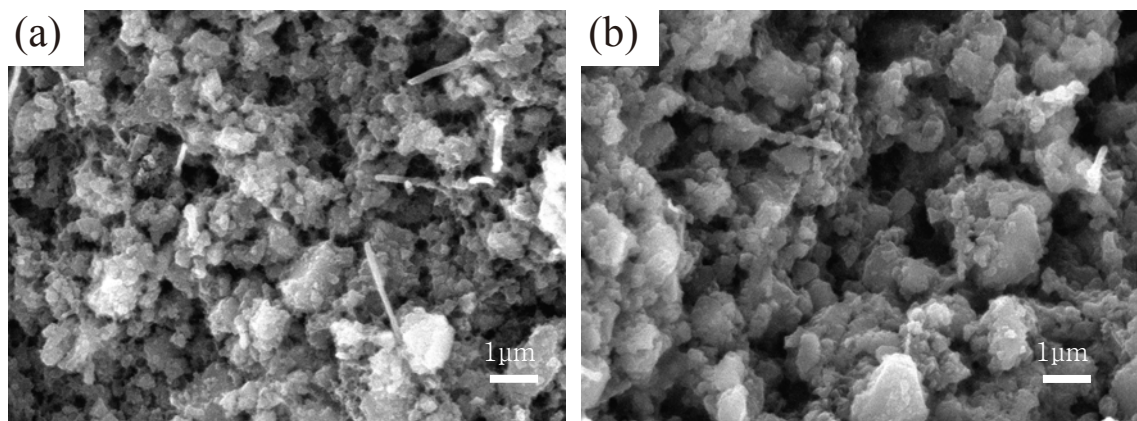


Fig. 2-9 SEM images of 3wt%-CNFs/SiC green compacts prepared using CNFs/SiC slurries having (a) dispersant of 10wt% and (b) no dispersant.

Fig. 2-10で示した固体濃度が60-75wt%の3wt%-CNFs/SiCスラリーを用いて成形した複合粉末成形体の破断面のSEM像をFig. 2-11に示す。すべての成形体において、CNFsの大きな凝集はみられなかった。SiCの凝集体の大きさに大きな違いは観察されなかった。また、固体濃度が高いほど複合粉末成形体の充填率は高くなるが、SEM観察ではその差はわからなかった。

Fig. 2-7で示した未処理のCNFsを3wt%含むCNFs/SiC およびNaClO₃-treated CNFsを3wt%含むCNFs/SiCスラリーから成形した複合粉末成形体の破断面のSEM像をFig. 2-12に示す。両サンプルとも、CNFsの分布状態には、大きな違いがみられなかった。

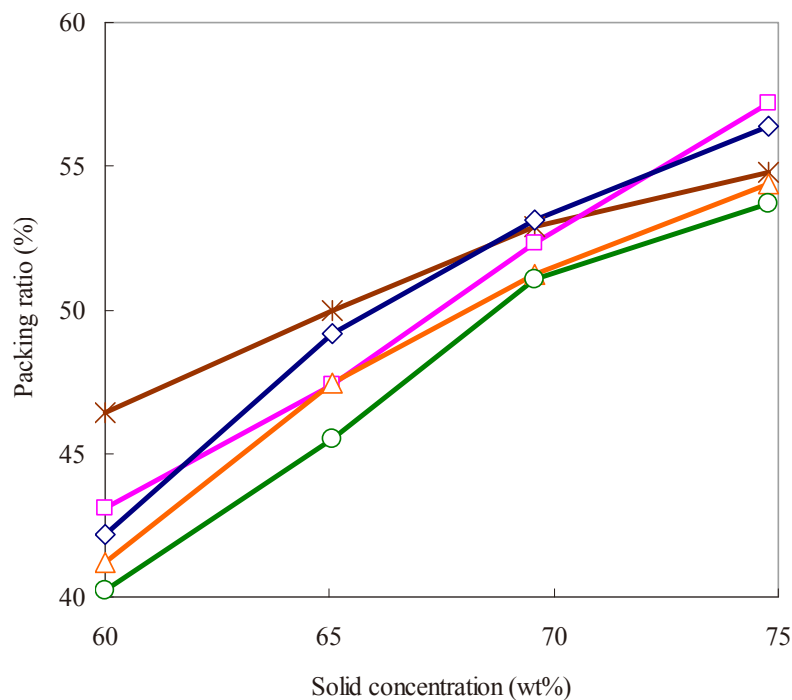


Fig. 2-10 Packing ratios of (*) monolithic SiC, (□) 1wt%, (◇) 2wt%, (△) 3wt% and (○) 5wt%-CNFs/SiC green compacts prepared using slurries having different solid concentration.

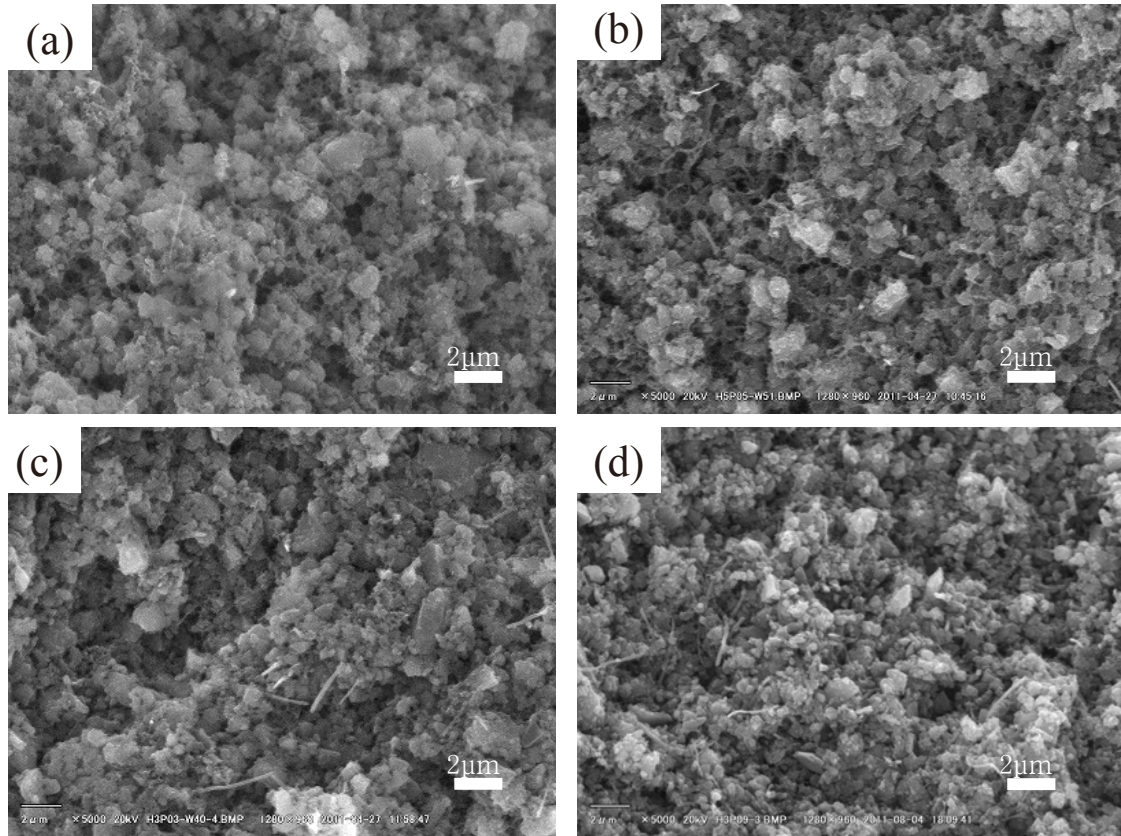


Fig. 2-11 SEM images of fracture surfaces of 3wt%-CNFs/SiC green compacts prepared using slurries having solid concentration of (a) 60wt%, (b) 65wt%, (c) 70wt% and (d) 75wt%.

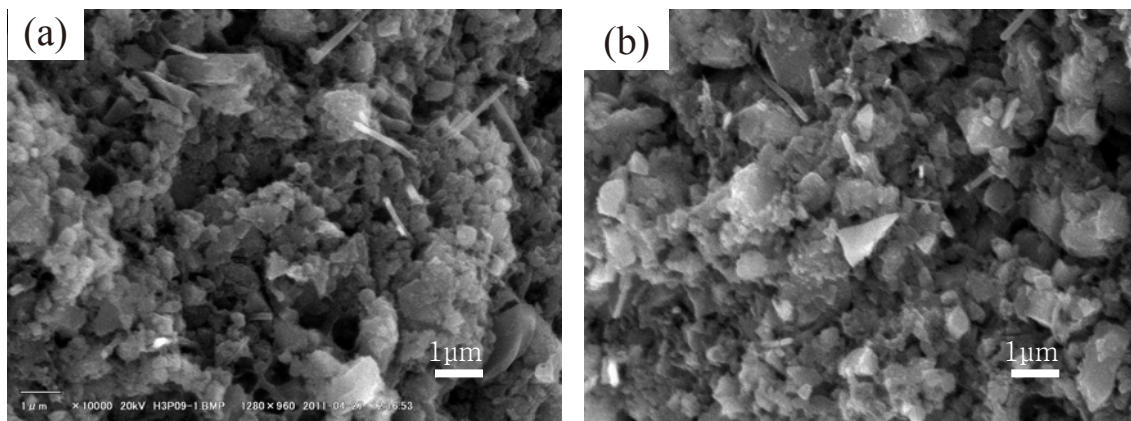


Fig. 2-12 SEM images of fracture surfaces of (a) 3wt%-CNFs/SiC and (b) 3wt%-NaClO₃-treated CNFs/SiC green compacts prepared using slurries having solid concentration of 75wt%.

2.4 まとめ

界面活性剤の添加および pH 調整によって良好な流動性を有する CNFs/SiC スラリーを調製し、それをゲルキャスト法によって CNFs/SiC 複合粉末成形体を作製した。その結果、以下のことがわかった。

① 界面活性剤の添加量および pH が CNFs/SiC スラリーの粘度に与える影響

CNFs に対して 10wt%の界面活性剤を添加し、TMAH で pH を 11 に調整して得られた CNFs/SiC スラリーは粘度が最も低くなり、スラリー中の CNFs や SiC 粒子の分散性がより高いと考えられた。ただし、スラリー中の CNFs の量が異なると、スラリーの流動性が異なった。1wt%-CNFs/SiC スラリーの粘度は界面活性剤の添加量に関わらず低く、ほぼ一定であった。2wt%-CNFs/SiC および 3wt%-CNFs/SiC スラリーでは、界面活性剤を 10wt%添加すると、界面活性剤無添加の CNFs/SiC スラリーよりも粘度が大幅に低下し、さらに添加すると、その粘度は増加した。

② 固体濃度がCNFs/SiCスラリーの粘度に与える影響

スラリーの粘度は固体濃度の増大とともに徐々に増加し、スラリーの固体濃度70wt%超えると、粘度は急激に増加した。特に、5wt%-CNFs/SiCスラリーは、その傾向がより強く現れた。また、CNFsの添加量が多いほどスラリーの粘度が高くなる傾向がみられた。しかし、3wt%-CNFs/SiCスラリーでも、75wt%の高固体濃度のスラリー粘度は1 Pa·S (30S⁻¹) を超えてはおらず、ゲルキャスト法が可能である良好な流動性を示した。

③ 界面活性剤の添加量および固体濃度が異なるスラリーから調製した CNFs/SiC 複合粉末成形体の充填率および微構造

粘度がより低いスラリーから成形体を調製すると、その充填率はより高くなった。最適添加量 (CNFs に対して10wt%) の界面活性剤を添加し、pHを11とし、固体濃度75wt%の CNFs/SiCスラリーから得られた1, 2, 3および5wt% CNFs/SiC複合粉末成形体の充填率はそれぞれ57.8%, 57.2%, 56.0%および55.5%であった。このようにスラリー中のCNFs含有

量を増加すると、粘度が高くなるため、得られた成形体の充填率は低下した。固体濃度が一定の場合は、CNFsおよびSiCの分散性が高く、粘度が低いスラリーほど得られた成形体の充填率は高くなった。一方、固体濃度が高いほど粘度は高くなるとともに充填率は高くなった。CNFs/SiC複合粉末成形体では、固体濃度が高くなってもCNFsの大きな凝集はみられず、SiC凝集体の大きさに大差はなかった。

④ CNFsの酸化処理の効果

NaClO₃-treated CNFs を 3wt%含む CNFs/SiC スラリーの粘度は未処理の CNFs を 3wt%含む CNFs/SiC スラリーより僅かに低くなった。これは、NaClO₃水溶液による酸化処理によって、CNFs の疎水性の表面が親水性へ改質し、スラリー中の CNFs の分散性が向上したためと考えられた。

本章以降では以下のように調製した成形体を用いた。

界面活性剤を CNFs に対して 10wt%として添加し、pH を 11 に調整した固体濃度 75wt%の NaClO₃-treated CNFs/SiC スラリーをゲルキャスト法により成形し、複合粉末成形体とした。

参考文献

- 1) O. O. Omatete, M. A. Janney and R. A. Strehlow, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70, 1641-1649 (1991).
- 2) 内藤牧男, 牧野尚夫, 多々見純一, 米屋勝利, “粉体材料設計”, 日刊工業新聞社, 78-89 (2011).
- 3) A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney, and P. A. Menchhofer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 612-618 (1991).
- 4) O. O. Omatete, M. A. Janney and S. D. Nunn, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 407-413 (1997).
- 5) K. Prabhakaran and C. Pavithran, *Ceram. Int.*, 26, 67-71 (2000).
- 6) K. Yoshino, T. Shirai, J. Tuchimoto and M. Fuji, *J. Ceram. Soc. Japan*, 119, 194-197 (2011).
- 7) M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. J. Ogle and G. Westmoreland, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 581-591 (1998).
- 8) L. Zhou, Y. Huang and Z. Xie, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 85-90 (2000).
- 9) D. Guo, K. Cai, L.T. Li, Z.L. Gui, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 1131-1137 (2003).
- 10) D.-L. Jiang, *J. Ceram. Soc. Japan*, 116, 694-699 (2008).
- 11) CPDS: Powder Diffraction File, No.29-1129 (1979).
- 12) VGCF製品カタログ, 昭和電工.
- 13) H. Tanaka, *J. Ceram. Soc. Japan*, 119, 218-233 (2011).
- 14) W. Li, P. Chen, M.-Y. Gu and Y.-P. Jin, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 3679-3684 (2004).
- 15) F. Li, H.-Y. Chen, R.-Z. Wu and B.-D. Sun, *Mat. Sci. Eng., A*, 368, 255-259 (2004).

第 3 章

常圧焼成した CNFs/SiC 複合体の 焼結挙動と機械的性質

第3章 常圧焼成した CNFs/SiC 複合体の焼結挙動と機械的性質

3.1 はじめに

第1章で述べたように、半導体製造装置のチャンバーやトレーに応用されている SiC セラミックスは、少量のホウ素と炭素 (B-C 系) を焼結助剤として固相焼結されたものである。この SiC セラミックスの破壊靱性は通常 $2\text{--}3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ と低く^{1),2)}、精密加工プロセス中に割れやチッピングが発生することが問題となっている。一方、 Al_2O_3 などの金属酸化物を焼結助剤として用いて液相焼結した SiC セラミックスは、その破壊靱性 ($4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$)³⁾ については固相焼結した SiC セラミックスのよりも高いが、多量の焼結助剤を添加するため、高い純度を要求される半導体製造装置には応用できない。

そこで、本章では、半導体製造装置のチャンバーやトレーに適用できる固相焼結された SiC セラミックスが、精密加工プロセス中に割れや欠けが発生しないよう、破壊靱性を向上させるため、強化材として CNFs を SiC セラミックスへ複合化した。ここでは、大型の SiC セラミックスを作製することを想定して、第2章でゲルキャスト法によって成形した高充填率を有する CNFs/SiC 複合粉末成形体をアルゴン雰囲気中で常圧焼成して CNFs/SiC 複合体を作製し、以下の4項目を詳細に検討した。

- ① CNFs を 1wt%, 2wt% および 3wt% 添加した複合体が緻密化する常圧焼成の条件について
- ② CNFs の添加が複合体の SiC 結晶相、焼結挙動および微構造に与える影響について
- ③ CNFs が複合体の破壊靱性および曲げ強度に与える影響について
- ④ 複合体中の CNFs と SiC の間での界面反応について

なお、第1章で述べたように CNTs を複合した SiC セラミックス (CNTs/SiC 複合体) に関する報告例^{4)–8)} は少ない。CNTs/SiC 複合体はホットプレス (HP) またはパルス通電焼結 (PECPS) で焼結させたものばかりで、B-C 系の焼成助剤を用いて常圧焼結して作製した CNTs/SiC 複合体についての報告例はこれまでにない。

3.2 実験方法

3.2.1 CNFs/SiC 複合体の作製

塩素酸ナトリウム水溶液で親水化処理した CNFs (VGCF-H, 繊維径 150nm, 繊維長 8 μ m, 昭和電工), SiC 粉末 (平均粒径 0.7 μ m, 純度 98.7%) および SiC の焼結助剤の B₄C を第 2 章と同様に湿式混合した。得られたスラリーにゲル化剤としたエポキシ樹脂 (1, 2, 3-プロパントリオールグリシジルエーテル) および開始剤 ((ポリプロピレングリコールビス (アミノプロピル) エーテル)) を添加して、混合後真空脱泡して透水しない鋳型に流し込み、40°C で 3h 硬化させた。得られたゲルを 90°C で乾燥させ、成形体とした。なお、CNFs の添加量は 1wt%, 2wt% および 3wt% とした。作製した成形体を 600°C で 2h 真空脱脂させ、温度 2000–2200°C, 保持時間 2h, 昇温速度 300°C/h, アルゴン雰囲気中で常圧焼成して CNFs/SiC 複合体とした。親水化処理していない未処理の CNFs を 5wt% 添加した複合体と、CNFs を添加していない SiC 単体も同様に作製した。

3.2.2 評価方法

CNFs/SiC 複合体の緻密化は相対密度により評価した。複合体の相対密度はかさ密度と理論密度から求めた。かさ密度はアルキメデス法により測定し、理論密度は SiC の理論密度 (3.21g/cm³)⁹⁾ と CNFs の理論密度 (2.1g/cm³)¹⁰⁾ から求めた。1wt%, 2wt%, 3wt% および 5wt% CNFs/SiC 複合体の理論密度を求めると、それぞれ 3.199 g/cm³, 3.188 g/cm³, 3.178 g/cm³ および 3.157 g/cm³ となった。複合体の結晶相については X 線回折 (XRD) 法により分析し、それらの微細構造については走査電子顕微鏡 (SEM), 透過電子顕微鏡 (TEM) および走査 TEM (STEM) を用いて複合体の研磨面と破断面を観察した。複合体の研磨面の SEM 観察では加速電圧を 3kV とし、複合体の破断面の観察では加速電圧を 15kV とした。

複合体の曲げ強度を三点曲げ試験によって測定した。測定に用いた試験片のサイズは 4mm × 3mm × 40mm であり、表面粗さは 0.1 μ m 程度となるよう研磨した。この試験では、クロス

ヘッド速度を 0.5mm/min およびスパン長を 30mm とした。平均曲げ強度は 5 本の試験片の値から算出した。また、複合体のビッカース硬度および破壊靱性をデジタルビッカース硬度計を用い、圧子圧入法 (Indentation Fracture Method, IF 法) によって測定した。測定に用いた複合体は、その表面を粒径 1 μ m のダイヤモンドスラリーを用いて鏡面にまで研磨し、その研磨表面にビッカース圧子を 98 N の荷重 (P) で 10s 圧入した。除荷後、直ちにビッカース圧痕の対角長さ (2a) およびクラック長さ (2c) を測定した。その際に、チッピングが生じた圧痕については測定から除外した。また、クラック長さと圧痕の対角長の比 (c/a) を求めたところ、すべて複合体の圧痕について、その比は 2.5 以上であった。これにより、発生したクラックは Median クラック¹¹⁾であると判断し、複合体の破壊靱性は Miyoshi の式¹²⁾によって算出した。Miyoshi の式を式 (3-1) に示す。

$$K_{IC} = 0.018 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \cdot \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3-1)$$

式 (3-1) における E および H はそれぞれヤング率とビッカース硬度である。複合体のヤング率はパルスエコー法により測定した。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 CNFs/SiC 複合体の緻密化と相変化

2000–2200°C で焼成した 1~5wt%-CNFs/SiC 複合体および SiC 単体の相対密度を Fig. 3-1 に示す。焼成温度 2100°C 以下では、すべての CNFs/SiC 複合体および SiC 単体は十分に緻密化しなかった。それら複合体の相対密度は CNFs 添加量の増加に伴って低下する傾向であった。2150°C では、1~3wt%-CNFs/SiC 複合体および SiC 単体の相対密度は 98% 以上に達した。しかし、5wt%-CNFs/SiC 複合体については、その相対密度は 95% 程度であり、2200°C で焼成しても相対密度 98% 以上には緻密化しなかった。

塩素酸ナトリウム水溶液で処理した CNFs およびそれを 2100°C および 2150°C で熱処理した CNFs の XRD パターンを Fig. 3-2 に示す。塩素酸ナトリウム水溶液で処理した CNFs はグ

ラファイトの (002) 面に起因する回折ピークが 26.4° に観察された。その CNFs を 2100°C および 2150°C で加熱してもその回折ピークは同様に現れた。

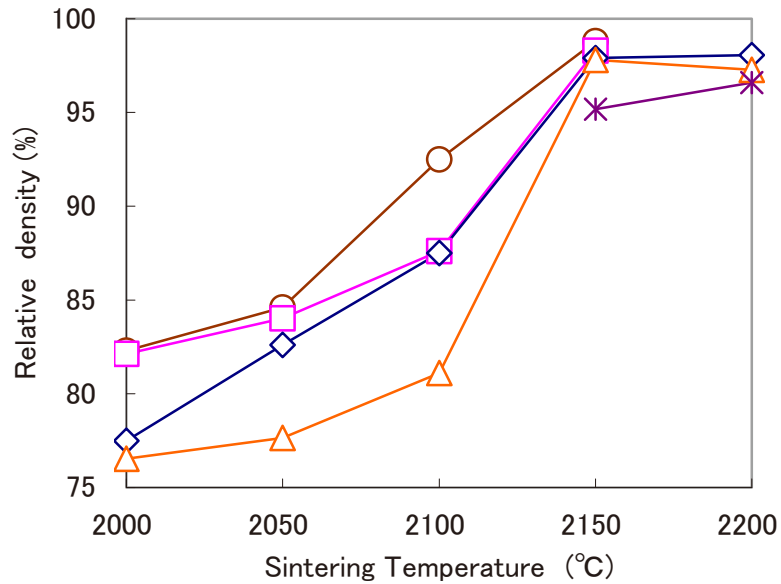


Fig. 3-1 Relative densities of (○) monolithic SiC, (□) 1wt%, (◇) 2wt%, (△) 3wt% and (*) 5wt%-CNFs/SiC composites.

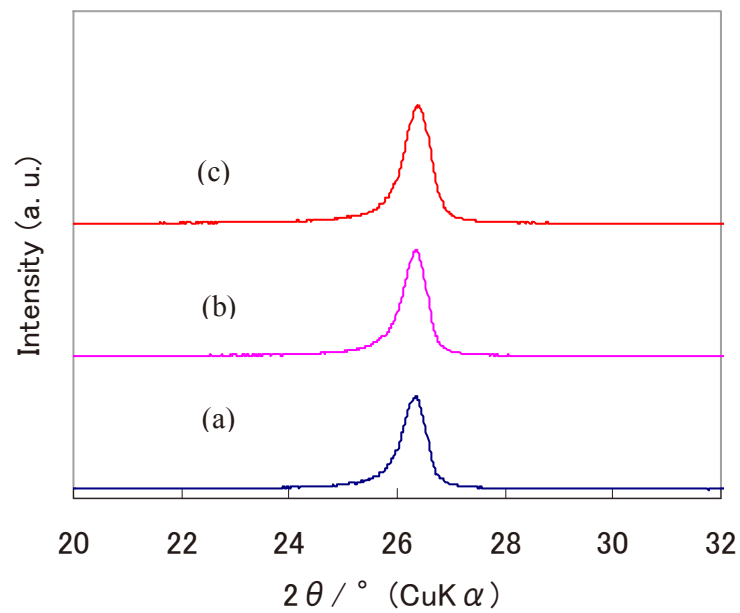


Fig. 3-2 XRD patterns of (a) CNFs treated in NaClO_3 solution and CNFs treated in NaClO_3 solution and then heated at (b) 2100°C and (c) 2150°C .

600°Cで脱脂した 3wt%-CNFs/SiC 複合体およびそれを 2050-2150°Cで焼成した複合体の XRD パターンを Fig. 3-3 に示す。600°Cの脱脂および 2100°C以下で焼成した CNFs/SiC 複合体において、CNFs の回折ピーク (Fig. 3-3 (a-c)) は CNFs の XRD パターン (Fig. 3-2) と同様に 26.4° 付近にみられた。しかし、2150°Cで焼成すると、その回折ピークは高角側へシフトした。このシフトは、2150°Cで焼成した複合体中の CNFs において CNFs の壁面に垂直方向に圧縮応力が負荷され、CNFs 内部の丸められたグラフェン層の層間が収縮したことを示唆する。2150°Cで焼成した 5wt%-CNFs/SiC 複合体では、CNFs の回折ピークのシフトはなかったことから、このような圧縮応力による収縮は SiC マトリクスの高度な緻密化によって引き起こされたと考えられる。この圧縮応力は SiC 結晶粒子と CNFs 間に緊密な結合をもたらすことを示唆する。また、26.4° 付近に現れた CNFs 回折ピーク強度は 2150°Cで強くなった。これは焼成によって生成した残留カーボンが 2150°Cでグラファイト化したためと考えられる。このグラファイトも層間が圧縮応力により収縮しているといえる。この残留カーボンについては後述する。

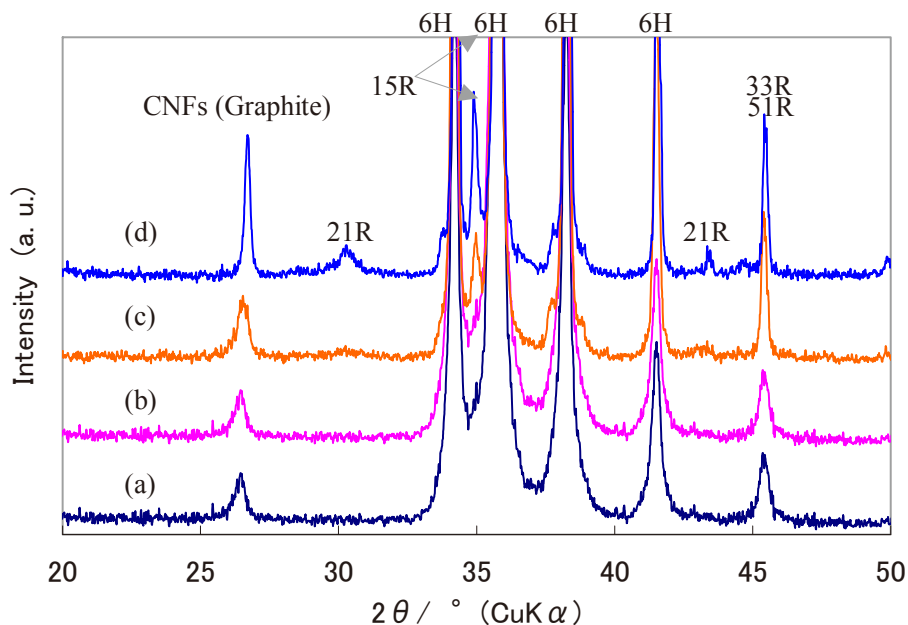


Fig. 3-3 XRD patterns of 3wt%-CNFs/SiC composite sintered at (a) 600°C, (b) 2050°C, (c) 2100°C and (d) 2150°C.

一方、複合体の SiC 結晶相として、2050°C以下では 6H, 33R および 55R が現れた。2000°C になると、それらのほかに 15R の回折ピークが 35° 付近に現れ、2150°Cにまで高くなると、15R の回折ピークはより強くなり、21R の回折ピークが 31° 付近および 43° 付近に現れた。SiC の結晶相は温度が高くなると、2H, 4H, 6H および 15R の順に変化する^{13),14)}。2200°C 付近では 15R と 6H が安定で、21R は 6H および 15R 型と比べ不安定である¹⁵⁾。ただし、ホウ素を添加することで 15R 型が安定化になる傾向がある¹³⁾。このように本研究の複合体の SiC は 6H, 15R, 21R, 33R および 51R 型からなる α 型 (α -SiC) である。

3.3.2 CNFs/SiC 複合体の微構造変化

2150°Cで焼成した 1~3wt%-CNFs/SiC 複合体および SiC 単体の研磨面の SEM 像を Fig. 3-4 に示す。これらの SEM 観察では低加速電圧 (3kV) の電子ビームを用いたため、SiC 粒子のサイズおよび形状が SEM 画像により確認することができる。1wt%, 2wt% および 3wt% CNFs/SiC 複合体の SiC 粒子は、それぞれ 5-30 μ m, 5-10 μ m および <5 μ m であり、SiC 単体の粒子 (>50 μ m) より小さかった。このように SiC 粒子は CNFs 添加量が多いほど微細にであった。SiC 単体および 1wt%-CNFs/SiC 複合体では、多くの SiC 粒子は細長く板状であったのに対して、2wt% および 3wt%-CNFs/SiC 複合体では、SiC 粒子は等軸形状であった。SiC が等軸状粒子になるのは、 α -SiC 粒子の成長を CNFs が著しく阻害したためと考えられる。この阻害は、異種粒子である CNFs が、SiC の粒界の移動速度を遅くしたことによるものである。すなわち、SiC 粒界が CNFs にピン止めされたことによって、SiC 粒子の成長が抑制されたことによるものである。

2150°Cで焼成した 2wt%-CNFs/SiC 複合体の研磨面の二次電子像と反射電子像を Fig. 3-5 に示す。二次電子像には、Fig. 3-4 および Fig. 3-5(a) に見られるように暗い部分が観察される。これらの暗い部分は気孔と考えられる。しかし、このような暗い部分は 2 種類に分けることができる。一つは、Fig. 3-5 (a) に矢印で示した暗い部分で、これは Fig. 3-5

(a) の二次電子像では観察されたが、Fig. 3-5 (b) の反射電子像では観察されなかった。もう一つは二次電子および反射電子像の両方で観察される暗い部分である。前者の暗い部分は、比較的小さく球状で、SiC の粒界だけではなく SiC 粒内にも分散されていた。すなわち、これらの暗い部分は本来の気孔である。中空で小さいため、反射電子像では明瞭に現れなかったと考えられる。他方、後者の暗い部分は、より大きく不規則な形状で、SiC 粒界に分散されていた。これらを高倍率で観察すると、微粒子などが中に観察された。すなわち、これらの暗い部分は残留カーボンおよび CNFs 凝集体から成るカーボンであると考えられる。残留カーボンは、真空脱脂によりエポキシ樹脂およびゲル化開始剤が熱分解されて形成されたものである。カーボンは SiC の Si より軽い元素であるため、反射電子像では暗い像として現れた。

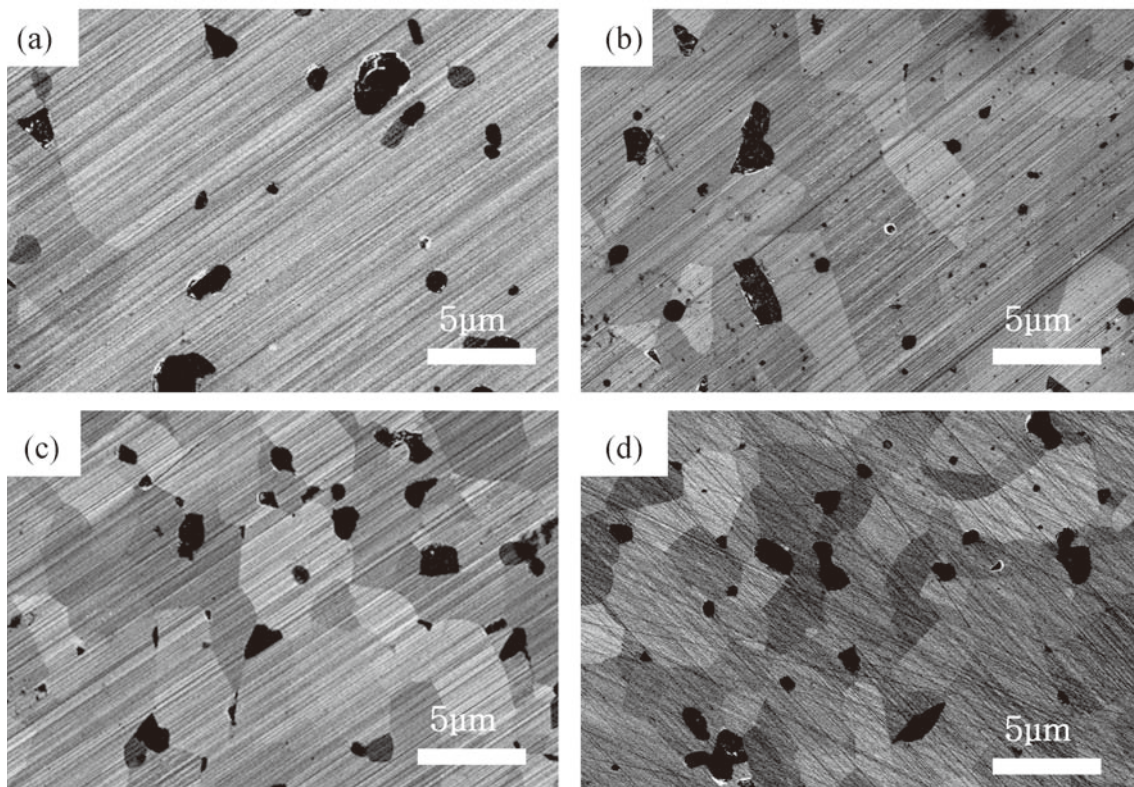


Fig. 3-4 SEM images of polished surfaces of (a) monolithic SiC and (b) 1wt%, (c) 2wt% and (d) 3wt%-CNFs/SiC composites sintered at 2150°C.

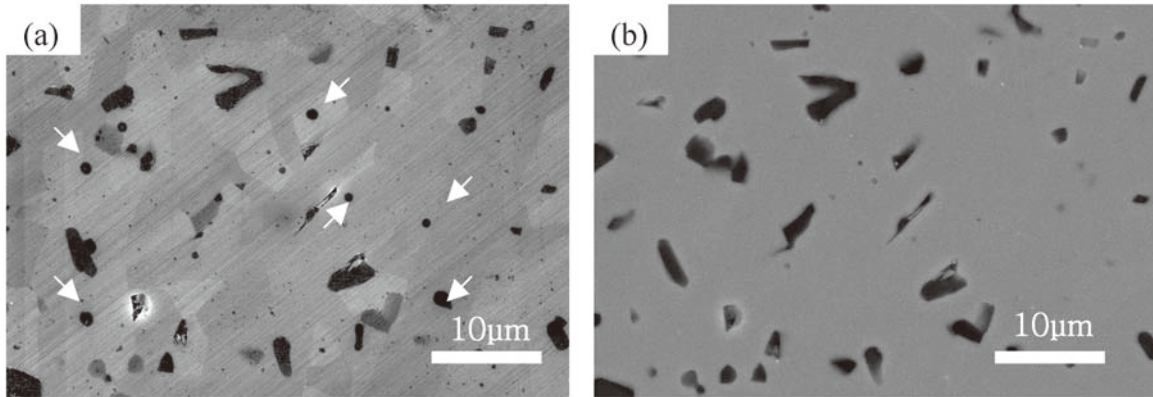


Fig. 3-5 (a) Secondary and (b) reflection electron images of polished surface of 2wt%-CNFs/SiC composite sintered at 2150°C.

2150°Cで焼成した 2wt%-CNFs/SiC 複合体の研磨面の STEM 像および Z-コントラスト像を Fig. 3-6 に示す。 Fig. 3-6 (a) の STEM 画像にはコントラストの差はあまりないが、その Z-コントラスト画像 (Fig. 3-6 (b)) には明らかに大きなコントラストの差がみられる。 Z-コントラストは原子番号の二乗に比例するため、Fig. 3-6 (b) の画像中の暗い領域は CNFs および残留カーボンであると考えられる。それらのサイズおよび形状から判断すると、Fig. 3-6 (b) 中の細い矢印で示した暗い領域は、CNFs 長軸に対して垂直にスライスされた CNFs の断面で、これらは SiC 粒内に分散されている。点線の矢印で示した暗い領域は斜めにスライスした CNFs の断面といえる。太い矢印で示されたものは、SiC 粒界にある 2-3 本の CNFs からなる束 (バンドル) をスライスした断面といえる。このように、SiC 粒界において CNFs および残留カーボンからなる大きな凝集体を形成すると同時に、一本の CNF および何本かの CNFs からなるバンドルが SiC の粒内および粒界に分散していた。

3wt%-CNFs/SiC 複合体における CNFs と SiC 粒子の界面の STEM 像を Fig. 3-7 に示す。これより、規則的に配列する CNFs の層状構造が明瞭に観察される。CNFs と SiC 粒子は密着しており、CNFs と SiC の界面には隙間および第二相は観察されなかった。さらに、界面は明瞭ではなく、CNFs と SiC 粒子が非常に緊密に結合していると考えられる。

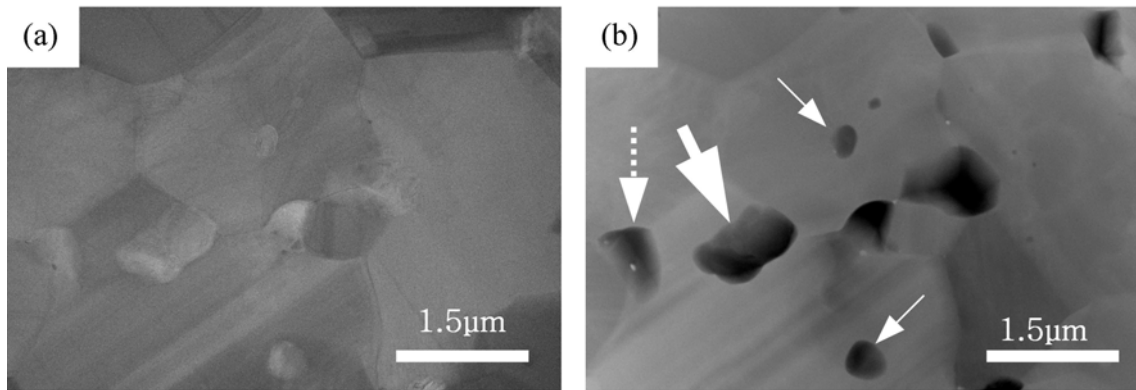


Fig. 3-6 (a) STEM and (b) Z-contrast images of 2wt%-CNFs/SiC composite sintered at 2150°C.

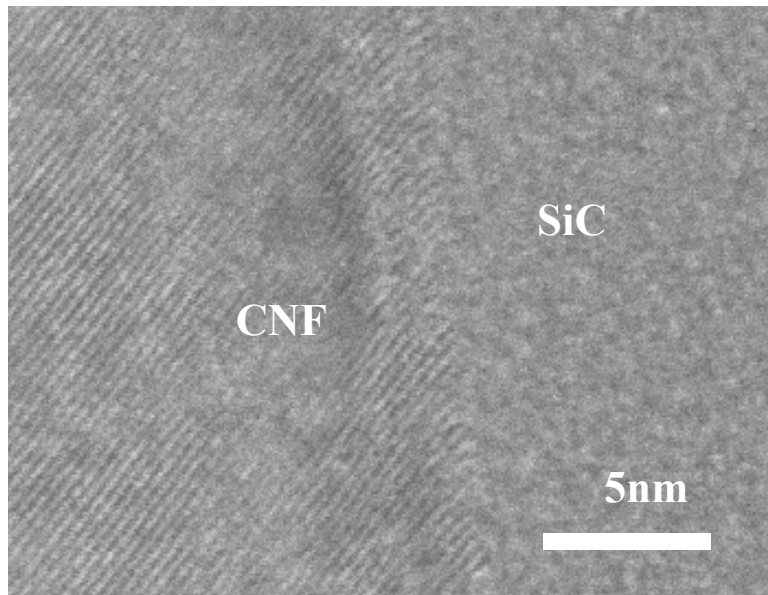


Fig. 3-7 STEM image of interface between CNF and SiC grain in 3wt%-CNFs/SiC composite sintered at 2150°C.

3wt%-CNFs/SiC 成形体および 2050-2150°Cで焼成した 3wt%-CNFs/SiC 複合体の破断面の SEM 像を Fig. 3-8 に示す。Fig. 3-8 (a) より、CNFs が成形体中に分散していることがわかる。2050-2100°Cで焼成すると、SiC 粒子は部分的に緻密化していた。その緻密化した部分では SiC の粒成長が進行していた。また、このような部分では CNFs がほとんど観察されなかった。すなわち、複合体の緻密化は CNFs および残留カーボンがほとんど含まれていな

いSiC凝集粒子内から始まったといえる。このようなSiC凝集体内の緻密化はCNFsを含むことで阻害され、また、SiC凝集粒子間にCNFsがあると、それら凝集粒子間の緻密化もCNFsによって阻害される。このため、2000-2100°Cでは、CNFsの添加量が増加すると、複合体

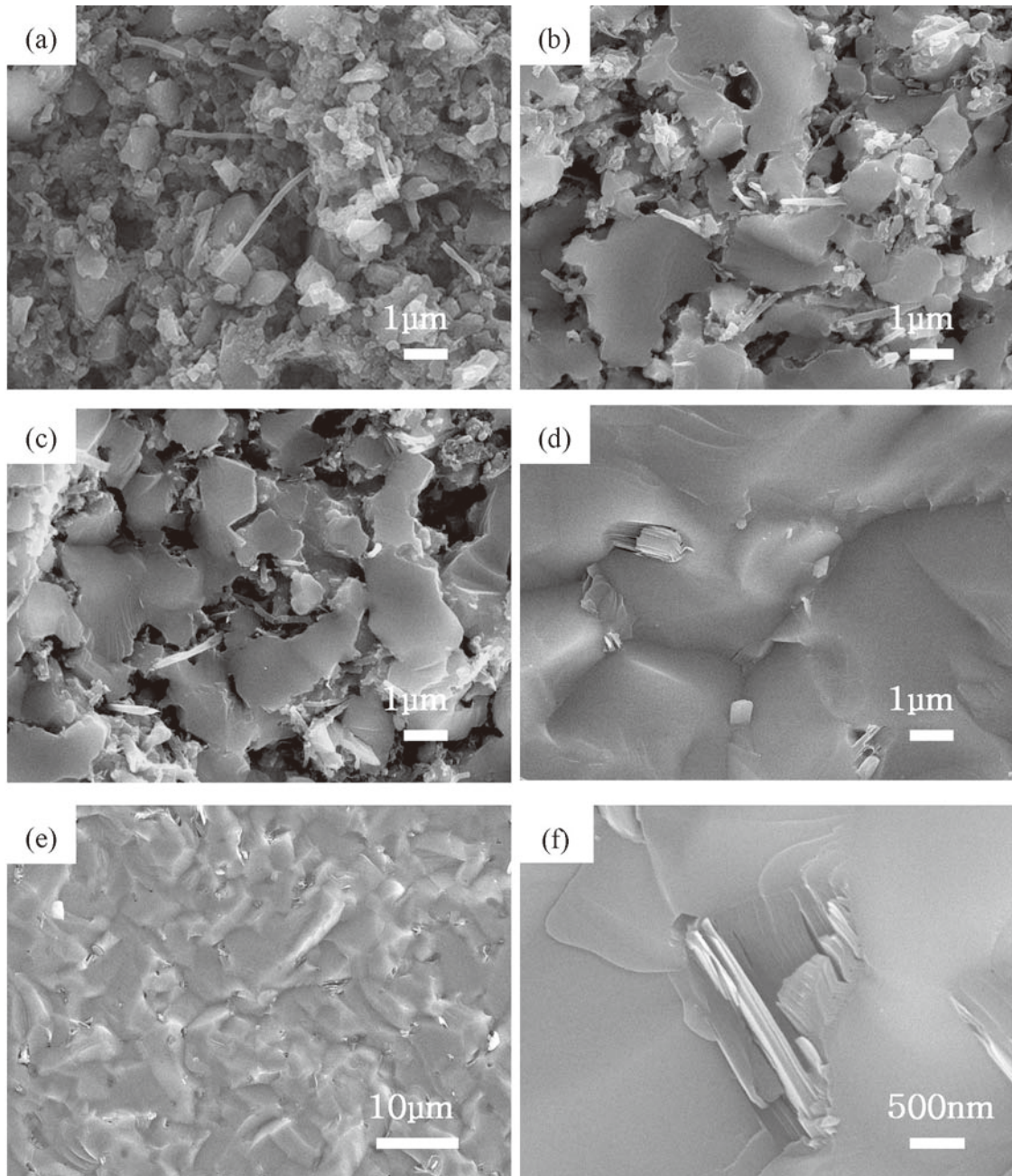


Fig. 3-8 SEM images of fracture surfaces of (a) 3wt%-CNFs/SiC green compact and the composite sintered at (b) 2050°C, (c) 2100°C, (d), (e) and (f) 2150°C.

の相対密度はより低下する傾向になったと考えられる。2150°Cでは緻密化とともにSiCの粒成長が著しく進行した。また、Fig. 3-3に示すように2150°Cでは、SiCの結晶形も変化した。結晶形が変化するときには、SiC中のSiとCの原子が移動する。このとき、Hedvall効果と同様に、SiとCの原子の動きによるSiC結晶格子の弛緩によってSiおよびCの拡散が加速され、その結果、2150°Cでは焼結が著しく進行したと考えられる。このような著しい緻密化および粒成長が生じることによって、一部のCNFsはSiC粒子内部に取り込まれ、また、一部のCNFsはSiC粒界とともに移動して集合することで、Fig. 3-6に示すようなCNFsのバンドルを粒内で形成したと考えられる。さらに、一部のCNFsおよび残留カーボンはSiC粒界とともに移動して、SiC粒界のある一定の場所に集まることで、Fig. 3-4およびFig. 3-5にみられるような大きなカーボン凝集体を形成した。2050-2100°Cでは(Fig. 3-8 (b) および (c))、残留カーボンは1 μ m以下の微粒子でアモルファスと考えられる。2150°Cでは、それらがグラファイトに変化(Fig. 3-3)し、そのようなグラファイトと考えられる層状構造を有する板状粒子がFig. 3-8 (f)において観察される。

3.3.3 CNFs/SiC複合体の機械的性質

作製した1~5wt%-CNFs/SiC複合体およびSiC単体の機械的性質をTable 3-1に示す。CNFs添加量0~3wt%の範囲内では、CNFs添加量が増加するに従って、複合体の破壊靱性は向上することが示された。3wt%-CNFs/SiC複合体の破壊靱性が5.0 MPa \cdot m^{0.5}で最大を示し、SiCの破壊靱性(3.3 MPa \cdot m^{0.5})と比較して52%向上した。しかし、5wt%-CNFs/SiC複合体の破壊靱性はさらに向上することはなかった。これは複合体中でCNFs凝集体が増加したためと考えられる。つまり、5wt%-CNFs/SiC複合体に添加したCNFsは塩素酸ナトリウム水溶液で酸化処理されてなかったため、分散性が悪く、複合体中にCNFsが均一分散されなかったためである。

CNFs 添加量が増加するに従って、複合体のヤング率は低くなることが示された。これは CNFs 壁に垂直方向のヤング率が低いこと、気孔がほんのわずかであるが多くなったことによるものと考えられる。また、CNFs 添加量が増加しても 1~2wt%-CNFs/SiC 複合体のビッカース硬度には大きな差がみられなく、3wt%-CNFs/SiC 複合体の硬度は最も高かった。これは複合体の微構造が最も微細であったためと考えられる。

Table 3-1 Mechanical properties of fabricated monolithic SiC and 1~5wt%-CNFs/SiC composites.

CNFs contents (wt%)	NaClO ₃ treatment	Sintering temperature (°C)	Relative density (%)	Fracture toughness (MPam ^{0.5})	Bending strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Vickers hardness (GPa)
0	-	2150	98.8	3.3±0.2	397±15	425.8	22.7
1	Yes	2150	98.4	4.2±0.6	456±05	415.1	23.1
2	Yes	2150	97.9	4.3±0.3	421±42	401.3	22.9
3	Yes	2150	98.1	5.0±0.9	420±42	387.0	25.0
5	No	2200	96.6	4.9±1.1	426±35	369.0	21.7

2150°Cで焼成したSiC単体および3wt%-CNFs/SiC複合体のビッカースクラックのSEM像をFig. 3-9に示す。Fig. 3-9 (a) および (b) にみられるように、両者ともにクラックの偏向が観察された。3wt%-CNFs/SiC 複合体のビッカースクラックには CNFs のブリッジングやプルアウトが観察された。しかし、プルアウトされた CNFs の長さが短く、CNFs が破断されていた (Fig. 3-9 (c) 参照)。一方で、Fig. 3-9 (d) に示すように、何本かの CNFs はクラックの両側を架橋 (太線の矢印で示された) しており、その架橋している CNFs の直径は他の CNFs (細線の矢印で示された) より太いことがわかる。これより、架橋している CNFs は SiC を表面に纏ったものであることが示唆され、CNFs と SiC 粒子が非常に密着しているといえる。このように、破壊靱性の向上は SiC と密着した CNFs のブリッジングやプルアウトに起因しているといえる。

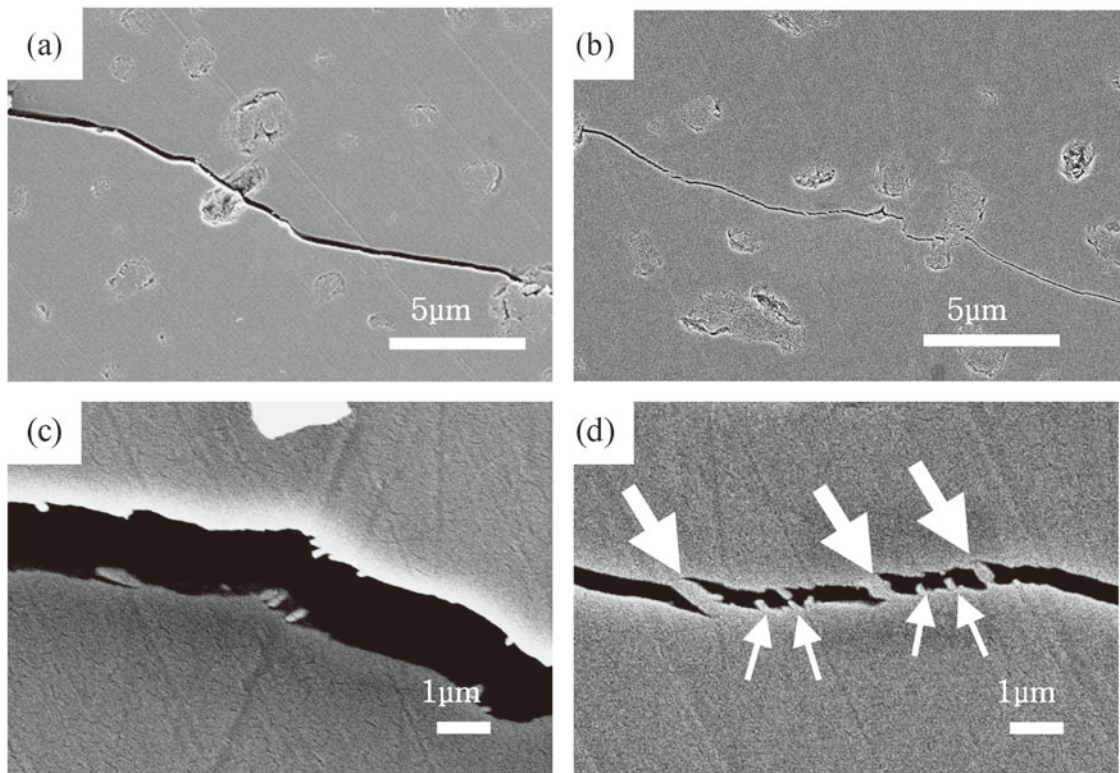


Fig. 3-9 SEM images of Vickers cracks on the surfaces of (a) monolithic SiC, and (b), (c) and (d) 3wt%-CNFs/SiC composite sintered at 2150°C.

CNFs と SiC の緊密な結合は、CNFs と SiC 粒子の間での化学結合の形成によるものと考えられる。SiC の酸化については、アクティブ酸化(Active oxidation)とパッシブ酸化(Passive oxidation)の 2 つのカテゴリに分けられることが知られている。低酸素分圧において、反応式 (3-2) ¹⁶⁾⁻²⁰⁾に従って SiC のアクティブ酸化が 1150-2450°C で起こる。アクティブ酸化では、SiO (g) が生成するため、重量減少を行う。



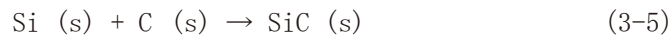
近年、SiC の熱分解によってカーボンナノチューブ およびグラフェンが生成することが報告されている ²¹⁾⁻²⁷⁾。これは反応式 (3-3) に従って起こる。



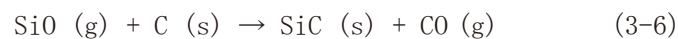
真空中または不活性ガス雰囲気中、1250°C 以上で SiC を加熱すると、わずかに存在する酸素と SiC 表面の Si 原子が反応し、SiC 表面から Si のみが SiO として選択的に除去され、残され

たC 原子が、表面にエピタキシャル成長してカーボンナノチューブやグラフェンとなる。

一方で、熱力学計算によると、一定の温度範囲において、2 段階の反応（反応式 (3-4) および (3-5)）により、一度生成した SiO (g) が再び SiC へ変化することがある²⁸⁾。



また、Norimatsu ら²⁴⁾は反応式 (3-6) の Gibbs 自由エネルギーは 1200°C で -192 kJ/mol という大きな負の値を示し、SiO (g) と C (s) が共存する場合、Si-C 結合を自発的に形成する^{29),30)}ことを報告した。実際に、多量の SiO (g) が存在すると、SiC の結晶成長につながる³¹⁾。



本研究でのアルゴン雰囲気における低酸素分圧下の CNFs と SiC との界面反応について、Fig. 3-10 を用いて説明ができる。反応式 (3-2) および (3-3) に従って、SiC 粒子と残留酸素が反応して生成した SiO (g) (Fig. 3-10(b)) は、反応式 (3-4) に基づいて、SiC 粒子と反応し、Si (s) および CO (g) を生成 (Fig. 3-10(c)) する。生成した Si (s) は、反応式 (3-5) に基づいて、カーボン (CNFs, 残留カーボンおよび反応式 (3-3) に従って生成したカーボン) と反応し、SiC を生成する (Fig. 3-10(d))。あるいは SiO (g) は、反応式 (3-6) に基づいて、C (s) と直接反応して SiC を生成する。このように SiO (g) や Si (s) が CNFs と反応して、CNFs 表面に SiC が生成すると、SiC と CNFs の間に化学結合が形成される。この化学結合が CNFs と SiC 粒子を密着させたと考えられる。

1wt%-CNFs/SiC 複合体の曲げ強度は SiC 単体よりも高かった。しかし、CNFs の添加量をさらに増加すると、曲げ強度は SiC 単体よりも少し高くなったが、1wt%-CNFs/SiC 複合体よりも低下した。多量の CNFs を添加することで、SiC 粒子が小さくなる一方で、カーボン凝集体などの破壊源となる欠陥のサイズの増大が起こり、それが曲げ強度低下の原因になったと考えられる。極めて少量でも大きな CNFs 凝集体がセラミックスに存在すると、それ

が破壊源となり、セラミックスの機械的強度を大幅に低下させる。このため、CNFs 添加量の増加に従って複合体の破壊靱性は向上しても、その曲げ強度は常に増加するとは限らない。結果として、本研究では 1wt%-CNFs/SiC 複合体の曲げ強度が最大を示した。

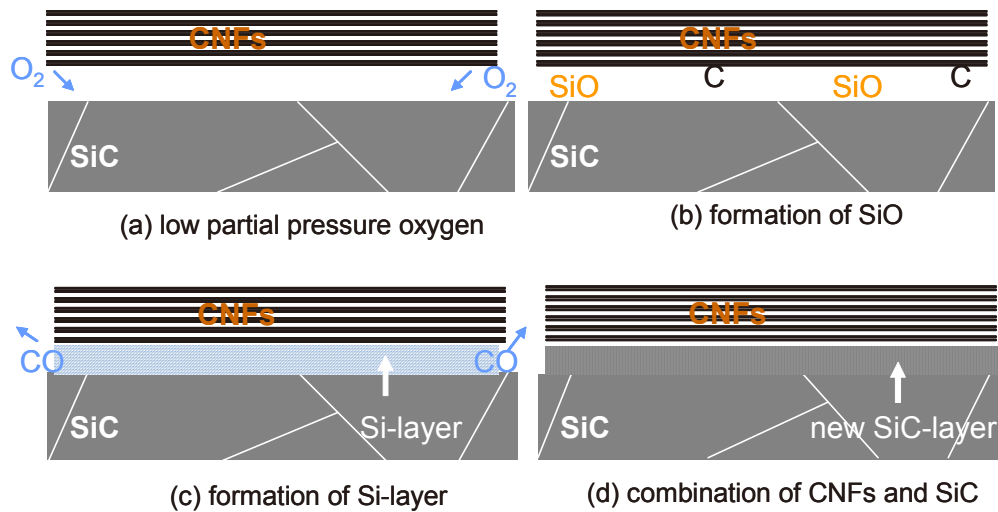


Fig. 3-10 Illustration of a reaction process generated in the interface between CNFs and SiC.

2150°Cで焼成した SiC 単体および 1~3wt%-CNFs/SiC 複合体を機械加工した部分の顕微鏡写真を Fig. 3-11 に示す。SiC 単体では精密加工プロセス中にチッピングが顕著に発生していることがわかる (Fig. 3-11 (b))。1~2wt%の CNFs を添加すると、複合体のチッピングは減少する傾向がみられ (Fig. 3-11 (c)および(d))、3wt%-CNFs/SiC 複合体ではそのようなチッピングがほとんど観察されなかった (Fig. 3-11 (e))。これは CNFs を SiC へ添加することで複合体の破壊靱性が向上したと微構造が微細化したことによるものと考えられた。

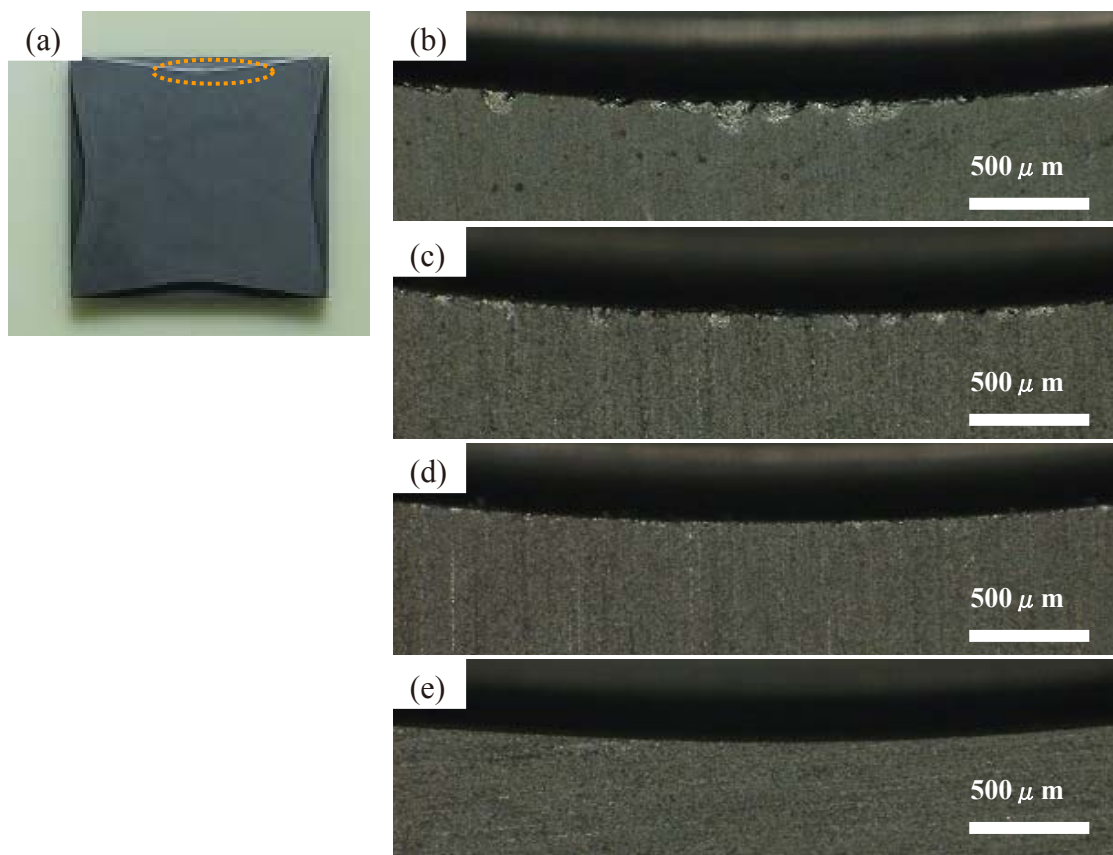


Fig. 3-11 (a) Overview of machining monolithic SiC, microphotographs of machining surfaces of (b) monolithic SiC and (c) 1 wt%, (d) 2 wt% and (e) 3wt%-CNFs/SiC composites sintered at 2150°C.

3.4 まとめ

1~5wt%のCNFsとSiCのスラリーを用いてゲルキャスト法で調製した複合粉末成形体を、アルゴン雰囲気中で常圧焼成させることでCNFs/SiC複合体を作製した。その結果、以下のことがわかった。

① CNFsを1wt%，2wt%および3wt%添加した複合体が緻密化する常圧焼成の条件

1~3wt%-CNFs/SiC複合体は、2100°C以下で常圧焼成しても十分に緻密しなかったが、2150°Cで常圧焼成すると、相対密度98%以上にまで緻密化した。

② CNFsが複合体のSiC結晶相，焼結挙動および微構造に与える影響

2150°Cで焼成した1~3wt%-CNFs/SiC複合体のSiCは6H, 15R, 21R, 33Rおよび51R型からなるタイプの α -SiCであった。この複合体中のCNFsはSiC母相の緻密化によって直径方向に収縮していると考えられた。また、ゲル化剤として添加したエポキシ樹脂および開始剤は600°Cでの真空脱脂によって熱分解し、2150°Cではグラファイト化した。この緻密化した複合体では、CNFsの添加により、SiCの粒成長が顕著に抑制され、粒子形状は板状から等軸状へ変化した。これは、SiC粒子の成長をCNFsが著しく阻害したため、異種粒子であるCNFsが、SiCの粒界の移動速度を遅くしたことによるものと考えられた。すなわち、SiC粒界がCNFsにピン止めされたことによって、SiC粒子の成長が抑制された。

そして、これら複合体の焼結プロセスは次のように考えられた。2050-2100°Cで焼成すると、SiC粒子は部分的に緻密化した。その緻密化した部分ではSiCの粒成長が進行していた。その緻密化はCNFsおよび残留カーボンがほとんど含まれていないSiC凝集粒子内から始まった。2150°Cでは緻密化とともにSiCの粒成長が著しく進行した。このような著しい緻密化および粒成長が生じることによって、一部のCNFsはSiC粒子内部に取り込まれ、また、一部のCNFsはSiC粒界とともに移動して集合することで、CNFsのバンドルを粒内で形成したと考えられた。さらに、残留カーボンおよび一部のCNFsはSiC粒界とともに移動してSiC粒界に大きな凝集体(約5 μ m)を形成した。

③ CNFsが複合体の破壊靱性および曲げ強度に与える影響

3wt%-CNFs/SiC複合体が最大の破壊靱性(5.0 MPa \cdot m^{0.5})を示し、SiC単体と比べ52%向上した。向上した破壊靱性は、SiCとCNFsが反応することで緊密に結合したCNFsのブリッジング効果やプルアウト効果によるものと考えられた。1wt%-CNFs/SiC複合体の曲げ強度はSiC単体よりも高かったが、CNFsの添加量をさらに増加すると、その曲げ強度は低下した。カーボン凝集体などの破壊源となる欠陥のサイズの増大が起こり、曲げ強度が低下したと考えられた。SiC単体で精密加工プロセス中に発生したチッピングは3wt%のCNFsの添加によってほぼなくなった。これは複合体の破壊靱性が向上したことで微構造が微細化

したことによるものと考えられた。

④ 複合体中の CNFs と SiC の間での界面反応

CNFs と SiC が密着する要因としては、CNFs と SiC 粒子の界間で部分的に化学結合が形成することであると考えられた。アルゴン雰囲気における低酸素分圧下では、SiC と残留酸素が反応して生成した SiO (g) が SiC と反応し、生成した Si が C (CNFs) と反応して SiC を生成させ、あるいは SiO (g) が CNFs と直接反応して SiC を生成させたと考えられた。これらによって、生成した SiC が SiC と CNFs の間に化学結合を形成させたと考えた。

参考文献

- 1) T. T. Shin and J. Opoku, *Eng. Fract. Mech.*, 12, 479-498 (1979).
- 2) K.T. Faber and A.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, (6) 94-96 (1983).
- 3) 鈴木恵一朗, セラミックス, 31, No.7, 571-572 (1996).
- 4) Z. Ma, J. Wu, BQ. Wei, J. Liang, DH. Wu, *J. Mater. Sci.*, 33, 5243-5246 (1998).
- 5) DL. Jiang, JX. Zhang, ZH. Lv, *Euro. Ceram. Soc.*, 32, 1419-1425 (2012).
- 6) K. Hirota, H. Hara, M. Kato, *Mater. Sci. Eng. A*, 458, 216-225 (2007).
- 7) Y. Morisada, Y. Miyamoto, Y. Takaura, K. Hirota, N. Tamari, *Int. J. Refract. Met. H.*, 25, 322-327 (2007).
- 8) K. Shimoda, T. Hinoki, A. Kohyama, *Compos. Sci. Technol.*, 70, 387-392 (2010).
- 9) CPDS: Powder Diffraction File, No.29-1129 (1979).
- 10) VGCF製品カタログ, 昭和電工.
- 11) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, C-116 (1982).
- 12) T. Miyoshi, N. Sagawa and T. Sasa, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 51, 2489-2497 (1985).
- 13) H. Tanaka, *J. Ceram. Soc. Japan*, 119, 218-233 (2011).
- 14) H. Tanaka, N. Hirosaki and T. Nishimura, *J. Ceram. Soc. Japan*, 111, 878-882 (2003).
- 15) Y. Inomata, M. Mitomo, Z. Inoue and H. Tanaka, *J. Ceram. Soc. Japan* 77, 130-135 (1969).
- 16) E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, F.A. Brassart, *J. Electrochem. Soc.* 113, 1311-1314 (1966).
- 17) A.Heuer and V. L. K. Lou, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 2785-3128 (1990).
- 18) K. L. Luthra, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1095-1103 (1991).
- 19) T. Narushima, T. Goto, Y. Iguchi and T. Hirai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2583-2586 (1991).
- 20) T. Narushima, T. Goto, Y. Iguchi and T. Hirai, *Mater. Trans. JIM*, 38, 821-835 (1997).
- 21) M. Kusunoki, M. Rokkaku, T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2620-2622 (1997).
- 22) M. Kusunoki, T. Suzuki, K. Kaneko, M. Ito, *Philos. Mag. Lett.*, 79, 153-161 (1999).

- 23) K. Zhu, Li. Guo, J. Lin, W. Hao and J. Shang, *Appl. Phys. Lett.* 100, 023113 (2012).
- 24) W. Norimatsu, J. Takada and M. Kusunoki, *Phys. Rev. B* 84, 035424 (2011).
- 25) M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, F. Börrnert, F. Schäffel, I. Ibrahim, *Nanoscale Res. Lett.* 6, 303-312 (2011).
- 26) T. Yamauchi, K. Nagamatsu, Y. Karayama, M. Naitoh, S. Nishigaki, H. Okado, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 930-933 (2009).
- 27) Z. Wang, Q. Fu, XJ. Xu, HB. Zhang, WL. Li, M. Gao, DL. Tan, XH. Bao, *Chem. Phys. Lett.* 503, 247-251 (2011).
- 28) YK. Li and ZJ. Zhou, "Ceramics of Cermics Materials", Beijing Institute of Technology, Beijing, China, 243-249 (2007).
- 29) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry* (Pergamon, New York, 1979) 5th ed.
- 30) M. Nagamori, J-A. Boivin, A. Claveau, *J. Non-Cryst. Solids* 189, 270-276 (1995).
- 31) T. Maruyama, W. Norimatsu, M. Kusunoki, *Physica E*, 42, 767-770 (2010).

第 4 章

CNFs への SiC コーティング およびその表面特性

第4章 CNFs への SiC コーティングおよびその表面特性

4.1 はじめに

第3章では、3wt%-CNFs/SiC 複合体の破壊靱性は SiC 単体と比較して 53%増加したことを示した。この破壊靱性の向上は、SiC マトリクスと緊密に結合した CNFs のブリッジング効果やプルアウト効果に起因していると考えられた。

そこで、CNFs 表面に SiC コーティング層を作れば、SiC コーティングした CNFs (SiC-coated CNFs) は SiC マトリクスとさらに強く結合し、破壊靱性をさらに向上できると考えた。また、SiC-coated CNFs が SiC の粒成長にともなう CNFs の移動を抑制することが出来れば、複合体中に大きなカーボン凝集体が形成せず、強度の増加も期待できる。

Morisada ら¹⁾⁻³⁾ は簡単な装置を用いて約 0.03 Pa 真空雰囲気中で SiO 粉末をダイヤモンド粒子や CNTs とともに加熱することで、ダイヤモンド粒子や CNTs の表面に SiC をコーティングしたと報告した。さらに、彼らは SiC コーティングした CNTs を SiC セラミックスへ均一分散させることによって、得られた CNTs/SiC 複合体の破壊靱性が向上したと報告した。一方、Zhao の研究グループは、大気中にあるコークスベッド中で、シリコン源としてポリカルボシラン、Si と SiO₂ 混合粉末および SiO₂ 粉末を用い、それらを CNTs とともに加熱することにより、CNTs 表面に薄い SiC_xO_y コーティング (ポリカルボシをシリコン源として)⁴⁾、SiC コーティング (Si と SiO₂ 混合粉末をシリコン源として)⁵⁾ およびアモルファス SiO₂ コーティング (SiO₂ 粉末をシリコン源として)⁶⁾ を形成したと報告した。また、アルゴン気流中で、Si 破片⁷⁾ あるいは Si と SiO₂ の混合粉末⁸⁾ を CNTs とともに加熱することで、SiC ナノロッドが形成したことも報告している。

以上のようにアルゴン気流中で CNTs 表面に SiC を生成された報告例はあるが、アルゴン雰囲気中で CNTs 表面に SiC コーティングした報告例がこれまでにない。アルゴン雰囲気中で CNTs 表面に SiC コーティングができれば、通常用いられているアルゴン雰囲気炉で SiC

コーティングした CNTs の大量生産が可能になる。また、SiC コーティングした CNTs の分散性についての報告例もない。

本章では、シリコン源として SiO₂ 粉末、Si と SiO₂ との混合粉末および SiO 粉末を用いて、それらをアルゴン雰囲気中で CNFs とともに 1400–1800°C で加熱し、CNFs 表面への SiC コーティングを試み、以下の 3 項目を詳細に検討した。

- ① シリコン源の違いが CNFs 表面での生成相およびその生成量へ与える影響について
- ② 異なるシリコン源を用いて調製した SiC-coated CNFs 表面の微細構造の変化および表面特性について
- ③ SiC-coated CNFs の水中における分散性について

4.2 実験方法

4.2.1 CNFs への SiC コーティング

第 2 章および第 3 章で用いた CNFs (VGCF-H, 繊維径 150 nm, 繊維長 8 μm, 昭和電工) を本章でも用いた。シリコン源としてアモルファス SiO₂ 粉末 (S0-E1, 純度 99.9%, アドマテックス), モル比で 1 : 1 とした Si (Hi-A1, 純度 99.999%, 山石金属) と上記アモルファ

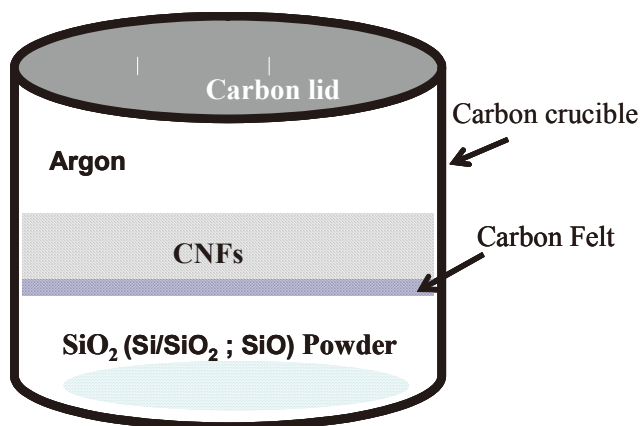


Fig. 4-1 Schematic illustration of setting of starting materials.

ス SiO₂ 粉末との混合粉末(この混合粉末を Si/SiO₂ 粉末と示す)および SiO 粉末(SMOH-130109, 純度 99.9%, 大阪チタニウムテクノロジー)を用いた。Fig. 4-1 に示すように SiO₂, Si/SiO₂ および SiO 粉末をカーボン坩堝の底部に配置し、その上部にあるカーボンフェルト上に CNFs 粉末を配置した。CNFs とシリコン源とした粉末の重量比は 1 : 1 とした。坩堝にカーボンの蓋をしてアルゴン雰囲気中で 1400-1800°C, 保持時間 2h として加熱した。このときの昇温速度は 5°C/min とした。

4.2.2 評価方法

SiO₂, Si/SiO₂ および SiO 粉末を CNFs とともに加熱したときに生成する結晶相を粉末 X 線回折 (XRD) 法で分析した。それらの微細構造を走査電子顕微鏡 (SEM), 透過電子顕微鏡 (TEM) および走査 TEM (STEM) を用いて観察した。SEM 観察では、電子線の加速電圧を 1kV あるいは 5kV とした。CNFs の分散性については以下のように評価した。未処理 CNFs, 酸化処理した CNFs および SiC-coated CNFs を、アンモニウムナフタレンスルホン酸系界面活性剤で pH10 とした蒸留水にそれぞれ添加し、超音波を 1h 照射して得られた分散液を 10 日間静置した。その静置した分散液中の CNFs の沈降状態を観察した。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 CNFs 表面における生成相

SiO₂, Si/SiO₂ および SiO 粉末とともに 1400-1800°C で加熱した CNFs の XRD パターンを Fig. 4-2 に示す。全てのパターンにおいて、グラファイトの (0 0 2) 面に起因する回折ピークが 26.4° に観察された。また、1600°C および 1800°C で加熱したサンプルの XRD パターンには、β-SiC の (1 1 1) 面に起因する回折ピークが 35.7° に現れた。1400°C の加熱では、β-SiC に起因する回折ピークは、Si/SiO₂ および SiO 粉末とともに加熱した CNFs のパターンにのみほんのわずかに観察された。SiO₂ 粉末とともに加熱した CNFs のパターンには観察されなかった。

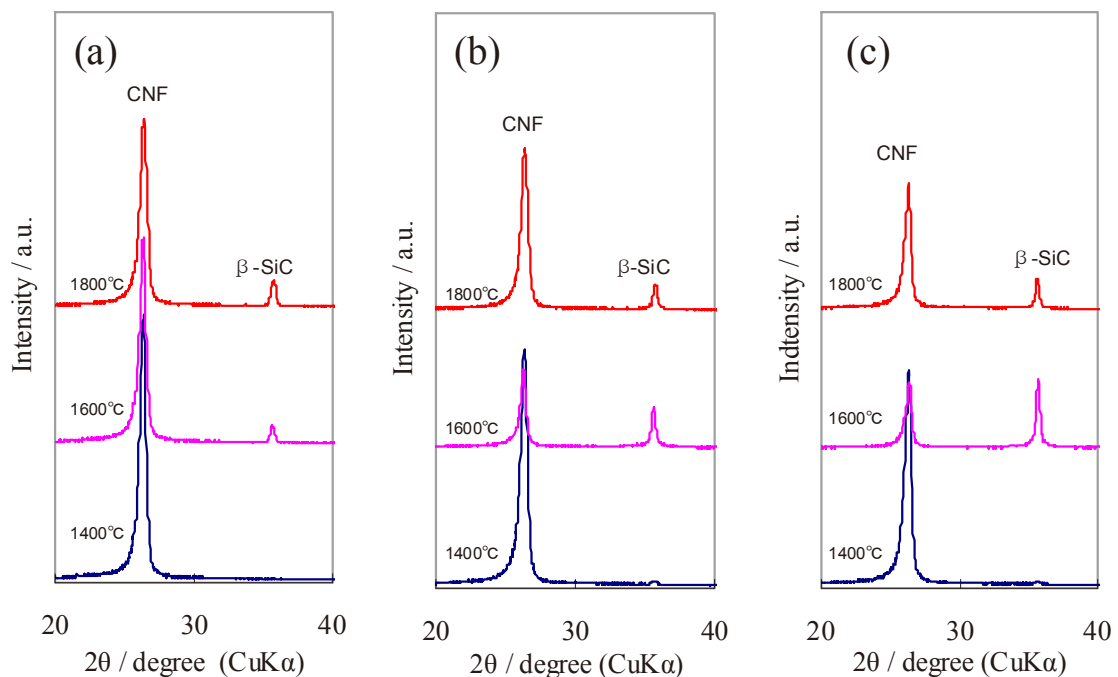
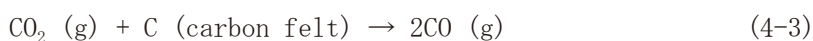
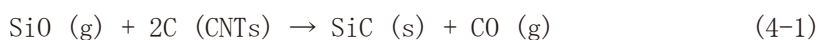


Fig. 4-2 XRD patterns of the CNFs heated with (a) SiO₂, (b) Si/SiO₂ and (c) SiO powders at 1400-1800°C.

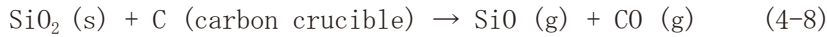
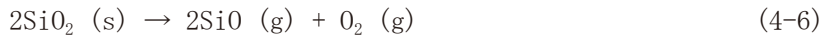
Morisada ら^{1),9)} は 1150-1550°C で CNTs 表面に SiC コーティング層を生成するには、2 段階を経ると報告している。第 1 段階では、反応式 (4-1) に示すように、SiO (g) と CNTs の表面が反応することで薄い SiC 膜を生成する。それにより、CNTs 表面層はカーボンから SiC 膜へと転換する。第 2 段階では、反応式(4-2)に基づいて、SiO (g) と CO (g) が反応して、第 1 段階に転換された薄い SiC 膜の表面にナノサイズの SiC 相を生成する。反応式 (4-2) によって生成された CO₂ (g) は、反応式 (4-3) に従って、C(carbon felt)と反応して CO (g) に変換する。反応式 (4-3) による CO (g) 生成は反応式 (4-2) を制御する⁹⁾。



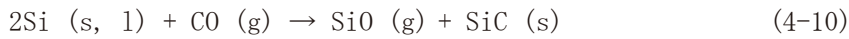
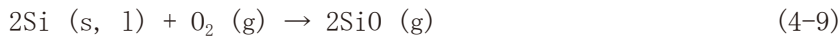
さらに、Morisada ら²⁾ は、約 1200°C の真空中では、反応式 (4-4) に従って、SiO 粉末は SiO (g) へ変化することを示している。



一方、Si/SiO₂ 粉末は、コークスベッド中で 1300°C以上で加熱すると、反応式 (4-5) に基づき、Si (s) と SiO₂ (s) が反応して SiO (g) を生成する。生成した SiO (g) は CNTs と反応して SiC を生成する⁶⁾ (反応式 (4-1))。さらに、SiO₂ (s) は約 1600°Cでは、反応式 (4-6) に従って、熱分解して SiO (g) を生成する。また、SiO₂ (s) は、反応式 (4-7) および (4-8) に従って、CO (g) および C (カーボンるつぼ) と反応して SiO (g) を生成する¹⁰⁾。



Si 粉末は、反応式 (4-9) および (4-10) に従って、O₂ (g) や CO (g) と反応して SiO (g) を生成する。さらに、Si 粉末は、反応式 (4-11) に従って、直接気化する⁵⁾。



本研究において、SiO₂ 粉末をシリコン源として用いて CNFs とともにアルゴン雰囲気中で加熱した場合には、SiO₂ 粉末は、約 1600°C以上で反応式 (4-6) に従って、SiO (g) を生成したといえる。そのため、1400°Cでは β-SiC が生成されず、1600°C以上で反応式 (4-1)、(4-2) および (4-3) に従って、β-SiC が生成したと考えられる。また、SiO₂ 粉末は、反応式 (4-1) および (4-3) に従って生成した CO (g)、あるいは C (carbon crucible) と、反応式 (4-7) および (4-8) に基づいて反応し、SiO (g) を生成したと考えられる。その生成した SiO (g) は反応式 (4-1)、(4-2) および (4-3) に従って β-SiC をさらに生成したと考えられる。

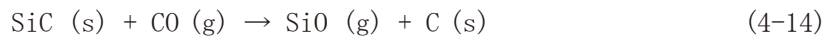
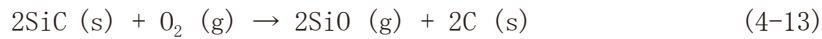
本研究で Si/SiO₂ 粉末をシリコン源として用いて CNFs とともにアルゴン雰囲気中で加熱した場合には、1300°C 以上で Si と SiO₂ 粉末は反応式 (4-5) に従って SiO (g) を生成したといえる。そのため、1400°C 以上では反応式 (4-1), (4-2) および (4-3) に従ってわずかであるが β-SiC を生成したと考えられる。さらに、SiO₂ 粉末は反応式 (4-6)、(4-7) および (4-8) に従って SiO (g) を生成し、その SiO (g) によって SiC が生成したことも考えられる。また、Si 粉末は反応式 (4-11) に従って気化し、生成した Si (g) が CNFs と直接反応して β-SiC が生成することも考えられる。

本研究において、SiO 粉末をシリコン源として用いて CNFs とともにアルゴン雰囲気中で加熱した場合には、SiO 粉末は 1200°C 以上で反応式 (4-4) に従って SiO (g) を生成したといえる。そのため、1400°C 以上での加熱で β-SiC が生成したと考えられる。1600°C では、より多くの SiO 粉末が気化して多量の SiO (g) が生成されたと考えられ、その結果、SiO 粉末とともに加熱した CNFs の XRD パターン (Fig. 4-2) には、SiO₂ あるいは Si/SiO₂ 粉末とともに加熱した CNFs の XRD パターンよりも強い SiC の回折ピークが現れた。すなわち、SiO をシリコン源とすると、CNFs 表面により多くの SiC 結晶が生成する。

以上より、アルゴン雰囲気中において、CNFs 表面での SiC の生成プロセスは、加熱温度、シリコン源に強く依存することが示唆された。

SiO₂, Si/SiO₂ および SiO 粉末とともに 1400–1800°C で加熱した CNFs の XRD パターンに現れた SiC の (1 0 2) 面と CNFs の (0 0 2) 面の回折ピーク強度比 (SiC(102)/((CNFs(002)+SiC(102)))) を Fig. 4-3 に示す。この強度比が高いほど SiC の生成量が多いといえる。この回折ピーク強度比をみると、SiC 生成量、加熱温度およびシリコン源の関係が明瞭に示唆された。いずれのシリコン源の場合も、1400°C では SiC の生成量は少なく、大きな差がなかった。1600°C で加熱すると、SiC の生成量は増加した。SiO₂ 粉末を用いると、SiC 生成量がより多くなった。Si/SiO₂ および SiO 粉末を用いると、SiC 生成量は 1600°C で最も多く、1800°C になると減少した (Fig. 4-3 (b) および (c))。これは生成した SiC が酸化された結果と

考えられる。 O_2 (g) あるいは CO (g) の分圧が低い場合は SiC が積極的に酸化されることが知られている。この酸化反応は反応式 (4-12)^{1), 2), 10)}, (4-13)¹⁰⁾ および (4-14)^{11), 12)} に従って起こると考えられる。



SiO_2 粉末を用いた場合は、 SiC 生成量は加熱温度が高くなるほどより多くなった (Fig. 4-3 (a))。これはCNFs表面に生成した SiC が酸化されても、 $1800^\circ C$ では同時に形成された SiC 粒子がより多かったためと考えられる。 $1600^\circ C$ で生成した SiC の量は、用いたシリコン源が $SiO > Si/SiO_2 > SiO_2$ の順に増加する傾向が示された。

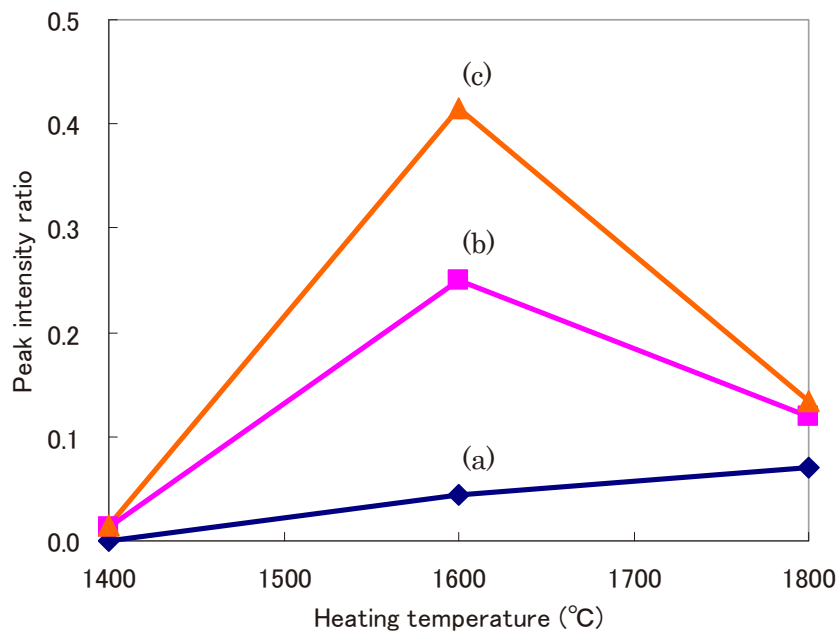


Fig. 4-3 XRD peak intensity ratios, $SiC (1\ 0\ 2) / (CNFs (0\ 0\ 2) + SiC (1\ 0\ 2))$, for CNFs heated with (a) SiO_2 , (b) Si/SiO_2 and (c) SiO powder at $1400-1800^\circ C$.

本研究では、SiC との反応物である O_2 (g) は炉内に残留した O_2 (g), アルゴンガス中に含有されている微量の O_2 (g) および反応式 (4-6) によって生成された O_2 (g) から供給されたと考えられる。また、反応物である CO (g) の供給は反応式 (4-1)、(4-3)、(4-8) および (4-12) に従って生成された CO (g) からである。

4.3.2 SiC-coated CNFs の表面特性

SiO_2 , Si/ SiO_2 および SiO 粉末とともに $1600^\circ C$ および $1800^\circ C$ で加熱した CNFs の SEM 像を Fig. 4-4 に示す。これらの SEM 像ではカーボンが黒く、SiC が白っぽく現れる。SiO 粉末とともに $1600^\circ C$ で加熱した CNFs の表面には多量の SiC 粒子が生成している。この SiC 粒子は CNFs 表面に均一に生成していないが、一部の CNFs は SiC 粒子でほぼ完全に覆われている。これらを $1800^\circ C$ で加熱すると、生成した SiC 粒子の量は $1600^\circ C$ の場合よりも明らかに減少していることがわかる。一方、 SiO_2 粉末を用いた場合は、SiC 生成量は少ないが、 $1600^\circ C$ および $1800^\circ C$ で CNFs 表面に生成した SiC 粒子の量には大差ないようにみえる。また、SiC と考えられる白い大きな粒子が、すべての試料で観察された。

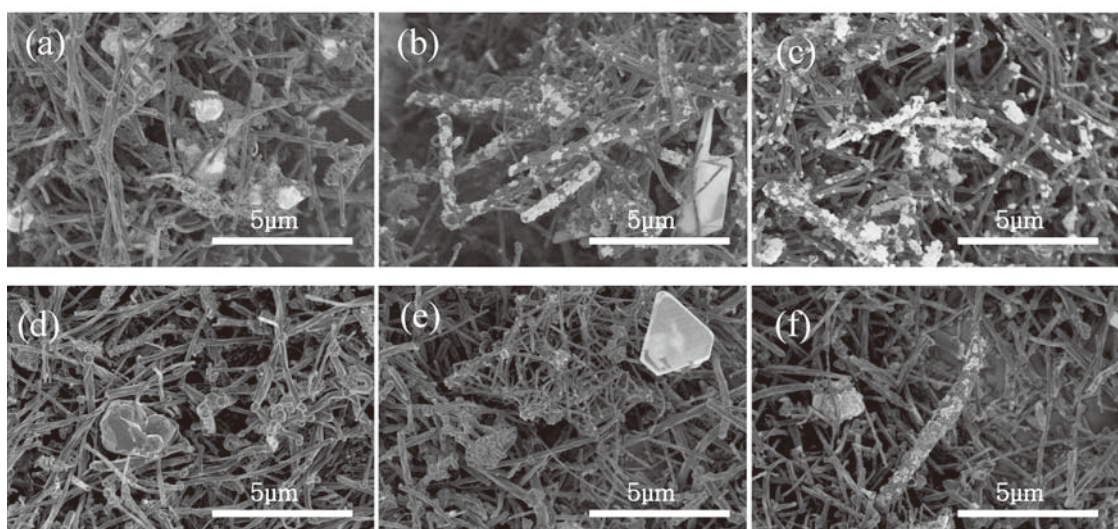


Fig. 4-4 SEM images of the CNFs heated with (a) SiO_2 , (b) Si/ SiO_2 and (c) SiO powders at $1600^\circ C$, and heated with (d) SiO_2 , (e) Si/ SiO_2 and (f) SiO powders at $1800^\circ C$.

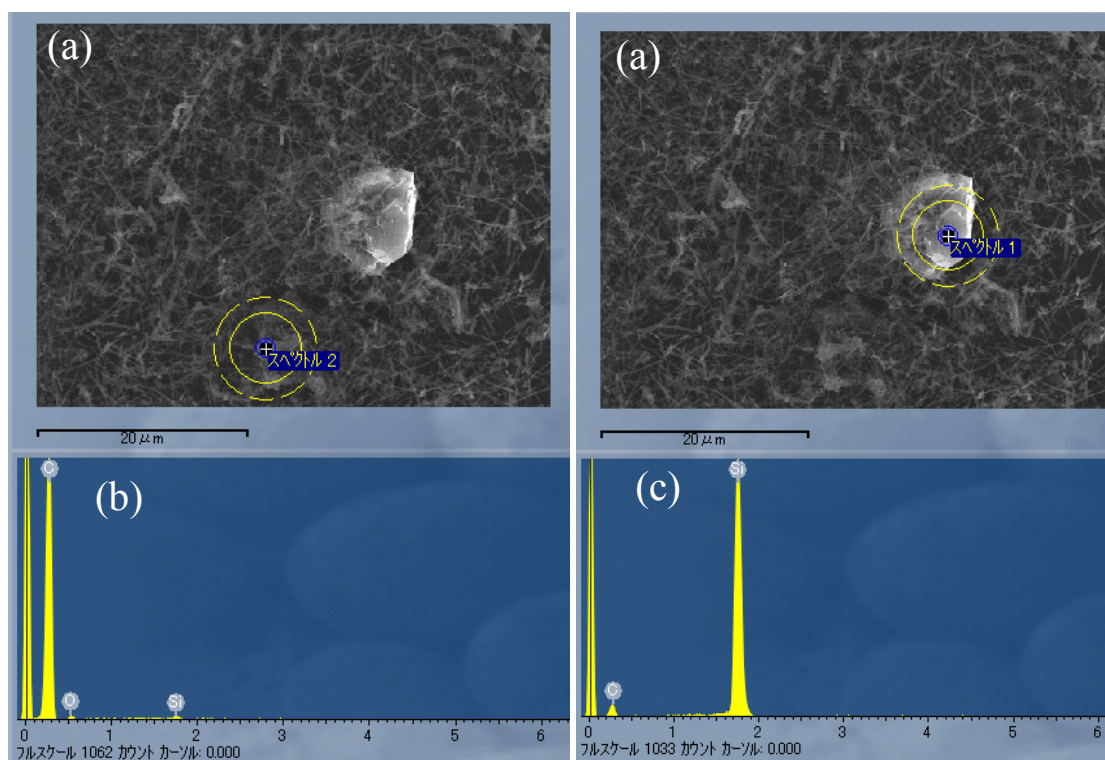


Fig.4-5 (a) SEM images (20kV) of CNFs heated with SiO₂ powder at 1800°C and EDS spectra of (b) around of CNFs and (c) formed large particle.

SiO₂粉末とともに1800°Cで加熱したCNFsのSEM像(20kVで観察)およびエネルギー分散型X線分析(Energy Dispersive Spectrometer: EDS)スペクトルをFig. 4-5に示す。CNFsのEDSスペクトルには弱いSiのピークがみられるのに対して、大きな粒子のスペクトルには非常に強いSiのピークが観察された。これより、1800°CでSiO₂とともに加熱したCNFs表面には微細なSiC粒子が形成されていること、および大きな粒子はSiC粒子であることがわかる。

大きなSiC粒子の生成はすべての試料で観察された。そして、この大きなSiC粒子には、いくつかのCNFsが包含されているものもある。例えば、SiO₂粉末とともに1800°Cで加熱したCNFsの場合は、何本かのCNFsが大きな球状のSiC凝集粒子中に埋め込まれるように包含されていることが観察される(Fig. 4-6)。また、Si/SiO₂粉末とともに1600°Cで加熱したCNFsの場合は、一本のCNFが鋭い形状のSiC粒子に差し込まれている様子が観察され

る (Fig. 4-7)。さらに、多くの SiC 粒子が表面に生成している CNFs も観察される (Fig. 4-8)。CNFs 表面に生成した SiC 粒子の大きさは約 100nm であった。この SiC 粒子は CNFs の (0 0 2) 面に β -SiC の (1 1 1) 面が生成し、エピタキシャル成長したと考えられる¹⁾。

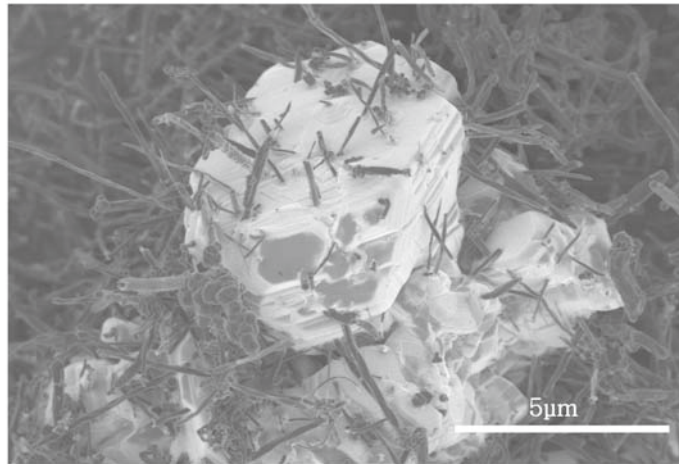


Fig. 4-6 SEM image of CNFs heated with SiO₂ powder at 1800°C.

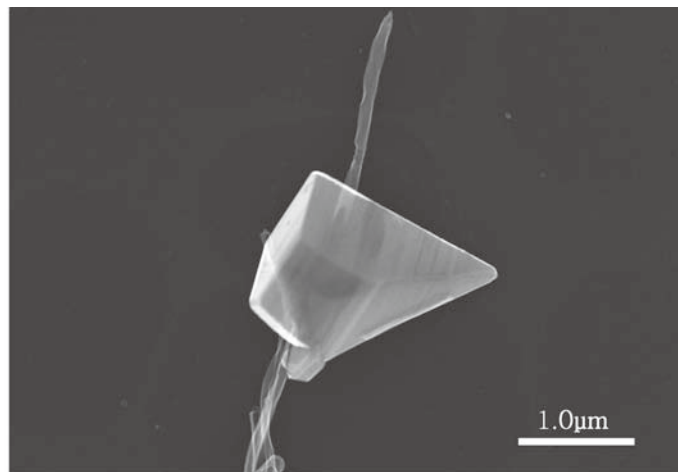


Fig. 4-7 STEM image of CNFs heated with Si/SiO₂ powder at 1600°C.

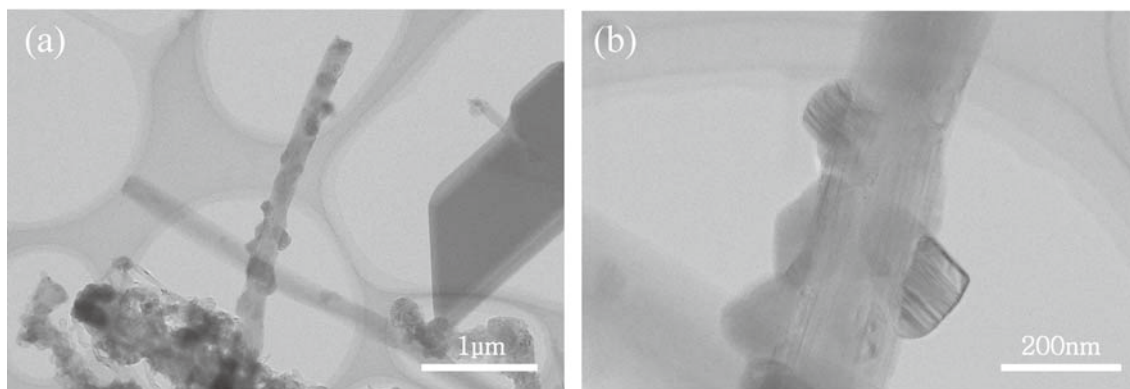


Fig.4-8 TEM images of CNFs heated with Si/SiO₂ powder at 1600°C.

SiO₂, Si/SiO₂およびSiO粉末とともに1600°Cで加熱したCNFsのTEM像およびC, SiおよびOのX線マップをFig. 4-9に示す。SiのX線マップより、これらのCNFs表面にSi元素が存在することがわかる。すなわち、CNFs表面にSiCが生成しているといえる。そのSiの量については、SiO₂粉末とともに加熱したCNFsは、Si/SiO₂あるいはSiO粉末とともに加熱したCNFsより少ないことがわかる。これはXRD分析の結果(Fig. 4-2)と一致する。

また、SiO₂, Si/SiO₂およびSiO粉末とともに1800°Cで加熱したCNFsのSEM像をFig. 4-10に示す。一部のCNFsの表面には、非常に微細な繊維が観察された。さらに、SiO₂およびSi/SiO₂粉末とともに1600°Cで加熱したCNFsのTEM像をFig. 4-11に示す。CNFsの表面に何本かの枝状チューブが観察された。Morisadaら²⁾は気相成長によってβ-SiCナノワイヤカーがSiCコーティングしたダイヤモンド表面に生成されることを報告している。また、Tangら⁸⁾はアルゴン気流中、1400°CでSiO₂粉末とともに加熱したCNTs表面にSiCロッドが生成したことを報告した。Wuら⁷⁾もアルゴン気流中、1450°CでSi破片とともに加熱したCNTs表面にSiCロッド生成したことを報告した。一方、Kusunokiらのグループ¹¹⁾⁻¹⁷⁾は1250°C以上でSiCの熱分解によってカーボンナノチューブおよびグラフェンがエピタキシャルにSiC表面に生成されたことをその形成メカニズムとともに報告している。

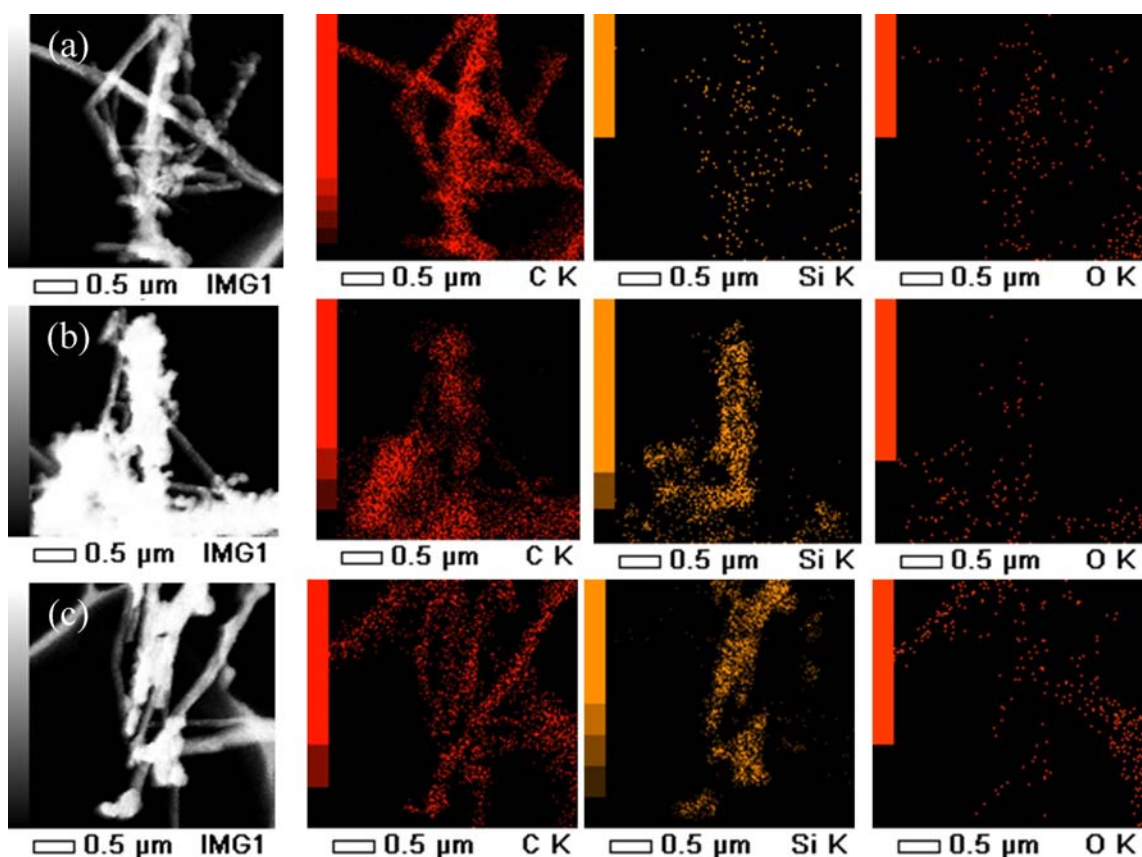


Fig. 4-9 TEM images of CNFs heated with (a) SiO_2 , (b) Si/SiO_2 and (c) SiO powder at 1600°C and X-ray maps of C, Si and O elements.

本研究で生成された微細な繊維と枝状チューブは SiC ではなくカーボンであると考えられる。その理由は以下のように考えられる。 1800°C で Si/SiO 粉末とともに CNFs を加熱すると、CNFs 表面に SiC が生成し、さらに、その SiC は反応式 (4-13) および (4-14) に従って、 O_2 (g) および CO (g) と反応する。そのため、 SiC の量は減少する。また、 SiO_2 あるいは Si/SiO_2 粉末を CNFs とともに加熱すると、反応式 (4-1), (4-3) および (4-6) に従って、 O_2 (g) および CO (g) が放出されると考えられる。その放出された O_2 (g) や CO (g) は、反応式 (4-12), (4-13) および (4-14) に従って、 SiO (g) およびカーボンを生成する。この生成したカーボンが CNFs 表面で非常に微細な繊維状に生成したと考えられる。

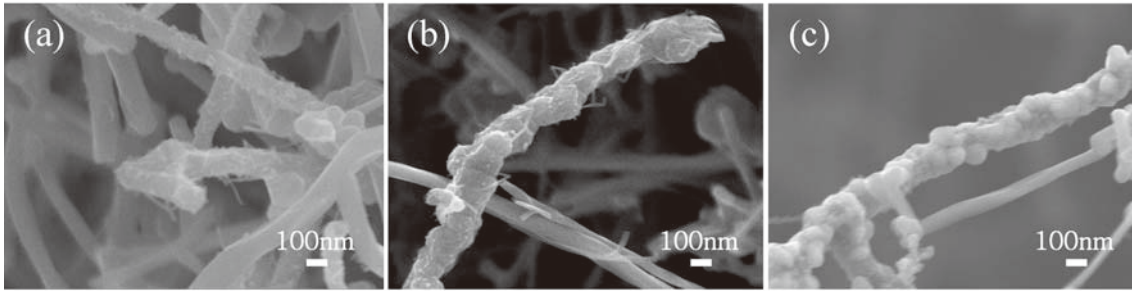


Fig. 4-10 SEM images of CNFs heated with (a) SiO₂, (b) Si/SiO₂ and (c) SiO powders at 1800°C.

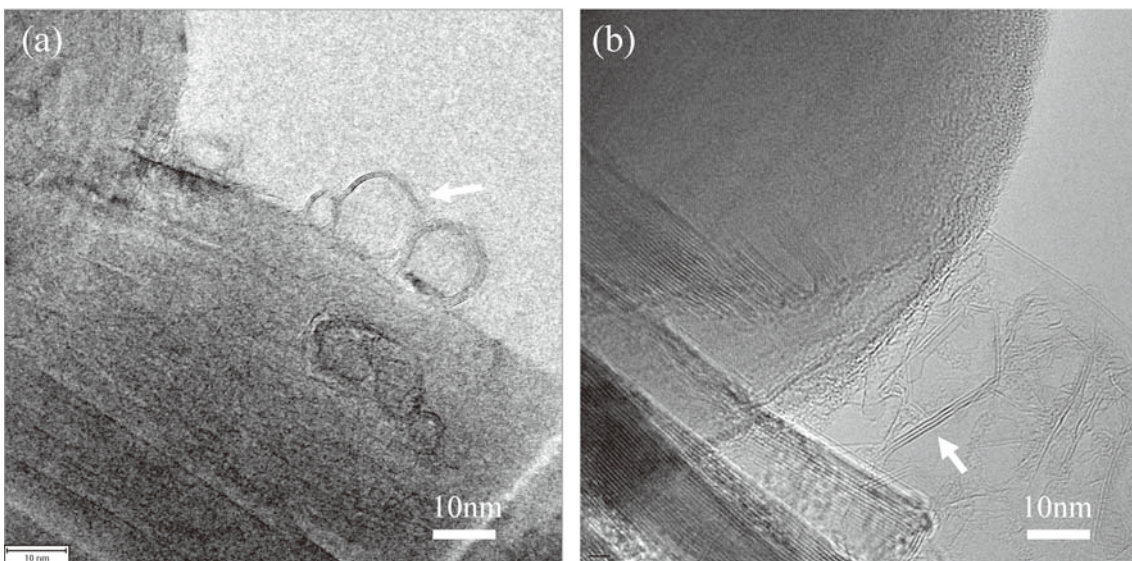


Fig. 4-11 TEM images of CNFs heated with (a) SiO₂ and (b) Si/SiO₂ powders at 1600°C.

しかし、このような非常に微細なカーボン繊維は、SiO 粉末とともに加熱した CNFs 表面には観察されなかった。これは以下のように考えられる。SiO 粉末とともに加熱すると、SiC は反応式 (4-1), (4-2) および (4-3) に従って生成し、同時に CO (g) が放出する。その結果、SiC は減少する。その一方で、SiO 粉末とともに加熱すると、特に高い温度では多量の SiO (g) が発生して、SiO (g) 分圧が増加することで、反応式 (4-14) の反応が起こることが困難であったと考えられる。また、SiC が生成するプロセスに O₂ (g) の放出はないため、1800°C で加熱しても SiC の激しい酸化が起こらず、微細なカーボン繊維が生成しなかったと考えられる。

真空中では、1150°Cで SiO 粉末とともに加熱した CNFs の表面に、約 50nm の SiC 粒子が生成されたことが報告されている^{1),3)}。この場合は、生成した SiC は激しく酸化され、SiO (g) および CO (g) 発生したが¹⁾、微細なカーボン繊維のようなカーボンの生成は報告されていない^{1),3)}。大気中にあるコークスベッドで Si/SiO₂ 粉末とともに 1300°C で加熱した CNTs の表面にはアモルファスの SiO₂ コーティングしたと報告されている⁶⁾。同一雰囲気下において、1300-1400°C で Si 粉末とともに加熱した CNTs 表面には非常に薄い SiC コーティング層が生成し、さらに加熱温度を高くすると、CNTs 表面で SiC ナノワイヤーや SiC ナノロッドが生成することが報告されているが^{5),6)}、このようなコークスベッド雰囲気中では超微細な繊維状カーボンの生成は報告されてない。前述のようにアルゴン気流中で、Wu ら⁷⁾ および Tang ら⁸⁾ は SiC コーティングの代わりに SiC ナノロッドを合成した。本研究では、アルゴン雰囲気中で、SiO₂, Si/SiO₂ および SiO 粉末とともに CNFs を 1400°C 以上で加熱することによって SiC 粒子が CNFs の表面に生成したが、生成した SiC はより高温、特に 1800°C で酸化され、SiO₂ および Si/SiO₂ 粉末を用いた場合は、超微細カーボン繊維が CNFs 表面に生成した。この微細なカーボン繊維の生成は、アルゴン雰囲気での合成の特徴といえる。

アルゴン雰囲気では、真空、コークスベッドおよびアルゴン気流と比較して、生成した SiC が容易に酸化される。この原因は、アルゴン雰囲気では真空およびアルゴン気流雰囲気と違い、生成された O₂ (g) および CO (g) が排出しないためである。また、アルゴン雰囲気はコークスベッド雰囲気とも異なり、還元性の雰囲気ではないためである。

4.3.3 SiC-coated CNFs の分散性

疎水性である CNTs を水のような極性液体に分散させることは困難である。そのため、CNTs を溶媒中で酸化させて、その表面にヒドロキシル基またはカルボキシル基¹⁸⁾⁻²⁰⁾などの官能基を生成することによって表面を改質する。本研究では、CNFs を 90°C の NaClO₃ 溶液中で酸化した。そして、未処理 CNFs, 酸化処理した CNFs, SiC-coated CNFs の表面状態を比

較するために、それらのラマンスペクトルを測定した。その結果を Fig. 4-12 に示す。D-band (欠陥モード) および G-band (E_{2g_2} モード) がそれぞれ 1314 cm^{-1} 付近と 1576 cm^{-1} 付近に観察された。酸化処理した CNFs および 1400°C で SiO_2 粉末とともに加熱した CNFs の D-band と G-band の強度比 (D/G 比) は未処理 CNFs と比較して少し大きくなった。これより、 NaClO_3 溶液で処理しても、あるいは 1400°C で SiO_2 粉末とともに熱処理しても、CNFs 表面には欠陥が僅かにしか生成しなかったことがわかる。 SiO_2 粉末とともに熱処理した CNFs の D/G 比は、加熱温度の上昇に伴って大きくなった。他方、 Si/SiO_2 あるいは SiO 粉末とともに 1600°C で加熱処理した CNFs の D/G 比は、 SiO_2 粉末とともに加熱処理した CNFs よりも高かった (Fig. 4-12 (b))。これらの結果より、CNFs 表面に生成された SiC 量の増加に伴って CNFs 中の欠陥も増加することがわかる。

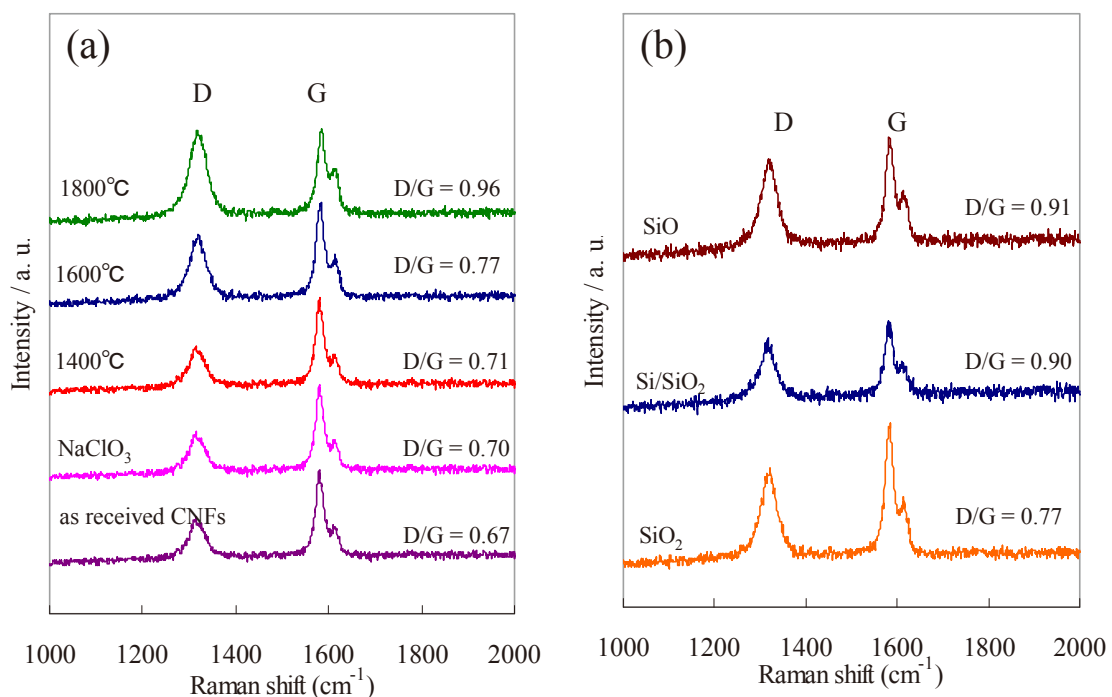


Fig. 4-12 Raman spectra of (a) as-received CNFs, CNFs treated with NaClO_3 at 90°C and CNTs heated with SiO_2 at $1400\text{--}1800^\circ\text{C}$, and (b) CNTs heated with SiO_2 , Si/SiO_2 and SiO at 1600°C .

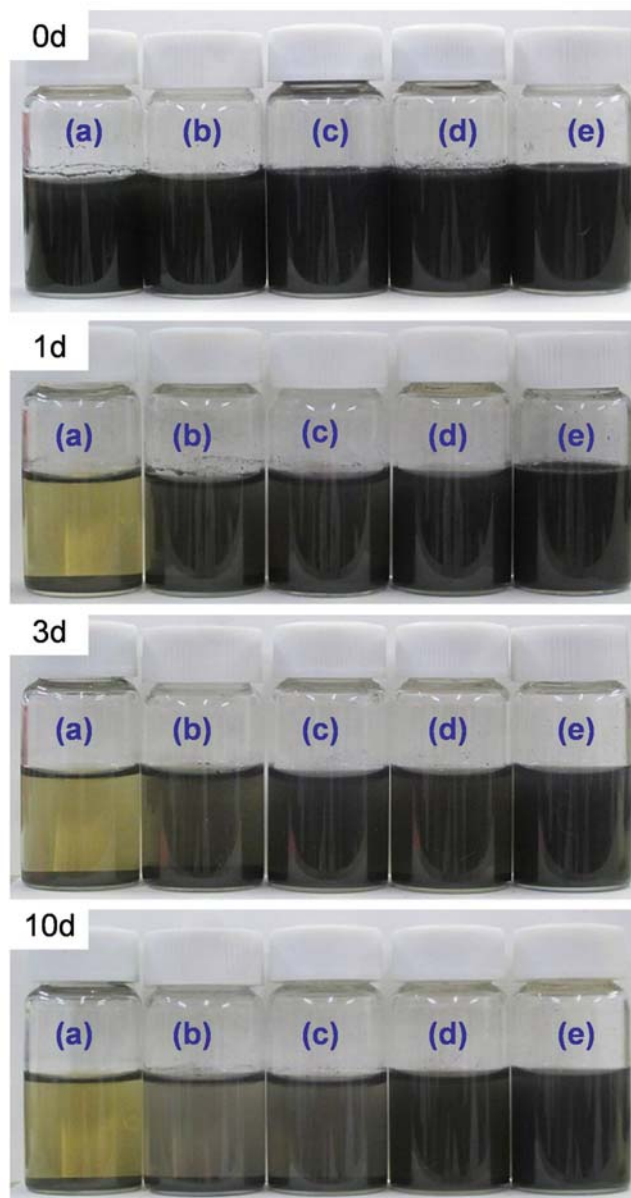


Fig. 4-13 Dispersibility of (a) as-received CNFs, (b) CNFs treated with NaClO_3 at 90°C , and CNFs heated with (c) SiO_2 , (d) Si/SiO_2 and (e) SiO powders at 1600°C .

SiO_2 , Si/SiO_2 および SiO 粉末とともに 1600°C で熱処理した CNFs の分散性を未処理 CNFs および酸化処理した CNFs と比較するため、それらの CNFs をヒドロキシテトラメチルアンモニウム (TMAH) で pH10 に調整した水溶液に分散させて 10 日間静置した。その様子を Fig. 4-13 に示す。超音波照射後にすべての CNFs は液中に分散されている。未処理 CNFs は 4h 後に沈降したのに対して、 NaClO_3 溶液で処理した CNFs のほとんどは 1 日間たっても沈降せず、

3日後にはほとんどが容器の底に沈降した。SiO₂粉末とともに加熱したCNFsは3日間、液中に分散していたが、10日後には底に沈降した。Si/SiO₂あるいはSiO粉末とともに加熱したCNFsは10日間、液中に分散していた。これらの結果より、Si/SiO₂あるいはSiO粉末とともに加熱したCNFsの分散性が最も優れ、SiO₂粉末とともに加熱したCNFsの分散性は酸化処理および未処理のCNFsよりも高いことが示された。

向上したCNFsの分散性は主に3つの効果によるものである。第1は、酸化処理による増加した欠陥である。親水性の官能基を生成することで、水中のCNFs分散性を高めた。第2は、CNFs表面上にコーティングされたSiC粒子表面に形成されたシラノール基(-SiOH)である。これにより、CNFsの親水性はさらに高められた。第3は、静電反発によるものである。用いた溶液のpH (pH10)はSiC (IEP : pH2.5-3.0)²¹⁾⁻²³⁾ およびCNTs (IEP : pH7.5)²⁴⁾の等電点 (IEP) よりも高いため、SiC-coated CNFs 表面には負に帯電している。その静電反発効果でCNFsの分散性が向上した。

4.4 まとめ

本章では、CNFs表面へのSiCコーティングを、シリコン源としてSiO₂、Si/SiO₂およびSiO粉末を用い、それらをそれぞれCNFsとともに1400-1800°Cでアルゴン雰囲気中で加熱して行った。さらに、CNFsの表面特性および分散性を調べた。得られた結果を以下に示す。

① シリコン源の違いによるCNFs表面での生成相およびその生成量への影響

アルゴン雰囲気中、1600-1800°CでSiO₂、Si/SiO₂およびSiO粉末とともにCNFsを加熱することによってβ-SiC粒子がCNFs表面に生成した。Si/SiO₂あるいはSiO粉末を用いた場合では、1600°Cで加熱すると、SiCの生成量が最も多く、1800°Cになると、両者ともSiCの生成量は減少した。これは生成したSiCが酸化された結果と考えられた。SiO₂粉末を用いた場合では、SiC生成量は加熱温度が高くなるほどより多くなった。これはCNFs表面に生成したSiCが酸化されても、同時に生成されたSiC粒子がより多かったためと考えられた。また、1600°Cお

よび1800°CでSiCの生成量は、SiO粉末を用いたときに最も多く、SiO₂粉末を用いたときに最も少なかった。

② 異なるシリコン源を用いて調製した SiC-coated CNFs 表面の微細構造の変化および表面特性

Si/SiO₂あるいはSiO粉末とともに1600°Cで加熱したCNFsの表面には多量のSiC粒子が生成した。このSiC粒子はCNFs表面に均一に生成していなかったが、一部のCNFsはSiC粒子でほぼ完全に覆われていた。SiO₂粉末とともに加熱したCNFsは、Si/SiO₂あるいはSiO粉末とともに加熱したCNFsより少ないが、EDS分析より、CNFs表面にSiCが生成していると考えられた。Si/SiO₂粉末とともに1600°Cで加熱したCNFs表面には、約100nmのSiC粒子の生成が観察された。このSiC粒子はCNFsの(0 0 2)面にβ-SiCの(1 1 1)面が生成し、エピタキシャル成長したと考えられた。また、SiO₂、Si/SiO₂およびSiO粉末とともに1800°Cで加熱したCNFsの一部には、その表面に非常に微細な繊維が観察された。これは生成したSiCがより高温、特に1800°Cで酸化されたためと考えられた。

また、CNFs表面でのSiCの生成量が増加するにつれて、CNFs中の欠陥が増加することが見出された。SiO粉末を用いた場合に、その欠陥は最も多かった。SiO₂粉末を用いた場合に、その欠陥は最も少なかった。

③ SiC-coated CNFs の水中における分散性

Si/SiO₂あるいはSiO粉末とともに加熱したCNFsの分散性が最も優れ、SiO₂粉末とともに加熱したCNFsの分散性は酸化処理および未処理のCNFsよりも高いことが示された。このようにSiCの生成量が多いほどCNFsの分散性が高くなることがわかった。この分散性の改善は次のように考えられた。第1は、酸化処理による増加した欠陥である。親水性の官能基を生成することで、水中のCNFs分散性を高めた。第2は、CNFs表面上にコーティングされたSiC粒子表面に形成されたシラノール基(-SiOH)である。これにより、CNFsの親水性はさらに高められた。第3は、静電反発によるものである。用いた溶液のpHはSiCおよび

CNTs の等電点よりも高いため、SiC-coated CNFs の表面は負に帯電している。その静電反発効果によって CNFs の分散性が向上した。

参考文献

- 1) Y. Morisada, M. Maeda, T. Shibayanagi and Y. Miyamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 804-808 (2004).
- 2) Y. Morisada, Y. Miyamoto, H. Moriguchi, K. Tsuduki and A. Ikegaya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 809-813 (2004).
- 3) Y. Morisada and Y. Miyamoto, *Mat. Sci. Eng. A*, 381, 57-61 (2004).
- 4) M. Luo, Y. Li, S. Jin, S. Sang and L. Zhao, *Ceram. Int.*, 37, 3055-3062 (2011).
- 5) M. Luo, Y. Li, S. Jin, S. Sang and L. Zhao, *J. Mater. Sci. Technol.*, 28, 599-605 (2012).
- 6) Y.-W. Li, M. Luo, S.-L. Jin, S.-B. Sang and L. Zhao, *Ceram. Int.*, 38, 4105-4110 (2012).
- 7) R.-B. Wu, G.-Y. Yang, Y. Pan and J.-J. Chen, *J. Mater. Sci.*, 42, 3800-3804 (2007).
- 8) C.-C. Tang, S.-S. Fan, H.-Y. Dang, J.-H. Zhao, C. Zhang, P. Li and Q. Gu, *J. Cryst. Growth*, 210, 595-599 (2000).
- 9) Y. Morisada, Y. Miyamoto, Y. Takaura, K. Hirota and N. Tamari, *Int. J. Refract. Met. H.*, 25, 322-327 (2007).
- 10) H. Suzuki, T. Iseki and H. Tanaka, "Advanced Silicon Carbide Ceramics", Uchida Rokakuho, Tokyo, Japan 104-116 (2001).
- 11) M. Kusunoki, T. Suzuki, K. Kaneko and M. Ito, *Philos. Mag. Lett.*, 79, 153-161 (1999).
- 12) T. Maruyama, W. Norimatsu and M. Kusunoki, *Physica E*, 42, 767-770 (2010).
- 13) M. Kusunoki, M. Rokkaku and T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 2620-2622 (1997).
- 14) W. Norimatsu, J. Takada and M. Kusunoki, *Phys. Rev. B*, 84, 035424 (2011).
- 15) M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, F. Börrnert, F. Schäffel and I. Ibrahim, *Nanoscale Res. Lett.*, 6, 303-312 (2011).
- 16) T. Yamauchi, K. Nagamatsu, Y. Karayama, M. Naitoh, S. Nishigaki and H. Okado, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 930-933 (2009).

- 17) Z. Wang, Q. Fu, X.-J. Xu, H.-B. Zhang, W.-L. Li, M. Gao, D.-L. Tan and X.-H. Bao, *Chem. Phys. Lett.*, 503, 247-251 (2011).
- 18) S.-C. Zhang, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas and E. J. Yadlowsky, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 1373-1380 (2010).
- 19) Q. Huang and L. Gao, *J. Mater. Chem.*, 14, 2536–2541 (2004).
- 20) R. Poyato, A. L. Vasiliev, N. P. Padture, H. Tanaka and T. Nishimura, *Nanotechnology*, 17, 1770-1777 (2006).
- 21) W. Li, P. Chen, M.-Y. Gu and Y.-P. Jin, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 3679-3684 (2004).
- 22) F. Li, H.-Y. Chen, R.-Z. Wu and B.-D. Sun, *Mat. Sci. Eng., A*, 368, 255-259 (2004).
- 23) D.-L. Jiang, *J. Ceram. Soc. Japan*, 116, 694-699 (2008).
- 24) N. Garmendia, I. Santacruz, R. Morenob and I. Obieta, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 1939-1945 (2009).

第 5 章

SiC-coated CNFs/SiC 複合体の 焼結挙動と機械的性質

第5章 SiC-coated CNFs/SiC 複合体の焼結挙動と機械的性質

5.1 はじめに

第3章で作製した 3wt%-CNFs/SiC 複合体は、SiC 単体と比較すると、破壊靱性が 53% 向上した。この向上は、SiC 粒子が密着した CNFs のプルアウトやブリッジングの効果によるものであった。このように CNFs と SiC が密着したのは、CNFs と SiC 粒子の間に部分的に化学結合を形成したためと考えられた。一方、3wt%-CNFs/SiC 複合体の曲げ強度は SiC 単体の曲げ強度と比べ僅かに高くなったのみであった。これは、大きなカーボン凝集体などの破壊源となる欠陥のサイズが大きくなったためと考えられた。

第4章では、CNFs と SiC の界面の結合強度の増加および CNFs 分散性の向上のために、シリコン源とした SiO_2 、 Si/SiO_2 および SiO 粉末を CNFs とともにアルゴン雰囲気中 1400-1800°C で熱処理し、CNFs への SiC のコーティングを検討した。1600-1800°C で熱処理するとシリコン源の種類に関係なく、CNFs 表面に β -SiC 粒子が生成することを見出した。また、SiC-coated CNFs の分散性は未処理 CNFs および NaClO_3 溶液で親水化処理した CNFs より優れていることがわかった。

そこで、そのような分散性の高い SiC-coated CNFs を用いれば、(1) SiC マトリクス中へより均一に分散混合された複合体が得られ、また、(2) CNFs と母相の SiC 粒子との界面結合がコーティングした SiC を介して強化できると考えた。それらが実現できれば、複合体の破壊靱性だけでなく、曲げ強度も向上することが期待できる。そこで、本章では、第4章でシリコン源として SiO_2 粉末を用いて調製した SiC-coated CNFs を SiC へ複合化した。この CNFs 表面に析出した SiC 粒子の量は他のシリコン源を用いて調製した SiC-coated CNFs と比べて少なかったが、その CNFs は欠陥が少なく、強度低下が小さいと考え、本章では、 SiO_2 をシリコン源として調製した SiC-coated CNFs を用い、第3章と同様にゲルキャスト法で成形体を作製し、アルゴン雰囲気中で常圧焼成して複合体とした。その複合体に

ついて以下の3項目を検討した。

- ① SiC-coated CNFs/SiC 複合体の緻密化について
- ② SiC-coated CNFs が複合体の焼結挙動および微構造に与える影響について
- ③ SiC-coated CNFs が複合体の破壊靱性および曲げ強度に与える影響について

なお、SiC コーティングした CNTs を SiC へ複合化した研究については第1章に述べたように Morisada ら¹⁾⁻⁴⁾の研究がある。そこでは、その破壊靱性および硬度は SiC 単体および未コーティングの CNTs を用いた複合体よりも向上したと報告している。しかし、複合体の緻密化挙動および微構造については詳細に報告されていない。

5.2 実験方法

5.2.1 SiC-coated CNFs の作製

本章で用いた SiC-coated CNFs は、第4章で SiO₂ 粉末をシリコン源として CNFs とともにアルゴン雰囲気中で 1400°C, 1600°C および 1800°C で加熱して得られたものである。熱処理温度を 1400°C, 1600°C および 1800°C とし得られた SiC-coated CNFs を、それぞれ 1400-coated CNFs, 1600-coated CNFs および 1800-coated CNFs とし示す。比較のため NaClO₃ 溶液で親水化処理のみを行い、SiC コーティングしてない CNFs も用いた。これを non-coated CNFs とし示す。

5.2.2 SiC-coated CNFs/SiC 複合体の作製

1400-coated CNFs, 1600-coated CNFs および 1800-coated CNFs をそれぞれ 3wt% とし、第2章および第3章と同様にゲルキャスト法で成形体を作製し、それをアルゴン中、2050-2150°C で常圧焼成することにより複合体とした。1400-coated CNFs, 1600-coated CNFs および 1800-coated CNFs を用いて作製した複合体をそれぞれ 1400-coated CNFs/SiC 複合体, 1600-coated CNFs/SiC 複合体および 1800-coated CNFs/SiC 複合体とし示す。また、

non-coated CNFs を用いて作製した複合体は non-coated CNFs/SiC 複合体と示す。

5.2.3 SiC-coated CNFs/SiC 複合体の評価

作製した複合体の相対密度、微構造および機械的特性を評価した。評価方法は 3.2.2 節と同様に行った。また、複合体の平均 SiC 粒径を熱エッチングした複合体表面の SEM 写真を用い、Line-intercept 法⁵⁾によって測定した。複合体の熱エッチングはダイヤモンドスラリーを用い表面を研磨して鏡面にした複合体をアルゴン雰囲気中で熱処理した。熱処理温度は複合体の焼成温度より 350℃低い温度とし、保持を 1h とした。平均 SiC 粒径は約 200 粒子の粒径から求めた。

5.3 結果および考察

5.3.1 SiC-coated CNFs/SiC 複合体の緻密化および微構造変化

本章で得られた CNFs/SiC 複合体中の SiC 結晶相は XRD 分析より、6H, 15R, 21R, 33R および 51R 型からなるタイプの α -SiC であることがわかった。CNFs へコーティングした SiC の結晶相は β -SiC (3C) であったが、XRD 分析では検出されなかった。

2050-2150℃で焼成した non-coated CNFs/SiC, 1400-coated CNFs/SiC, 1600-coated CNFs/SiC および 1800-coated CNFs/SiC 複合体の相対密度を Fig. 5-1 に示す。2100℃以下では、すべての複合体は十分に緻密化しなかったが、複合体の相対密度はコーティングの加熱温度の増加に伴って高くなる傾向にあった。特に、1800-coated CNFs/SiC 複合体の相対密度は他の複合体よりも明らかに高いことが示された。2150℃では、すべての複合体は相対密度 98%以上にまで緻密化した。以上の結果は、SiC-coated CNFs を用いると、複合体が低温焼結する可能性があることを示唆した。

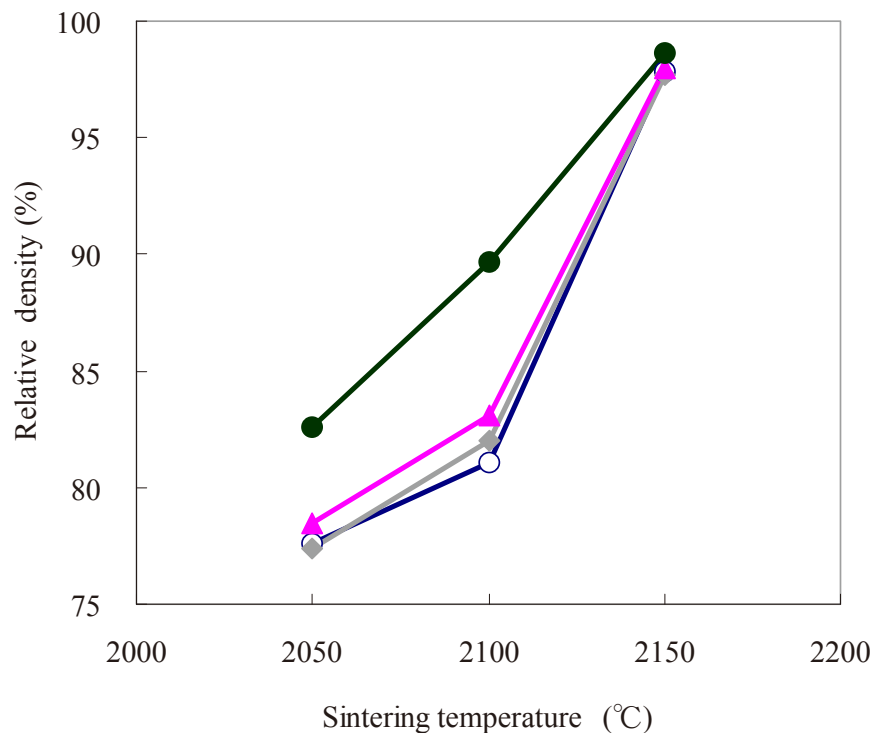


Fig. 5-1 Relative densities of (○) non-coated CNFs/SiC, (◆) 1400-coated, (▲) 1600-coated and (●) 1800-coated CNFs/SiC composites sintered at 2050-2150°C.

2150°Cで焼成した non-coated CNFs/SiC 複合体, 1400-coated, 1600-coated および 1800-coated CNFs/SiC 複合体の研磨面の SEM 像を Fig. 5-2 に示す。これらの SEM 画像は低加速電圧 (3kV) の電子ビームで観察したため、SiC 粒子のサイズおよび形状を SEM 画像で確認することができる。これらの複合体の SiC 粒子は等軸形状であった。しかし、これらの複合体の SiC 粒子の大きさは、コーティングの加熱温度が高いほど小さくなる傾向がみられる。2150°Cで焼成した複合体の平均 SiC 粒径を Fig. 5-3 に示す。non-coated CNFs/SiC 複合体の平均 SiC 粒径は約 6.0 μm であった。1400-coated CNF/SiC 複合体の平均 SiC 粒径は non-coated CNFs/SiC 複合体の平均 SiC 粒径より少し大きくなったが、SiC-coated CNFs/SiC 複合体の平均粒径はコーティングの加熱温度が高くなるとともに小さくなった。特に、1800-coated CNFs/SiC 複合体の平均 SiC 粒径 (3.6 μm) は著しく小さくなった。

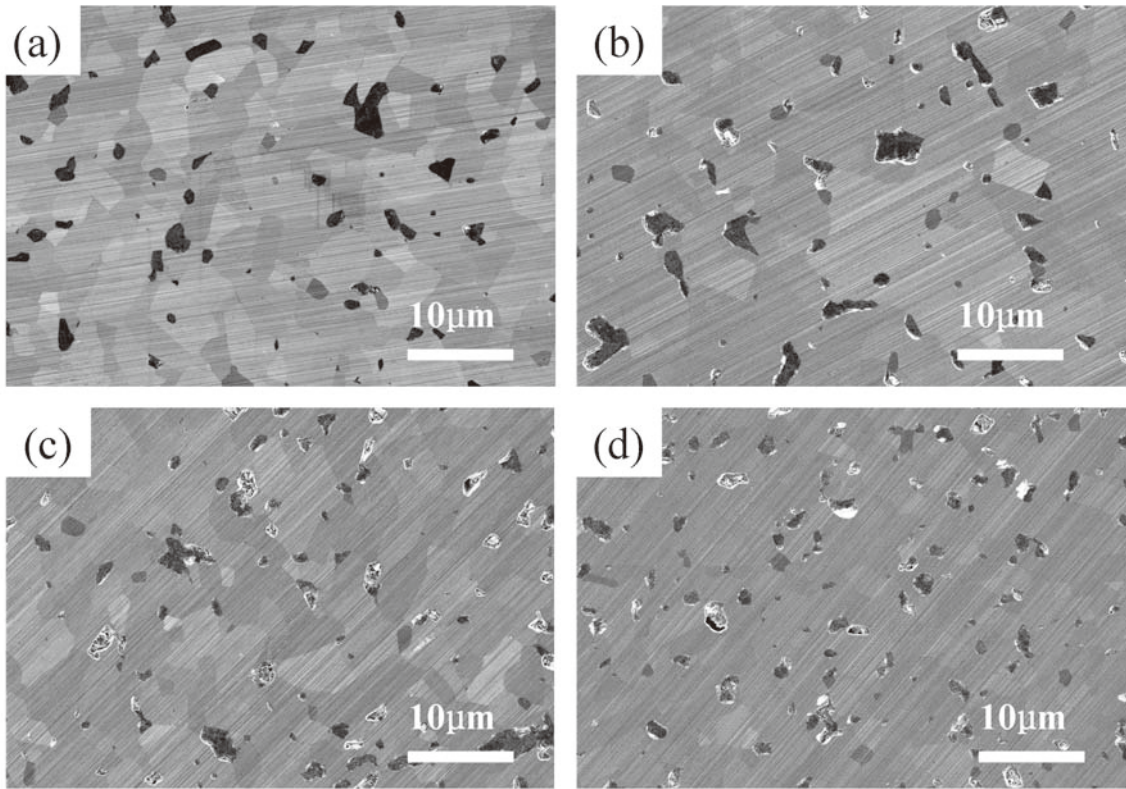


Fig. 5-2 SEM images of polished surfaces of (a) non-coated CNFs/SiC, (b) 1400-coated, (c) 1600-coated and (d) 1800-coated CNFs/SiC composites sintered at 2150°C.

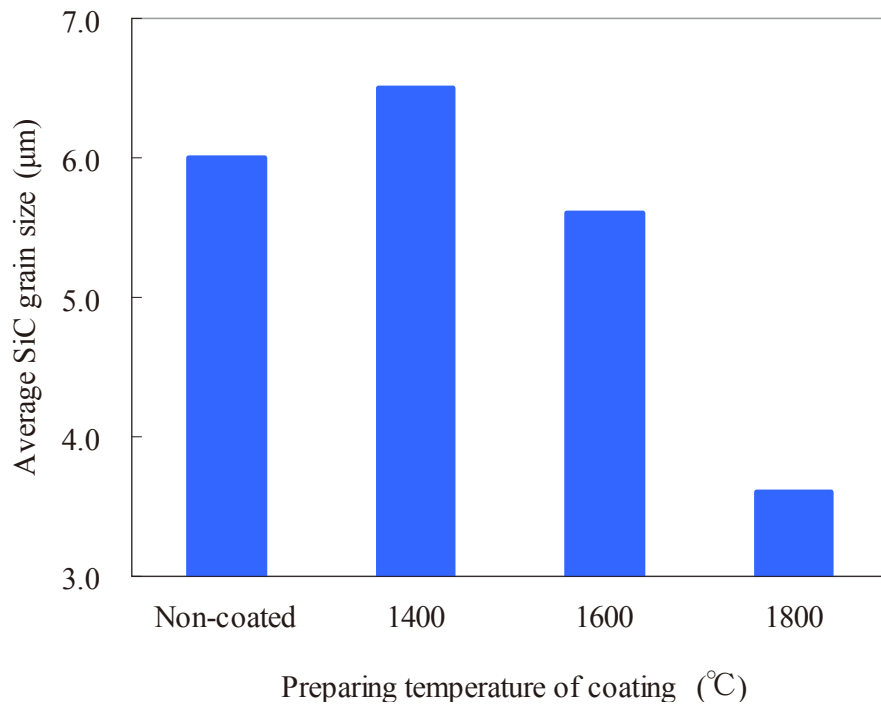


Fig. 5-3 Average SiC grain sizes of non-coated CNFs/SiC composite and 1400-coated, 1600-coated and 1800-coated CNFs/SiC composites sintered at 2150°C.

他方、Fig. 5-2 で観察される暗い部分のほとんどは、第3章で示したように CNFs および残留カーボンの凝集体である。これらのカーボン凝集体は、non-coated CNFs/SiC、1400-coated CNFs/SiC および 1600-coated CNFs/SiC 複合体では、 $5\mu\text{m}$ 程度で、1800-coated CNFs/SiC 複合体では、約 $2\mu\text{m}$ であった。これらのカーボン凝集体も SiC の粒径と同様にコーティングの加熱温度が高くなるほど小さくなる傾向がみられる。

2150°C で焼成した 1600-coated CNFs/SiC 複合体の CNFs と SiC 粒子との界面の TEM 像を Fig. 5-4 に示す。CNFs は、その層構造が明瞭に観察され、CNFs と SiC の界面には空隙や粒界相は観察されなかった。また、界面は不明瞭であり、CNFs と SiC 粒子が非常に密接に結合していることを示唆している。

2050–2150°C で焼成した non-coated CNFs/SiC および 1800-coated CNFs/SiC 複合体の破断面の SEM 像を Fig. 5-5 に示す。2100°C 以下では、non-coated CNFs/SiC 複合体と比べ、1800-coated CNFs/SiC 複合体はより緻密化していることがわかる。2150°C では、non-coated

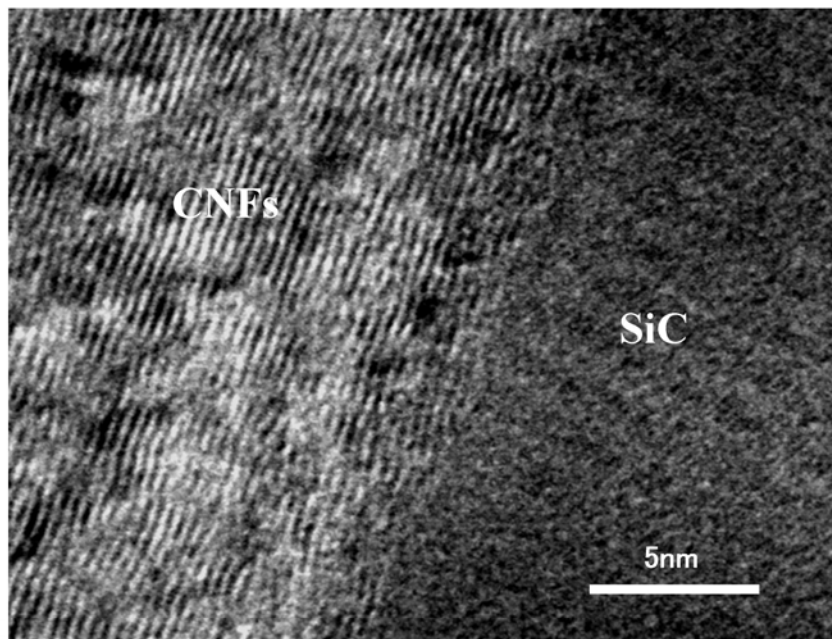


Fig. 5-4 TEM image of interface between CNF and SiC grain in 1600-coated CNFs/SiC composite sintered at 2150°C.

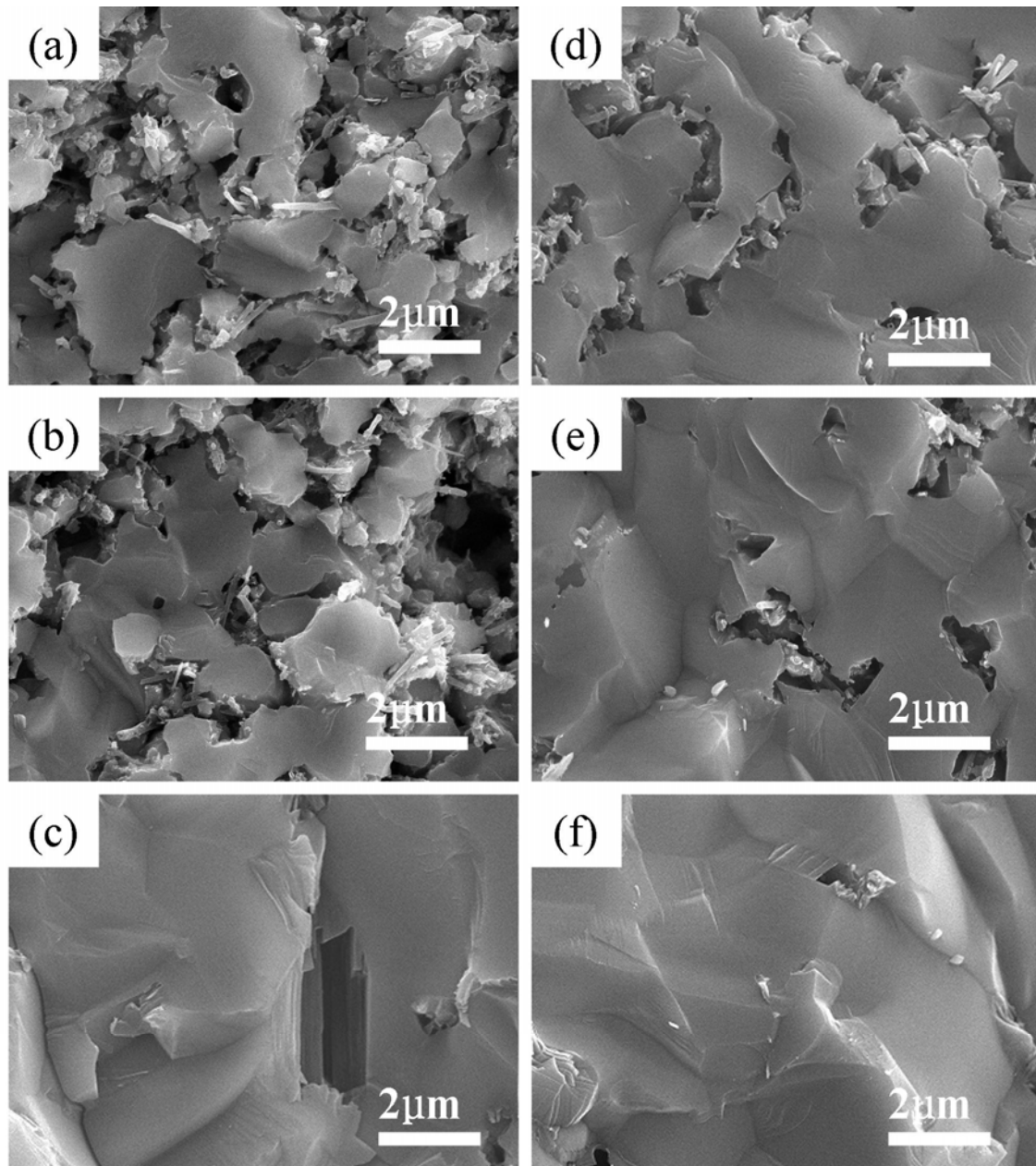


Fig. 5-5 SEM images of fracture surfaces of non-coated CNFs/SiC composites sintered at (a) 2050°C, (b) 2100°C and (c) 2150°C and 1800-coated CNFs/SiC composites sintered at (d) 2050°C, (e) 2100°C and (f) 2150°C.

CNFs/SiC および 1800-coated CNFs/SiC 複合体は両方ともほぼ完全に緻密化した。また、2150°Cでは、1800-coated CNFs/SiC 複合体中の SiC 粒子は、non-coated CNFs/SiC 複合体の SiC 粒子と比べて小さいことを Fig. 5-3 で示したが、2100°C以下では、1800-coated

CNFs/SiC 複合体中の SiC 粒子は、non-coated CNFs/SiC 複合体中の SiC 粒子よりも大きいことが観察される。これらの違いは、1800-coated CNFs と non-coated CNFs の分散性の違いに起因していると考えられる。1800-coated CNFs は non-coated CNFs よりも SiC マトリクス中に均一に分散されていたと考えられるため、1800-coated CNFs/SiC 複合体において、2050-2100°Cでは、SiC 粒子間がより均一に緻密化し、SiC の粒成長もより均一に進行したと考えられる。一方、non-coated CNFs/SiC 複合体には、non-coated CNFs が 1800-coated CNFs よりも均一に分散されていなかったため、2050-2100°Cでは、CNFs をわずかに含む SiC 凝集粒子内では緻密化しても、数多くの CNFs が分散された SiC 凝集粒子や SiC 凝集粒子間ではあまり緻密化しなかったと考えられ、また、SiC の粒成長は緻密化した凝集体内に限り進行したと考えられる。すなわち、non-coated CNFs/SiC 複合体においては、不均一な緻密化と不均一な SiC 粒成長が起こっていた。これらの結果、2050-2100°Cで焼成した non-coated CNFs/SiC 複合体中には、成長して大きくなった SiC 粒子とほとんど粒成長してない SiC 粒子が観察された。一方、2150°Cでは、複合体の緻密化が非常に急速に進行したため、特に、non-coated CNFs/SiC 複合体においては、成長した SiC 凝集体が核となり、SiC 粒子が激しく成長し、1800-coated CNFs/SiC 複合体の SiC 粒子よりも大きくなったと考えられる。このとき、non-coated CNFs および残留カーボンは SiC 粒界とともに移動し、SiC 粒界のある一定の場所に集まり、Fig. 5-2 に示すように大きなカーボン凝集体を形成したと推測される。

5.3.2 SiC-coated CNFs/SiC 複合体の機械的性質

2150°Cで焼成した SiC 単体、non-coated CNFs/SiC および SiC-coated CNFs/SiC 複体の機械的性質を Table 5-1 に示す。non-coated CNFs/SiC および SiC-coated CNFs/SiC 複体の破壊靱性は $4.5\text{--}5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ で大差なかった。

Table 5-1 Mechanical properties and calculated sizes (2c) of fracture origins for monolithic SiC, non-coated CNFs/SiC composite and SiC-coated CNFs/SiC composites sintered at 2150°C.

Specimen	CNFs content (wt%)	Relative density (%)	Vickers hardness (GPa)	Young modulus (GPa)	Fracture toughness ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$)	Bending strength (MPa)	Size of fracture origin (μm)
Monolithic SiC ceramic	0	98.8	22.7	425.8	3.3 ± 0.2	397 ± 15	44
Non-coated CNFs/SiC composite	3	98.1	25.0	387.0	5.0 ± 1.3	420 ± 42	90.4
1400-coated CNFs/SiC composite	3	97.7	19.8	387.9	4.5 ± 0.5	426 ± 19	71.1
1600-coated CNFs/SiC composite	3	98.0	19.2	385.2	5.0 ± 0.2	476 ± 36	70.3
1800-coated CNFs/SiC composite	3	98.6	21.3	398.1	4.5 ± 0.3	554 ± 41	42.0

2150°Cで焼成した 1800-coated CNFs/SiC 複合体の表面に導入されたビッカースクラックの SEM 像を Fig. 5-6 に示す。クラックの偏向, CNFs のブリッジングやプルアウトが観察された。これらの現象は non-coated CNFs/SiC 複合体でも同様に観察された。しかし、SiC-coated CNFs/SiC 複合体ではプルアウトされた CNFs は破断され、non-coated CNFs/SiC 複合体で見られるプルアウトされた CNFs よりも短かった。4.3.3 節および 5.1 節で述べたように、CNFs の欠陥量は SiC コーティングすることで増加した。このような欠陥の増加は、CNFs の強度の低下につながる⁶⁾。そのため、CNFs の強度はコーティングの加熱温度が高くなることで、より低下したと考えられる。すなわち、SiC-coated CNFs はコーティングした SiC 粒子によってマトリクスの SiC 粒子との界面結合がより強くなるが、クラックの進展に

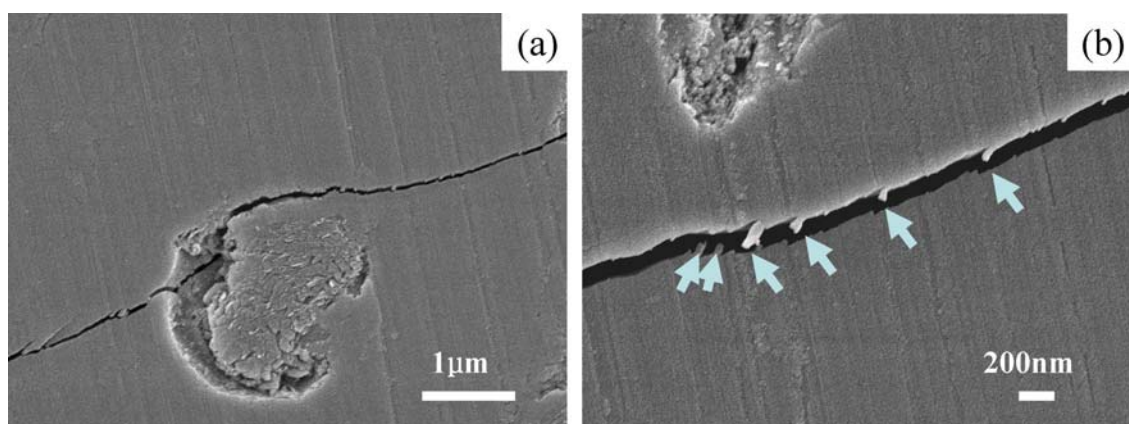


Fig. 5-6 SEM images of Vickers crack on the surface of 1800-coated CNFs/SiC composite sintered at 2150°C, (a) low magnification and (b) high magnification.

より破断しやすくなった。その結果として、SiC-coated CNFs/SiC 複合体の破壊靱性は non-coated CNFs/SiC 複合体の破壊靱性と同等になったといえる。

一方、SiC-coated CNFs/SiC 複合体の曲げ強度は、non-coated CNFs/SiC 複合体と比べ高く、コーティングの加熱温度が高いほど曲げ強度が高くなった。平均 SiC 粒径が最小を示した 1800-coated CNFs/SiC 複合体の曲げ強度が 554 MPa で最大となり、non-coated CNFs/SiC 複合体の曲げ強度に比べ 31%、SiC 単体と比べ 39%増加した。

破壊源のサイズ (2c)、強度 (σ_f) および破壊靱性 (K_{IC}) の関係は式 (5-1) として示される。なお、ここでは、形状因子を1と仮定している。

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi c}} \quad (5-1)$$

そこで、non-coated CNFs/SiC 複合体および 1800-coated CNFs/SiC 複合体の破壊源のサイズ (2c) を式 (5-1) より計算した。計算において、両者の破壊靱性はそれぞれ 5.0 および 4.5 MPa \cdot m^{0.5} として、強度は測定した試験片のそれぞれの曲げ強度を用いた。各試験片の破壊源のサイズの計算結果を Table 5-2 および 5-3 に示す。複合体のそれぞれの破壊源の平均サイズについては、Table 5-1 にも示したように CNFs 表面の SiC コーティング量が多いほど小さいことがわかる。non-coated CNFs/SiC および 1800-coated CNFs/SiC 複合体の破壊源の平均サイズはそれぞれ 90.4 μ m と 42.0 μ m で、大きな差がみられた。この計算された破壊源サイズは Fig. 5-2 で観察されたカーボン凝集体よりはるかに大きく、この結果はカーボン凝集体が複合体の直接的な破壊源ではないことを示す。

Table 5-2 Calculated sizes (2c) of fracture origins for individual test pieces of non-coated CNFs/SiC composite measured bending strength.

Test piece No.	1	2	3	4	5	Ave.
Bending strength (MPa)	440.7	364.6	409.3	454.3	430.0	419.8
Size of fracture origin (μ m)	82.0	119.8	95.1	77.2	86.1	90.4

Table 5-3 Calculated sizes (2c) of fracture origins for individual test pieces of 1800-coated CNFs/SiC composite measured bending strength.

Test piece No.	6	7	8	9	10	Ave.
Bending strength (MPa)	568.7	575.3	569.5	573.9	482.1	553.9
Size of fracture origin (μm)	39.9	39.0	39.8	39.2	55.5	42.0

次に、non-coated CNFs/SiC および 1800-coated CNFs/SiC 複合体について曲げ強度を測定し、破壊した試験片の破断面を SEM 観察した。non-coated CNFs/SiC 複合体で最小の曲げ強度 (364.6 MPa) を示した試験片 (No. 2) および最大の曲げ強度 (454.3 MPa) を示した試験片 (No. 4) の破断面の SEM 像を Fig. 5-6 に示す。最小の曲げ強度を示した試験片 (No. 2) には、放射状のハックルが観察され、その中に凝集粒子が入った約 $100\ \mu\text{m}$ の気孔が観察された (Fig. 5-6 (a) および (b))。この大きさは計算された破壊源のサイズ ($119.8\ \mu\text{m}$) にほぼ匹敵するため、この気孔がこの試験片の破壊源であったと考えられる。一方、最大の曲げ強度を示した試験片 (No. 4) には明瞭なハックルはみられず、表面付近に約 $40\ \mu\text{m}$ の気孔が観察された (Fig. 5-6 (d))。これは計算された破壊源のサイズ ($77.2\ \mu\text{m}$) より小さいため、破壊源として特定できない。この試験片の破壊源については、ここではみられない破壊源、例えば試験片の表面にある研磨傷あるいは大きな気孔と考えられる。

1800-coated CNFs/SiC 複合体の最小の曲げ強度 (482.1 MPa) を示した試験片 (No. 10) および最大の曲げ強度 (575.3 MPa) を示した試験片 (No. 7) の破断面の SEM 像を Fig. 5-7 に示す。最小の曲げ強度を示した試験片 (No. 10) には、放射状のハックルが観察され、その中心付近に大きな亀裂状の気孔が観察された (Fig. 5-7 (a) および (b))。この気孔の長軸方向の大きさは約 $60\ \mu\text{m}$ で、計算された破壊源のサイズ ($55.5\ \mu\text{m}$) とほぼ一致している。この気孔の様子は non-coated CNFs/SiC 複合体に観察された大きな気孔 (Fig. 5-6 (b)) と同様に焼結不良により発生したもので、大きなカーボン凝集体ではない。一方、最大の曲げ強度を示した試験片 (No. 7) においては、その表面付近に破壊によって形成されたハックルおよびミラーが観察されが、このハックルおよびミラー内には、破壊源となるよう

な大きな気孔等はみられなかった。Fig. 5-7 (d) に示すような約 $10\ \mu\text{m}$ 以下の気孔が観察されたが、この気孔のサイズは計算された破壊源のサイズ ($39.0\ \mu\text{m}$) よりはるかに小さい。他の3本の試験片についても No. 7 の試験片と同様に破面には破壊源となるような大きな気孔等はみられなかった。これは、non-coated CNFs/SiC 複合体の最大曲げ強度を示した試験片 (No. 4) と同様に、破壊源はそれらの破面ではみられない、試験片表面にある研磨傷あるいは大きな気孔が破壊源であったと考えられる。

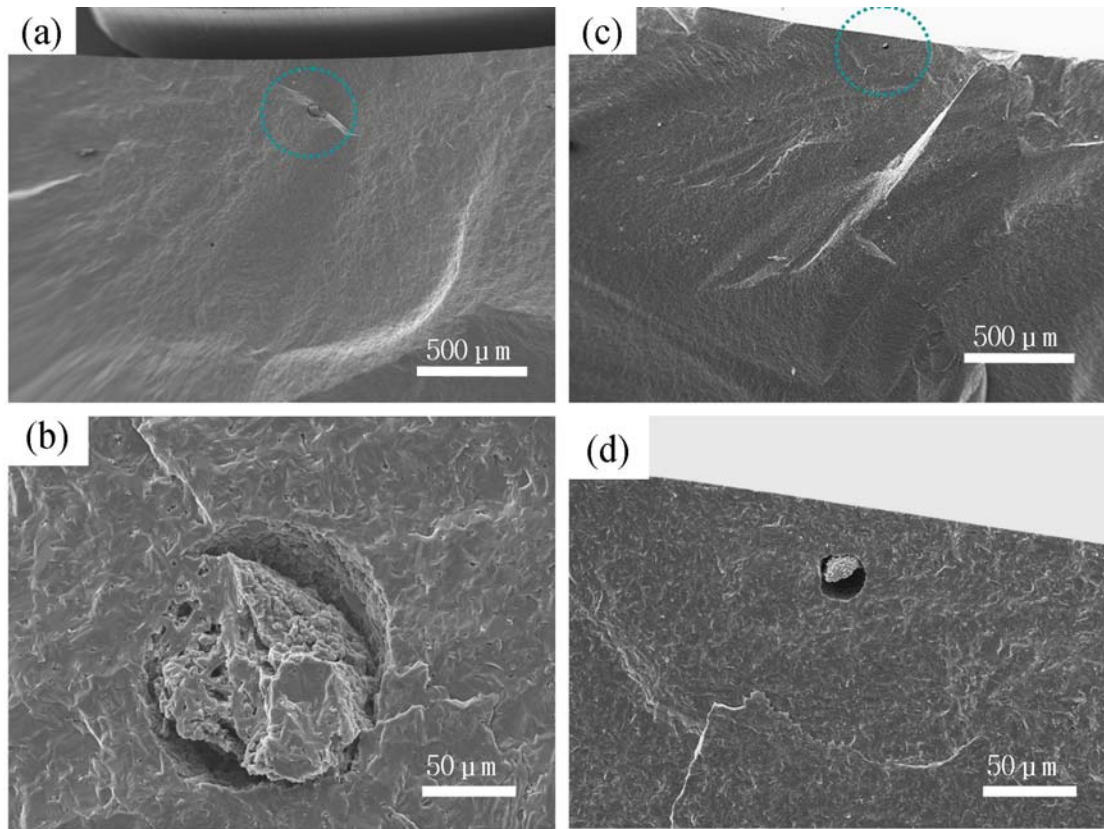


Fig. 5-6 SEM images of fracture surfaces of (a) and (b) test piece No.2 and (c) and (d) test piece No.4 which had minimum bending strength ($364.6\ \text{MPa}$) and maximum bending strength ($454.3\ \text{MPa}$) of the non-coated CNFs/SiC composite, respectively.

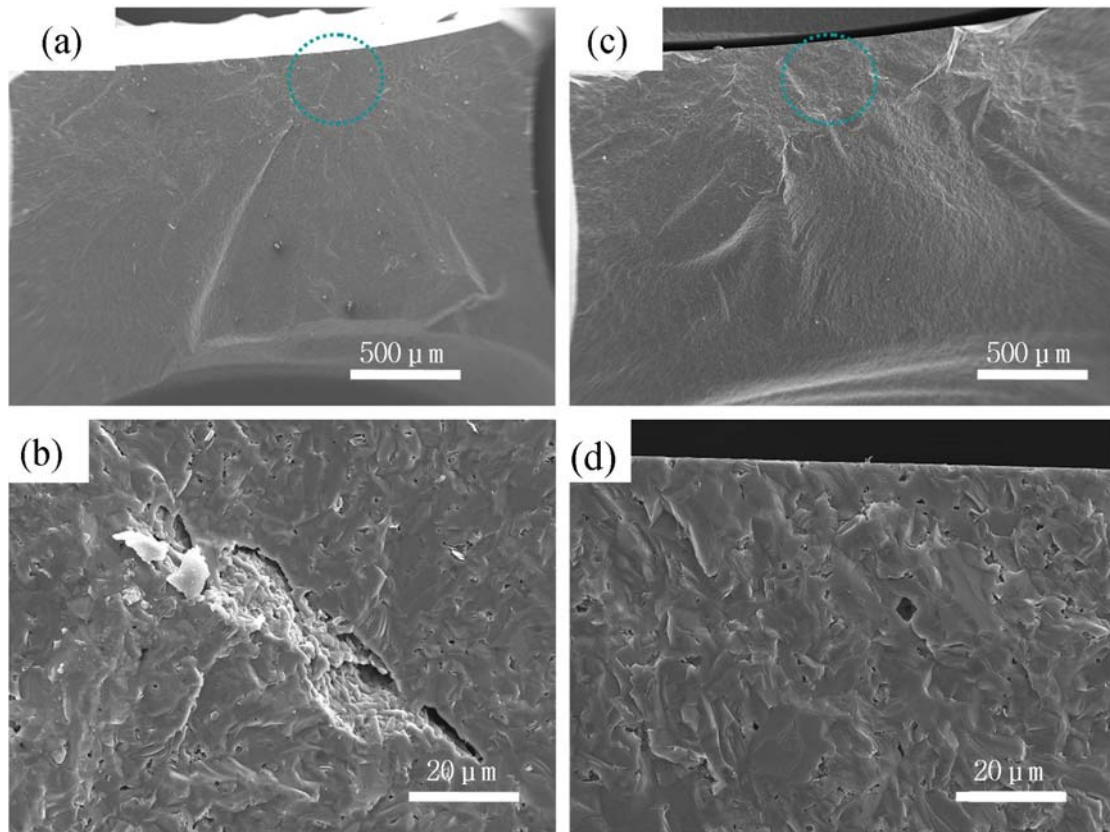


Fig. 5-7 SEM images of fracture surfaces of (a) and (b) test piece No.10 and (c) and (d) test piece No.7 which had minimum bending strength (482.1 MPa) and maximum bending strength (575.3 MPa) of the 1800-coated CNFs/SiC composite, respectively.

以上の結果から、non-coated CNFs/SiC 複合体と 1800-coated CNFs/SiC 複合体の破壊源は焼結不良等によって生じた大きな気孔や焼成後に加工して発生した大きな研磨傷によって形成されたものと考えられた。CNFs 表面に SiC コーティングすると、得られた複合体中で CNFs がより均一に分散し、複合体の微構造は微細化し、さらに破壊源となる未焼結部分や研磨傷のサイズも小さくなったといえる。もしそのような破壊源をより小さくすることができれば、複合体の曲げ強度はさらに高くできる。それには、焼結不良によって発生する大きな気孔や研磨によって形成する大きな研磨傷を除去するための複合体製造プロセスの改善が実質的な方法といえる。

5.3.3 他の研究報告との比較

本研究の結果と、現在把握している CNTs/SiC 複合体に関する研究例⁷⁾⁻¹¹⁾の比較について以下に示す。

① 緻密化挙動について

本研究では、アルゴン雰囲気中、2100°C以下で常圧焼成（固相焼結）しても、1～3wt% -CNFs/SiC複合体は十分に緻密化しなかったが、2150°Cで焼成すると、それらの複合体の相対密度98%以上にまで緻密化した。他の研究（Table 1-2）では、1800-2000°Cで特殊焼結（PECSやHP）することで、液相焼結および固相焼結に関係なく、CNTsを0.25～15%添加したCNTs/SiC複合体は緻密化（95～98%）した。このように特殊な焼結方法では、低温で複合体を緻密化させられるが、大型の複合体を製造することは難しい。

② 微構造について

他の研究では、特殊焼結によって固相焼結した CNTs/SiC 複合体^{8),9)}の破断面の SEM 像より、プルアウトした CNTs が観察されたが、CNTs が短く破断されていた。特に、Morisada ら⁹⁾が PECS で固相焼成した SiC-coated CNTs/SiC 複合体では、プルアウトした CNTs は non-coated CNTs/SiC 複合体中でプルアウトした CNTs と比べより短い。これは SiC のコーティングによって CNTs と SiC 界面結合が密着したためと報告した。本研究もプルアウトした CNFs の長さについては同様の傾向がみられ、SiC-coated CNFs/SiC 複合体中でプルアウトした CNFs は non-coated CNFs/SiC 複合体中でプルアウトした CNFs よりも短かった。これらの結果から、CNTs へ SiC コーティングすると、CNTs とマトリクスの SiC 粒子がより緊密に結合するといえる。この密着性は常圧焼成の場合の方が PECS 焼成の場合よりも高くなると考えられる。これは常圧焼成の時間（数十時間）が PECS 焼成時間（5～10 分間）よりも遥かに長く、この密着は CNFs と SiC 間の化学反応によって起こるためと考えられる。

複合体の SiC 粒径については、本研究では CNFs へ SiC コーティングすると、CNFs がより均一に分散し、SiC の粒子成長がより抑制され、SiC 粒子は小さくなった。しかし、Morisada

らの研究では、SiC-coated CNTs が SiC の粒成長に与える影響については報告されていない。また、本研究で CNFs 添加量の増加とともに複合体中の SiC 粒径は小さくなった。同様の傾向を Hirota ら⁸⁾が報告している。

③ 機械的性質について

PECS や HP などの特殊方法で液相焼結した CNTs/SiC 複合体の破壊靱性および曲げ強度は SiC 単体よりも高くなることが報告されている (Table 1-2)。そこで、本研究の結果を固相焼結した複合体の研究例⁷⁾⁻⁹⁾と比較する。

○ Non-coated CNTs を用いて作製した CNTs/SiC 複合体の破壊靱性および曲げ強度

Ma ら⁷⁾は HP 焼結した 10%-CNTs/SiC 複合体の破壊靱性は $3.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であり、SiC 単体 ($3.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$) より 10%向上したと報告した。Hirota ら⁸⁾は PECPS 焼結した 10vol%-CNTs/SiC 複合体の破壊靱性は $5.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であり、SiC 単体と比べ僅かに増加したと報告した。複合体の破壊靱性があまり増加していないのは、CNTs と SiC との界面結合が弱いと考えられる。これに対して、本研究では、3wt%-CNFs/SiC 複合体の破壊靱性は $5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であり、SiC 単体 ($3.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$) と比べ 52%向上した。向上した破壊靱性は、SiC と CNFs が化学反応することで緊密に結合したため、CNFs のブリッジングやプルアウトがより効果的に現れたものと考えられる。

Ma ら⁷⁾は HP 焼結した 10%-CNTs/SiC 複合体の曲げ強度は 321 MPa であり、SiC 単体 (289 MPa) より 10%向上したと報告した。Hirota ら⁸⁾は PECPS 焼結した 10vol%-CNTs/SiC 複合体の曲げ強度は 720 MPa であり、SiC 単体 (550 MPa) と比べ 29%向上した。しかし、CNTs の添加量をさらに増加すると、その曲げ強度が低下する傾向があったと報告した。本研究では 1wt%-CNFs/SiC 複合体の曲げ強度は SiC 単体よりも高かったが、CNFs の添加量をさらに増加すると、その曲げ強度は低下した。カーボン凝集体などの破壊源となる欠陥のサイズの増大が起こり、曲げ強度が低下したと考えられる。HP 焼結あるいは PECPS 焼結した CNTs/SiC 複合体の曲げ強度は常圧焼成した CNFs/SiC 複合体より高くなることを示唆してい

る。特に、PECPS 焼結はより短時間で緻密化が可能になるため、より微細な微構造の複合体が得られると考えられる。実際に Hirota らが PECPS 焼結した CNTs/SiC 複合体中の平均 SiC 粒径 (約 $1.5 \mu\text{m}$) は本研究で常圧焼成した CNFs/SiC 複合体中の平均 SiC 粒径 ($6.0 \mu\text{m}$) より小さい。

○ SiC-coated CNTs を用いて作製した CNTs/SiC 複合体の破壊靱性

Morisada ら⁹⁾ は PECS で固相焼結した 5vol% CNTs を含む SiC-coated CNTs/SiC の複合体の破壊靱性は $7.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ (9.8N load) を示し、SiC 単体の破壊靱性 ($4.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$) と比べ 78%, non-coated CNTs/SiC 複合体の破壊靱性 ($4.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$) と比べ 61% 向上したと報告している。向上した破壊靱性は、CNTs へ SiC コーティングすることによって CNTs と SiC との界面結合が強くなったためと報告している。その破壊靱性は、本研究の SiC-coated CNFs/SiC 複合体の破壊靱性 ($4.5\text{--}5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$) よりも高い。これは、Morisada らが合成した SiC-coated CNTs の合成温度 ($1150\text{--}1250^\circ\text{C}$) は本研究で合成温度 ($1400\text{--}1800^\circ\text{C}$) より低く、SiC のコーティングにより CNTs 中に生成した欠陥がより少なかったためと考えられる。

5.4 まとめ

SiO_2 粉末をシリコン源として CNFs とともに $1400\text{--}1800^\circ\text{C}$ で加熱して調製した SiC-coated CNFs を SiC へ添加してゲルキャスト法で複合粉末成形体を作製し、それをアルゴン雰囲気中で常圧焼成して SiC-coated CNFs/SiC 複合体とした。この複合体は SiC コーティングの加熱温度によって、それぞれ 1400-coated CNFs/SiC 複合体、1600-coated CNFs/SiC 複合体および 1800-coated CNFs/SiC 複合体と表記する。比較のため、酸化処理のみ行い SiC コーティングしていない CNFs を用いた non-coated CNFs/SiC 複合体も SiC-coated CNFs/SiC 複合体と同様に作製した。

① SiC-coated CNFs/SiC 複合体の緻密化

2100°C以下での焼成では、すべての複合体は十分に緻密化しなかったが、SiC-coated CNFs/SiC 複合体は non-coated CNFs/SiC 複合体より緻密化し、また、コーティング処理の加熱温度が高くなるほど、相対密度は高くなる傾向であった。特に 1800-coated CNFs/SiC 複合体の相対密度は他の複合体よりも高くなった。2150°Cでは、すべての複合体の相対密度は理論密度近く（98%以上）にまで達した。

② SiC-coated CNFs が複合体の焼結挙動および微構造に与える影響

2150°Cで焼成した SiC-coated CNFs/SiC 複合体の SiC 粒子は、コーティングの加熱温度が高くなるほど小さくなる傾向がみられた。特に、1800-coated CNFs/SiC 複合体の SiC 粒子 ($3.6 \mu\text{m}$) は non-coated CNFs/SiC 複合体の SiC 粒子よりも著しく小さかった。また、複合体中のカーボン凝集体のサイズは、non-coated CNFs/SiC, 1400-coated CNFs/SiC および 1600-coated CNFs/SiC 複合体において $5 \mu\text{m}$ 程度で、1800-coated CNFs/SiC 複合体では約 $2 \mu\text{m}$ であった。これらのカーボン凝集体の大きさも SiC 粒成長と同様にコーティングの加熱温度が高くなるほど小さくなる傾向であった。

他方、2100°C以下の焼成では、より緻密化している 1800-coated CNFs/SiC 複合体の SiC 粒径は non-coated CNFs/SiC 複合体に比べて大きかった。これは 1800-coated CNFs と non-coated CNFs/SiC の分散性の違いに起因していると考えられた。1800-coated CNFs は non-coated CNFs よりも SiC マトリクス中に均一に分散されていたため、1800-coated CNFs/SiC 複合体において、2050-2100°Cでは、SiC 粒子間がより均一に緻密化し、SiC の粒成長もより均一に進行したと考えられた。これに対して、non-coated CNFs が 1800-coated CNFs よりも均一に分散されていなかったため、2050-2100°Cでは、non-coated CNFs/SiC 複合体においては、不均一な緻密化と不均一な SiC 粒成長が起こっていた。一方、2150°Cでは、複合体の緻密化が非常に急速に進行したため、特に、non-coated CNFs/SiC 複合体においては、成長した SiC 凝集体が核となり、SiC 粒子が激しく成長し、1800-coated CNFs/SiC

複合体の SiC 粒子よりも大きくなったと考えられた。

③ SiC-coated CNFs が複合体の破壊靱性および曲げ強度に与える影響

non-coated CNFs/SiC および SiC-coated CNFs/SiC 複合体の破壊靱性は $4.5\text{--}5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ で大きな差がなかった。これは CNFs の欠陥が SiC コーティングすることで増加し、CNFs の強度が低下したためと考えられた。つまり、SiC-coated CNFs は SiC 粒子との界面結合をより強くしたが、CNFs の強度が低下したため、クラックの進展により破断しやすくなった。そのため、SiC-coated CNFs/SiC 複合体の破壊靱性は non-coated CNFs/SiC 複合体と同等になった。

一方、SiC-coated CNFs/SiC 複合体の曲げ強度は、non-coated CNFs/SiC 複合体と比べ高く、コーティングの加熱温度が高くなるほど曲げ強度が高くなった。1800-coated CNFs/SiC 複合体の曲げ強度が 554 MPa で最大となり、non-coated CNFs/SiC 複合体の曲げ強度に比べ 31%、SiC 単体に比べ 39%増加した。これらの複合体中の破壊源のサイズより、複合体の破壊源は焼結不良により発生した大きな気孔および研磨によって形成した研磨傷と考えられた。SiC-coated CNFs を用いると、複合体の微構造が微細化するだけでなく、焼結不良により発生した大きな気孔および研磨傷をより小さくしたといえる。

参考文献

- 1) Y. Morisada, M. Maeda, T. Shibayanagi, Y. Miyamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (5), 804-808 (2004).
- 2) Y. Morisada, Y. Miyamoto, H. Moriguchi, K. Tsuduki, A. Ikegaya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 809-813 (2004).
- 3) Y. Morisada, Y. Miyamoto, *Mat. Sci. Eng. A* 381, 57-61 (2004).
- 4) Y. Morisada, Y. Miyamoto, Y. Takaura, K. Hirota, N. Tamari, *Int. J. Refract. Met. H.*, 25, 322-327 (2007).
- 5) E. E. Underwood, A. R. Colcord, and W. C. Wangh, "Ceramic microstructures" Ed. by J. A. Pask and R. M. Fulrath, Wiley and Sons, Berkeley, 25-52 (1966).
- 6) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, M. Endo, S. Taruta, *J. Ceram. Soc. Japan*, 120, 560-568 (2012).
- 7) Z. Ma, J. Wu, B.-Q. Wei, J. Liang, D.-H. Wu., *J. Mater. Sci.*, 33, 5243-5246 (1998).
- 8) K. Hirota, H. Hara, M. Kato, *Mater. Sci. Eng. A*, 458, 216-225 (2007).
- 9) Y. Morisada, Y. Miyamoto, Y. Takaura, K. Hirota, N. Tamari, *Int. J. Refract. Met. H.*, 25, 322-327 (2007).
- 10) K. Shimoda, T. Hinoki, A. Kohyama, *Compos. Sci. Technol.*, 70, 387-392 (2010).
- 11) D.-L. Jiang, J.-X. Zhang, Z.-H. Lv, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 32, 1419-1425 (2012).

第 6 章

総 括

第6章 総括

第1章 緒論

第1章では、本研究の背景、SiCセラミックス、CNTsおよびCNTs/SiC複合体の既往の研究・知見について概説し、固相焼結として得られたCNTs/SiC複合体の機械的性質、特に、破壊靱性の向上の必要性を明らかとし、本論文の目的を述べた。

本研究では、低不純物で高強度および高靱性を有する大型のSiC系セラミックスを製造することを目的に、多層カーボンナノチューブの一種であるカーボンナノファイバー(CNFs)をB-C系焼結助剤とともにSiC粉末へ添加し、ゲルキャスト法で成形し、常圧焼成によってCNFs/SiC複合体を作製し、以下の内容について検討した。

- ① SiCスラリー中でのCNFsの分散挙動およびゲルキャスト法により高充填率を有するCNFs/SiC複合粉末成形体の調製について(第2章)
- ② アルゴンガス中で常圧焼成した高充填率のCNFs/SiC複合粉末成形体の焼結挙動および得られた複合体の機械的性質について(第3章)
- ③ CNFsとSiCマトリクスとの界面結合を強化するためのCNFs表面へのSiCコーティングの調製、SiC-coated CNFsの表面特性およびSiC-coated CNFsの水中での分散性について(第4章)
- ④ SiC-coated CNFsを用い、アルゴン中で常圧焼成して作製したCNFs/SiC複合体の焼結挙動および機械的性質について(第5章)

第2章 ゲルキャスト法によるCNFs/SiC複合粉末成形体の作製

第2章では、界面活性剤の添加およびpH調整によって良好な流動性を有するCNFs/SiCスラリーを調製し、それをゲルキャスト法によってCNFs/SiC複合粉末成形体を作製した。その結果、以下のことがわかった。

① 界面活性剤の添加量および pH が CNFs/SiC スラリーの粘度に与える影響

CNFs に対して 10wt%の界面活性剤を添加し、TMAH で pH を 11 に調整して得られた CNFs/SiC スラリーは粘度が最も低くなり、スラリー中の CNFs や SiC 粒子の分散性がより高いと考えられた。ただし、スラリー中の CNFs の量が異なると、スラリーの流動性が異なった。1wt%-CNFs/SiC スラリーの粘度は界面活性剤の添加量に関わらず低く、ほぼ一定であった。2wt%-CNFs/SiC および 3wt%-CNFs/SiC スラリーでは、界面活性剤を 10wt%添加すると、界面活性剤無添加の CNFs/SiC スラリーよりも粘度が大幅に低下し、さらに添加すると、その粘度は増加した。

② 固体濃度がCNFs/SiCスラリーの粘度に与える影響

スラリーの粘度は固体濃度の増大とともに徐々に増加し、スラリーの固体濃度70wt%超えると、粘度は急激に増加した。特に、5wt%-CNFs/SiCスラリーは、その傾向がより強く現れた。また、CNFsの添加量が多いほどスラリーの粘度が高くなる傾向がみられた。しかし、3wt%-CNFs/SiCスラリーでも、75wt%の高固体濃度のスラリー粘度は1 Pa·S (30S⁻¹) を超えてはおらず、ゲルキャストリングが可能である良好な流動性を示した。

③ 界面活性剤の添加量および固体濃度が異なるスラリーから調製した CNFs/SiC 複合粉末成形体の充填率および微構造

粘度がより低いスラリーから成形体を調製すると、その充填率はより高くなった。最適添加量 (CNFs に対して10wt%) の界面活性剤を添加し、pHを11とし、固体濃度75wt%の CNFs/SiCスラリーから得られた1, 2, 3および5wt% CNFs/SiC複合粉末成形体の充填率はそれぞれ57.8%, 57.2%, 56.0%および55.5%であった。このようにスラリー中のCNFs含有量を増加すると、粘度が高くなるため、得られた成形体の充填率は低下した。固体濃度が一定の場合は、CNFsおよびSiCの分散性が高く、粘度が低いスラリーほど得られた成形体の充填率は高くなった。一方、固体濃度が高いほど粘度は高くなるとともに充填率は高くなった。CNFs/SiC複合粉末成形体では、固体濃度が高くなってもCNFsの大きな凝集はみられ

ず、SiC凝集体の大きさに大差はなかった。

④ CNFsの酸化処理の効果

NaClO₃-treated CNFs を 3wt%含む CNFs/SiC スラリーの粘度は未処理の CNFs を 3wt%含む CNFs/SiC スラリーより僅かに低くなった。これは、NaClO₃水溶液による酸化処理によって、CNFs の疎水性の表面が親水性へ改質し、スラリー中の CNFs の分散性が向上したためと考えられた。

第3章 常圧焼成したCNFs/SiC複合体の焼結挙動と機械的性質

第3章では、1~5wt%の CNFs と SiC のスラリーを用いてゲルキャスティング法で調製した複合粉末成形体を、アルゴン雰囲気中で常圧焼成させることで CNFs/SiC 複合体を作製した。その結果、以下のことがわかった。

① CNFs を 1wt%, 2wt%および 3wt%添加した複合体が緻密化する常圧焼成の条件

1~3wt%-CNFs/SiC 複合体は、2100℃以下で常圧焼成しても十分に緻密しなかったが、2150℃で常圧焼成すると、相対密度 98%以上にまで緻密化した。

② CNFs が複合体の SiC 結晶相、焼結挙動および微構造に与える影響

2150℃で焼成した 1~3wt%-CNFs/SiC 複合体の SiC は 6H, 15R, 21R, 33R および 51R 型からなるタイプの α -SiC であった。この複合体中の CNFs は SiC 母相の緻密化によって直径方向に収縮していると考えられた。また、ゲル化剤として添加したエポキシ樹脂および開始剤は 600℃での真空脱脂によって熱分解し、2150℃ではグラファイト化した。この緻密化した複合体では、CNFs の添加により、SiC の粒成長が顕著に抑制され、粒子形状は板状から等軸状へ変化した。これは、SiC 粒子の成長を CNFs が著しく阻害したためで、異種粒子である CNFs が、SiC の粒界の移動速度を遅くしたことによるものと考えられた。すなわち、SiC 粒界が CNFs にピン止めされたことによって、SiC 粒子の成長が抑制された。

そして、これら複合体の焼結プロセスは次のように考えられた。2050-2100℃で焼成する

と、SiC粒子は部分的に緻密化した。その緻密化した部分ではSiCの粒成長が進行していた。その緻密化はCNFsおよび残留カーボンがほとんど含まれていないSiC凝集粒子内から始まった。2150°Cでは緻密化とともにSiCの粒成長が著しく進行した。このような著しい緻密化および粒成長が生じることによって、一部のCNFsはSiC粒子内部に取り込まれ、また、一部のCNFsはSiC粒界とともに移動して集合することで、CNFsのバンドルを粒内で形成したと考えられた。さらに、残留カーボンおよび一部のCNFsはSiC粒界とともに移動してSiC粒界に大きな凝集体（約5 μ m）を形成した。

③ CNFsが複合体の破壊靱性および曲げ強度に与える影響

3wt%-CNFs/SiC複合体が最大の破壊靱性（5.0 MPa \cdot m^{0.5}）を示し、SiC単体と比べ52%向上した。向上した破壊靱性は、SiCとCNFsが反応することで緊密に結合したCNFsのブリッジング効果やプルアウト効果によるものと考えられた。1wt%-CNFs/SiC複合体の曲げ強度はSiC単体よりも高かったが、CNFsの添加量をさらに増加すると、その曲げ強度は低下した。カーボン凝集体などの破壊源となる欠陥のサイズの増大が起これ、曲げ強度が低下したと考えられた。SiC単体で精密加工プロセス中に発生したチッピングは3wt%のCNFsの添加によってほぼなくなった。これは複合体の破壊靱性が向上したことと微構造が微細化したことによるものと考えられた。

④ 複合体中のCNFsとSiCの間での界面反応

CNFsとSiCが密着する要因としては、CNFsとSiC粒子の界間で部分的に化学結合が形成することであると考えられた。アルゴン雰囲気における低酸素分圧下では、SiCと残留酸素が反応して生成したSiO(g)がSiCと反応し、生成したSiがC(CNFs)と反応してSiCを生成させ、あるいはSiO(g)がCNFsと直接反応してSiCを生成させたと考えられた。これらによって、生成したSiCがSiCとCNFsの間に化学結合を形成させたと考えた。

第4章 CNFsへのSiCコーティングおよびその表面特性

第4章では、CNFs表面へのSiCコーティングを、シリコン源としてSiO₂、Si/SiO₂およびSiO粉末を用い、それらをそれぞれCNFsとともに1400–1800°Cでアルゴン雰囲気中で加熱して行った。さらに、CNFsの表面特性および分散性を調べた。得られた結果を以下に示す。

① リン源の違いによるCNFs表面での生成相およびその生成量への影響

アルゴン雰囲気中、1600–1800°CでSiO₂、Si/SiO₂およびSiO粉末とともにCNFsを加熱することによってβ-SiC粒子がCNFs表面に生成した。Si/SiO₂あるいはSiO粉末を用いた場合には、1600°Cで加熱すると、SiCの生成量が最も多く、1800°Cになると、両者ともSiCの生成量は減少した。これは生成したSiCが酸化された結果と考えられた。SiO₂粉末を用いた場合には、SiC生成量は加熱温度が高くなるほどより多くなった。これはCNFs表面に生成したSiCが酸化されても、同時に生成されたSiC粒子がより多かつたためと考えられた。また、1600°Cおよび1800°CでSiCの生成量は、SiO粉末を用いたときに最も多く、SiO₂粉末を用いたときに最も少なかった。

② 異なるシリコン源を用いて調製したSiC-coated CNFs表面の微細構造の変化および表面特性

Si/SiO₂あるいはSiO粉末とともに1600°Cで加熱したCNFsの表面には多量のSiC粒子が生成した。このSiC粒子はCNFs表面に均一に生成していなかったが、一部のCNFsはSiC粒子でほぼ完全に覆われていた。SiO₂粉末とともに加熱したCNFsは、Si/SiO₂あるいはSiO粉末とともに加熱したCNFsより少ないが、EDS分析より、CNFs表面にSiCが生成していると考えられた。Si/SiO₂粉末とともに1600°Cで加熱したCNFs表面には、約100nmのSiC粒子の生成が観察された。このSiC粒子はCNFsの(0 0 2)面にβ-SiCの(1 1 1)面が生成し、エピタキシャル成長したと考えられた。また、SiO₂、Si/SiO₂およびSiO粉末とともに1800°Cで加熱したCNFsの一部には、その表面に非常に微細な繊維が観察された。これは生成したSiCがより高温、特に1800°Cで酸化されたためと考えられた。

また、CNFs 表面での SiC の生成量が増加するにつれて、CNFs 中の欠陥が増加することが見出された。SiO 粉末を用いた場合に、その欠陥は最も多かった。SiO₂ 粉末を用いた場合に、その欠陥は最も少なかった。

③ SiC-coated CNFs の水中における分散性

Si/SiO₂あるいは SiO 粉末とともに加熱した CNFs の分散性が最も優れ、SiO₂ 粉末とともに加熱した CNFs の分散性は酸化処理および未処理の CNFs よりも高いことが示された。このように SiC の生成量が多いほど CNFs の分散性が高くなることがわかった。この分散性の改善は次のように考えられた。第 1 は、酸化処理による増加した欠陥である。親水性の官能基を生成することで、水中の CNFs 分散性を高めた。第 2 は、CNFs 表面上にコーティングされた SiC 粒子表面に形成されたシラノール基 (-SiOH) である。これにより、CNFs の親水性はさらに高められた。第 3 は、静電反発によるものである。用いた溶液の pH は SiC および CNTs の等電点よりも高いため、SiC-coated CNFs の表面は負に帯電している。その静電反発効果によって CNFs の分散性が向上した。

第 5 章 SiC-coated CNFs/SiC 複合体の焼結挙動と機械的性質

第 5 章では、SiO₂ 粉末をシリコン源として CNFs とともに 1400-1800°C で加熱して調製した SiC-coated CNFs を SiC へ添加してゲルキャスト法で複合粉末成形体を作製し、それをアルゴン雰囲気中で常圧焼成して SiC-coated CNFs/SiC 複合体とした。比較のため、酸化処理のみ行い SiC コーティングしていない CNFs を用いた non-coated CNFs/SiC 複合体も SiC-coated CNFs/SiC 複合体と同様に作製した。

① SiC-coated CNFs/SiC 複合体の緻密化

2100°C 以下での焼成では、すべての複合体は十分に緻密化しなかったが、SiC-coated CNFs/SiC 複合体は non-coated CNFs/SiC 複合体より緻密化し、また、コーティング処理の加熱温度が高くなるほど、相対密度は高くなる傾向であった。特に 1800-coated CNFs/SiC

複合体の相対密度は他の複合体よりも高くなった。2150°Cでは、すべての複合体の相対密度は理論密度近く（98%以上）にまで達した。

② SiC-coated CNFs が複合体の焼結挙動および微細構造に与える影響

2150°Cで焼成した SiC-coated CNFs/SiC 複合体の SiC 粒子は、コーティングの加熱温度が高くなるほど小さくなる傾向がみられた。特に、1800-coated CNFs/SiC 複合体の SiC 粒子（3.6 μm ）は non-coated CNFs/SiC 複合体の SiC 粒子よりも著しく小さかった。また、複合体中のカーボン凝集体のサイズは、non-coated CNFs/SiC, 1400-coated CNFs/SiC および 1600-coated CNFs/SiC 複合体において 5 μm 程度で、1800-coated CNFs/SiC 複合体では約 2 μm であった。これらのカーボン凝集体の大きさも SiC 粒成長と同様にコーティングの加熱温度が高くなるほど小さくなる傾向であった。

他方、2100°C以下の焼成では、より緻密化している 1800-coated CNFs/SiC 複合体の SiC 粒径は non-coated CNFs/SiC 複合体に比べて大きかった。これは 1800-coated CNFs と non-coated CNFs/SiC の分散性の違いに起因していると考えられた。1800-coated CNFs は non-coated CNFs よりも SiC マトリクス中に均一に分散されていたため、1800-coated CNFs/SiC 複合体において、2050-2100°Cでは、SiC 粒子間がより均一に緻密化し、SiC の粒成長もより均一に進行したと考えられる。これに対して、non-coated CNFs が 1800-coated CNFs よりも均一に分散されていなかったため、2050-2100°Cでは、non-coated CNFs/SiC 複合体においては、不均一な緻密化と不均一な SiC 粒成長が起こっていた。一方、2150°Cでは、複合体の緻密化が非常に急速に進行したため、特に、non-coated CNFs/SiC 複合体においては、成長した SiC 凝集体が核となり、SiC 粒子が激しく成長し、1800-coated CNFs/SiC 複合体の SiC 粒子よりも大きくなったと考えられた。

③ SiC-coated CNFs が複合体の破壊靱性および曲げ強度に与える影響

non-coated CNFs/SiC および SiC-coated CNFs/SiC 複合体の破壊靱性は 4.5-5.0 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ で大きな差がなかった。これは CNFs の欠陥が SiC コーティングすることで増加し、CNFs の

強度が低下したためと考えられた。つまり、SiC-coated CNFs は SiC 粒子との界面結合をより強くしたが、CNFs の強度が低下したため、クラックの進展により破断しやすくなった。そのため、SiC-coated CNFs/SiC 複合体の破壊靱性は non-coated CNFs/SiC 複合体と同等になった。

一方、SiC-coated CNFs/SiC 複合体の曲げ強度は、non-coated CNFs/SiC 複合体と比べ高く、コーティングの加熱温度が高くなるほど曲げ強度が高くなった。1800-coated CNFs/SiC 複合体の曲げ強度が 554 MPa で最大となり、non-coated CNFs/SiC 複合体の曲げ強度に比べ 31%、SiC 単体に比べ 39%増加した。これらの複合体中の破壊源のサイズより、複合体の破壊源は焼結不良により発生した大きな気孔および研磨によって形成した研磨傷と考えられた。SiC-coated CNFs を用いると、複合体の微構造が微細化するだけでなく、焼結不良により発生した大きな気孔および研磨傷をより小さくしたといえる。

本研究からの展望について

複合体の破壊靱性が向上したのは、第 3 章で述べたように、SiC と CNFs の間で化学結合を形成することで、SiC と密着した CNFs のブリッジング効果やプルアウト効果によるものと考えられた。また、CNFs の複合化によって微構造はより微細になった。このような高靱化と微細化によって、SiC 単体で精密加工プロセス中に発生したチップングは、3wt% CNFs/SiC 複合体ではほぼなくなった。また、この複合体は常圧で製造できるため、大型で金属元素の不純物が少ない SiC セラミックス系の半導体製造用装置部材として応用が可能で、精密加工時のチップングや欠けが少ないため、低価格での生産が期待される。

また、本研究より SiC の破壊靱性および強度はさらに向上できることがわかった。

① 靱性について

第 3 章で CNFs の添加量は 1-3wt%の範囲では、CNFs 添加量が増加することによって、複合体の破壊靱性は向上したが、5wt%CNFs を添加すると、複合体の破壊靱性はさらに向上す

ることはなかった。これは複合体中で CNFs 凝集体が増加したためと考えられた。また、第 5 章で述べたように、CNFs へ SiC コーティングすることで、CNFs の分散性が向上したが、その破壊靱性の増大は得られなかった。これは、SiC-coated CNFs は SiC 粒子との界面結合をより強くしたが、CNFs の強度が低下したため、クラックの進展により破断しやすくなった。これらの結果から、欠陥の少ない CNFs を複合体の中に高分散させることができれば、より破壊靱性の高い複合体が作製できると考えられる。

② 強度について

複合体の曲げ強度が向上したのは、第 5 章で述べたように、SiC-coated CNFs を用いると、CNFs は複合体へ均一に分散し、複合体の微構造を微細化して、焼結不良により発生した大きな気孔および研磨傷などの破壊源をより小さくしたためと考えられた。そのため、未焼結部分および研磨傷が小さくなるように、製造プロセスを制御すれば、より良い複合体や SiC 単体が得ることが可能と考えられる。また、CNFs の分散性をさらに向上することができれば、複合体の微構造を微細化し、破壊源を小さくすることで、複合体の強度がより向上できると考えられる。

研究業績

1. 学術論文

- (1) G-S. Xu, T. Yamakami, T. Yamaguchi, M. Endo, S. Taruta, I. Kubo, “Pressureless sintering of carbon nanofiber/SiC composites and their properties”, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 11, 280-288 (2014).
- (2) G-S. Xu, T. Yamakami, T. Yamaguchi, M. Endo, S. Taruta, I. Kubo, “Surface modification of carbon nanofibers with SiC by heating different SiO vapor sources in argon atmosphere”, J. Ceram. Soc. Japan, 122 (9), 822-828 (2014).

2. 国際会議発表

- (1) Guosheng Xu, Tomohiro Yamaguchi, Morinobu Endo, Seiichi Taruta, Isao Kubo, Pressureless sintering of SiC-coated carbon nanofiber/SiC composites and their properties. 5th International Congress on Ceramics (Beijing), 2014.7

3. 国内学会発表

- (1) 徐国勝, 樽田誠一他. カーボンナノファイバー複合マイカ - アパタイト結晶化ガラスの焼結法による作製と性質. (社) 日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム (名古屋工業大学), 2007.9.
- (2) 樽田誠一, 徐国勝, 山口朋浩, 北島罔夫, 遠藤守信, 斎藤直人. 焼結法により作製したカーボンナノファイバー複合マイカアパタイト結晶化ガラスの機械的性質と生体活性. (社) 日本セラミックス協会2008年会 (長岡技術科学大学), 2008.3.
- (3) 徐国勝, 山口朋浩, 遠藤守信, 樽田誠一, 久保勲. カーボンナノファイバー複合SiCのゲルキャストによる作製と性質. (社) 日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム (北海道大学), 2011.9.
- (4) 徐国勝, 山口朋浩, 遠藤守信, 樽田誠一, 久保勲. カーボンナノファイバー複合SiCの常圧焼結と機械的性質. (社) 日本セラミックス協会2012年会 (京都大学), 2012.3.
- (5) 徐国勝, 山口朋浩, 遠藤守信, 樽田誠一, 久保勲. SiC をコーティングしたカー

ボンナノファイバー複合 SiC の常圧焼結と機械的性質. (社) 日本セラミックス協会 26 回
秋季シンポジウム (信州大学) , 2013.9.

謝 辞

本論文における研究ならびに執筆にあたり、信州大学工学部教授の樽田誠一先生、同准教授の山口朋浩先生に、終始、適切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました。また、信州大学工学部教授の新井進先生、三島彰司先生、東京工業大学准教授の安田公一先生に大変貴重なご助言を賜り、さらに本論文の御審査を頂きました。記して、ここに深く御礼申し上げます。

本研究に必要な不可欠なSEM, TEM およびSTEM 観察では、信州大学工学部技術部の山上朋彦氏に多大なご協力を頂きました。また、信州大学工学部元博士研究員の藤澤一範氏、信州大学アクア・イノベーション拠点 (COI) の小山賢一氏には、カーボンナノチューブの分析に多大なご指導ご鞭撻を賜りました。ここに深く御礼申し上げます。

さらに、本論文の研究を進めるにあたり、信州大学物質工学科無機材料研究室の皆様、暖かく支えて頂きました。記して、ここに深く感謝の意を表します。

就学をご支援いただきましたアスザック株式会社の久保勲専務に感謝いたします。また、本研究を進めるにあたり数々のご遠慮と助言をいただきましたアスザック株式会社ファインセラミックス事業部の開発技術チームの皆様一同に深く感謝いたします。

最後に、常に励まし、元気づけ、いつも支えてくださった母、妻、そして娘に心より感謝します。

2015 年3 月