

放電プラズマ焼結法によるセラミックス/Carbere 複合焼結体の作製と特性評価

堀口勝三*¹・森山実*²・押田京一*³

Fabrication and characterization of ceramics/Carbere composite
by spark plasma sintering method

HORIGUCHI Katsumi, MORIYAMA Minoru and OSHIDA Kyoichi

In this research, CSCNT (cup-stacked type carbon nano tube, Carbere) was mixed with three kinds of ceramic matrix such as SiC, WC, TiB₂ by 3vol%. The ceramics/Carbere composites were sintered by spark plasma sintering method to improve mechanical and electrical properties such as the toughness, the flexural strength, the electric conductivity.

Carbere existed at the grain boundaries of ceramics. The flexural strength was enhanced by 1.35 times in the WC system. The fracture toughness (K_{IC} value) was improved about 1.1 times for the three systems. The electrical conductivity was improved about 390 times in the SiC system.

キーワード : SiC, WC, TiB₂, Carbere

1. 緒 言

カルベール(Carbere)¹⁾は、カーボンナノチューブ(Carbon Nano Tube, CNT)の一種で、直径約 100nm、長さ 20~80 μ m、アスペクト比 200~800 を有する。図 1(a)に示すように、コップを積み重ねた特殊な形状で、内部に中空構造を有し、カップ積層型カーボンナノチューブ(cup-stacked type carbon nanotube, CSCNT)と呼ばれている。炭素のみで構成されているため、密度が小さく、強度や弾性に優れ、導電性がある。繊維形状のため、しなやかさも備わっている。

セラミックス²⁾は、金属元素と非金属元素(あるいは非金属元素同士)が化学結合した無機化合物の総称であり、酸素 O、炭素 C、窒素 N、ホウ素 B などと化合した酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物などが代表となる。これらは、一般に耐熱性、高温強度、硬度、耐食性、化学的安定性が良好である。しかし、破壊靱性(破壊に対する抵抗)が低く、脆い欠点がある³⁾。金属のような塑性変形が難しい。

もし、この脆くて硬いセラミックスにカルベールを均一に分散・混合した複合材(焼結体)⁴⁾を得ることができれば、セラミックス単独成分の材料と比較して、破壊靱性、引張強度、導電性、熱伝導性の向上、摩擦係数の低減などを図ることができると期待される。

本研究では、セラミックスマトリックスにカルベールを複合化し、機械的特性や電気的特性を向上できるか、調査することを主目的とした。具体的には、セラミックスマトリックスとして SiC, WC, TiB₂ の 3 種類を代表として選定し、放電プラズマ焼結(SPS)法⁵⁾⁶⁾によりカルベールを混ぜた複合焼結体を作製し、機械的・電気的基礎特性を評価した。

SPS 焼結は、黒鉛製のダイとパンチの間に粉末試料を詰め、プレスでパンチを加圧しながら同時に直流パルス大電流を流し、ダイ、パンチ、試料に発生するジュール熱と、粉体粒子間に起こる火花放電現象により瞬時に発生する放電プラズマ(温度数千~1 万°Cに相当)によって、短時間に粉末試料の焼結を行うことができる。

2. 実 験

2-1 原料

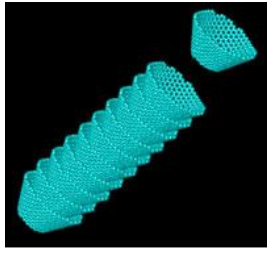
表 1 に、実験に用いた GSI Creos 社製カルベール

*1 工学科機械ロボティクス系教授

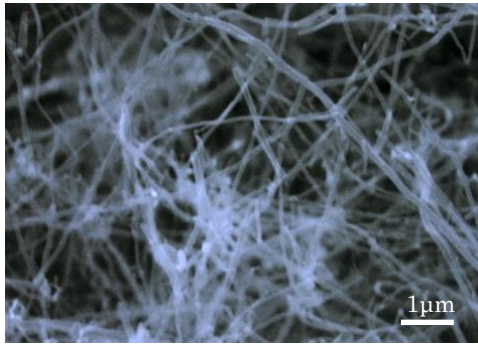
*2 長野工業高等専門学校名誉教授

*3 工学科情報エレクトロニクス系嘱託教授

原稿受付 2023 年 5 月 19 日



(a)カルベールのカップスタック構造



(b)カルベールカーボンナノチューブのSEM組織

図1 カルベール

表1 実験に用いたカルベール 24PS の物性 (GSI Creos 社のロングタイプ Lot.103)

物性	物性値
密度	2100 kg/m ³
引張強度	7.0GPa
ファイバー外径	100nm
ファイバー内径	50-70nm
長さ	20-80μm
比表面積	50m ² /g
電気伝導度	1.82MS/m

表2 カルベール複合用セラミックス素材(母材)

セラミックス	メーカー品番 Lot.No.	平均粒径 [μm]	C との反応性
α-SiC	昭和電工製 DU A-1 Lot.No.BEDA	0.47	2830℃まで C と反応しない
WC	日本新金属製 WC-F(C) Lot.No.415580	0.53	2150℃まで反応しない 融点 2785℃
TiB ₂	日本新金属製 TiB ₂ -NF Lot.No.300260	1.75	2200℃×5 h で相互に反応しない

の特性¹⁾を示す。引張強度 7.0GPa と高く、電気伝導度も 1.82MS/m と高い。一般的な CNT は、炭素原子の配列が中空同心円状であるのに対し、カルベールは、図 1(a)示すように、底の空いたカップを重ねたような特殊な形状をしている。この特殊な結合形状やカップの縁の表面凹凸によって、セラミックスに複合化した場合、強化が図られると期待される。

また、図 1 (b)に、カルベールの SEM 観察像を示す。糸状のカルベール繊維が絡まりあい、綿状になって原

料供給されるので、複合材料として均一に分散させるためには、これら絡まりをほぐす必要がある。

表 2 に示すように、マトリックス材として実験に用いたセラミックス原料は、SiC、WC、TiB₂以上 3 種の各粉末を用いた。これらは、少なくとも焼結温度までは結晶構造が安定し、カルベール(炭素)と全く反応しないことが絶対条件である。化学反応があった場合、繊維強化などの条件が失われる可能性がある。

SiC については、焼結助剤として AlN を 3mol% 添加した⁷⁾。3mol%AlN を含む SiC 複合体の密度は、理論密度を SiC : 3211(α-SiC-6H)、AlN : 3270 kg/m³ と仮定して、3212.8 kg/m³ となる。なお、モル分率 SiC : AlN = 97.0 : 3.0 mol% は、質量分率に換算すると、SiC : AlN = 96.935 : 3.065 mass% と換算される。

WC については、焼結助剤として一般には Co を用いるが、Co は、1309℃で炭素に対して共晶反応するので用いることができない。このため、助剤は特に添加していない。B-C-W 系の 3 元状態図より、2150℃程度までは、WC と C は共存する(液相を生成しない)。WC の密度は、15770 kg/m³ (X 線密度)、15500-15700 kg/m³ (比重瓶法)が報告されているが、理論密度としては、結晶構造から定まる X 線密度を基準に用いた。

TiB₂ についても、焼結助剤は用いていない。TiB₂ の密度は、4530(X 線密度)kg/m³、4380kg/m³ (比重瓶法)であるが、こちらも理論密度としては X 線密度の値とした。

2-2 試料作製

ボールミルを用いる場合のセラミックス混合溶媒には、主に水系とエタノール系の 2 種類がある。非酸化物系セラミックスに対しては、水系よりもエタノール系の方が酸素の汚染を防ぐことができるので、一般的に用いられている。しかし、本実験では、カルベールの分散液として水(70℃の蒸留水)に溶かした寒天を用いるので、ボールミル混合溶媒は蒸留水(70℃)とした。ボールミルは、ボールやポット材の汚染を防ぐため 250ml ナイロンポットとナイロンボールを用いた。

試料作製にあたっては、各セラミックス母材に対して、カルベールを複合化しない場合(0vol%)と 3vol% を複合化した場合を作製し、両者の特性比較することで、複合化の影響を調査した。

表 3 に示すように、あらかじめ電子天秤を用いて寒天、カルベール、マトリックスセラミックス粉末、及び、焼結助剤粉末を計量した。ボールミルの分散溶液として寒天水溶液も用意した。詳細な作製手順は以下の通りである。

表 3 Ceramics/Carbore 複合体の粉末調整と分散溶媒

試料記号 試料組成 (セラミックス /Carbore 量)	分散溶液 (寒天水溶液)	セラミックス/Carbore			マトリックスセラミックス 量内訳	
		セラミックスマ トリックス量(①)	Carbore (②)	総量 (①+②)	セラミックス 粉末	助剤粉末
SC1 SiC/ 0vol%Carbore	寒天粉末 1.5g +蒸留水(70℃)150ml	60.0 g (SiC/3mol%AlN)	0 g (0vol%)	60 g	α -SiC 58.161g (97mol%)	AlN 1.839 g (3mol%)
SC2 SiC/ 3vol%Carbore	寒天粉末 1.5g +蒸留水(70℃) 150ml	58.811g (SiC/3mol%AlN)	1.189 g (3vol%)	60 g	α -SiC 57.001g (97mol%)	AlN 1.810g (3mol%)
WC1 WC/ 0vol%Carbore	寒天粉末 1.5g +蒸留水(70℃)150ml	200 g (WC)	0 g (0vol%)	200 g	WC 200g	なし 0
WC2 WC/ 3vol%Carbore	寒天粉末 1.5g +蒸留水(70℃) 150ml	199.180g (WC)	0.820 g (3vol%)	200 g	WC 199.180g	なし 0
TB1 TiB ₂ /0vol%Carbore	寒天粉末 1.5g +蒸留水(70℃)150ml	90 g (TiB ₂)	0 g (0vol%)	90 g	TiB ₂ 90.000g	なし 0
TB2 TiB ₂ /3vol%Carbore	寒天粉末 1.5g +蒸留水(70℃)150ml	88.728g (TiB ₂)	1.272 g (3vol%)	90 g	TiB ₂ 88.728g	なし 0

表 4 SPS 焼結に伴う型と粉末の型充填量

試料	黒鉛型(SPS 型)の 試料内径形状と体積	複合体系理論密度*1	SPS 焼結 1 回分の充填量 (体積×複合体系理論密度)
SC1 SiC/ 0 vol%Carbore	円筒形 Φ40.0×7.3 t mm 体積 9168.8 mm ³	3212.8 kg/m ³ (SiC/3mol%AlN)	29.46g 作製個数 1 個
SC2 SiC/ 3 vol%Carbore	円筒形 Φ40.0×7.3 t mm 体積 9168.8 mm ³	3179.4 kg/m ³ (SiC/3mol%AlN) +(3vol%Carbore)	29.15g 作製個数 1 個
WC1 WC/ 0 vol%Carbore	円筒形 Φ40.0×7.3 t mm 体積 9168.8 mm ³	15770 kg/m ³ (WC)	144.59g 作製個数 1 個
WC2 WC/ 3 vol%Carbore	円筒形 Φ40.0×7.3 t mm 体積 9168.8 mm ³	15359.9kg/m ³ (WC) +(3vol%Carbore)	140.83g 作製個数 1 個
TB1 TiB ₂ /0 vol%Carbore	円筒形 Φ40.0×7.3 t mm 体積 9168.8 mm ³	4530 kg/m ³ (TiB ₂)	41.54g 作製個数 1 個
TB2 TiB ₂ / 3vol%Carbore	円筒形 Φ40.0×7.3 t mm 体積 9168.8 mm ³	4457.1 kg/m ³ (TiB ₂)+(3vol%Carbore)	40.87g 作製個数 1 個

*1: 複合体系理論密度は、含まれる各成分の理論密度が、Carbore : 2100kg/m³, (SiC/ 3mol%AlN) : 3212.8kg/m³, WC : 15770kg/m³, TiB₂ : 4530kg/m³として計算した。

まず、ボールミルポットに（ボールは入れない状態で）約 70℃の蒸留水を 150g(150ml)注いだ。寒天を 1.5g 入れてよく攪拌し、分散溶液を作成した。分散溶液にカルベールを入れ、十分よく振って完全にカルベールを均一分散させてから、セラミックスマトリックス粉末(α -SiC の場合は助剤粉末 AlN を含む)を振り掛けるようにして追加し、よく振って混合した。さらに、ナイロンボールを半分の容積程度を入れ、ボール・ミル装置を用いて 24 h (一昼夜)混合・粉碎し、スラリーを作製した。

作製したスラリーをステンレス製バットに流し、自

然乾燥させた。乾燥スラリーを磁製皿に載せ、脱有機物(脱寒天)処理を行った。脱有機物処理は、3 時間程度かけて 350℃まで空気中でゆっくり加熱し、3 時間保持した。この保持時間中、有機物が試料表面部や内部で均等に脱気するように、1 時間経過毎に、1 度掻き回しを行なった(掻き回しは計 2 回となる)。なお、WC /Carbore の 2 サンプル WC1 と WC2 については、空气中 350℃で脱有機物処理を行うと黄色い反応物が析出したので、管状炉を用い、高純度 Ar 雰囲気中(Ti ゲッタも使用)で 3 時間かけて 600℃×1 時間脱有機物処理をした。

上記の乾燥したスラリーをビニル袋に入れ、袋の外側より木片で加圧して 1mm 程度大きさに粉碎し、顆粒化した。乾燥させたスラリー顆粒を一回の焼結分を直接内径 40mm の黒鉛型に詰め、放電プラズマ焼結 (SPS)を行った。表 4 に、SPS 焼結に伴う黒鉛型のサイズ、各系の複合体理論密度、1 回分の焼結の充填量を示す。

なお、SPS 焼結は、全試料を共通条件で行った。住友炭鉱製 SPS 炉を用いて、真空中、1700~1750°C で約 11 分(660 s)間、SPS 圧 40MPa の条件で焼結を行った。表 5 および図 2 に、焼結時間に対する温度及び圧力の設定パターンを示す。

焼結後、JIS 曲げ試験片およびヤング率測定用試験片をダイヤモンドカッター型切断機で切出した。また、切出した試験片一部について、表面をダイヤモンドスラリーでポリッシングし、表面粗さ測定に供した。

2-3 特性測定

嵩密度は、ピクノメータ法⁹⁾により 50ml の比重瓶を用いて測定した。電子天秤を用いて、 W_1 : 空の比重びんの質量[kg], W_2 : 比重びんと試料の質量[kg], W_3 : 比重びんに試料を入れ、さらに水を満たした質量[kg], W_4 : 比重びんに水のみを満たした質量[kg]を測定した。

表 5 各試料の SPS 焼結条件

パターン番号	時間	温度	プレス圧
	[min]	[°C]	[MPa]
0	0	0	40
1	6	600	40
2	16	1550	40
3	18	1650	40
4	19	1680	40
5	20	1700	40
6	22	1720	40
7	24	1730	40
8	27	1740	40
9	31	1750	40
10	Power Off		

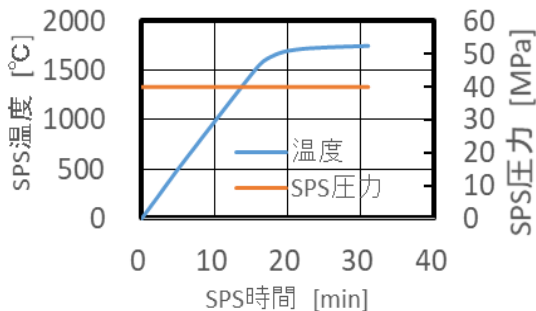


図 2 SPS 焼結時の温度とプレス圧力の時間依存性

また、このときの水温も記録した。これらの測定値から次の式を用いて密度 ρ を求めた。

$$\rho = \frac{(W_2 - W_1)S}{(W_4 - W_1) - (W_3 - W_2)} \quad [\text{kg/m}^3] \quad (1)$$

ここで、 S は水の密度 [kg/m^3] であり、測定時の水温にから求まる。

硬度は、対面角が 136 度のダイヤモンド四角すい圧子を用い、圧子印加荷重 P を 9.8N(圧子印加質量 1kgf) としてビッカース硬さを測定した。圧痕の対角線長さ d より(2)式を用いてビッカース硬さ (H_v) を算出した。

$$H_v = \frac{P}{S} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad [\text{Pa}] \quad (2)$$

ここで、 H_v : ビッカース硬さ [Pa], P : 試験荷重[N], S : 圧痕の表面積 [m^2], d : 圧痕の対角線の長さの平均 [m]である。

抗折強度 (曲げ強度)は、JIS R 1601 の規格に沿って 3 点曲げ強度の測定を行った。スパン長を 17.9mm とし、曲げ破断荷重を測定し、抗折強度を(3)式より求めた。なお、試験片は幅 4mm×厚さ 3mm、試験機のクロスヘッドの送り速度は 0.5mm/min とした。

$$\sigma_{b3} = \frac{3PL}{2wt^2} \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

ここで、 σ_{b3} : 抗折強度(3 点曲げ強度) [Pa], P : 試験片が破断したときの最大荷重[N], L : 下部支点間距離 [m], w : 試験片の幅 [m], t : 試験片の高さ [m]である。

3 点曲げ試験時におけるひずみゲージを用いたヤング率測定⁹⁾は、上記抗折試験における応力荷重 P とひずみ ϵ の直線的な関係を用いて、以下の式より求めた。

$$E_{b3} = \frac{3L(P_2 - P_1)}{2wt^2(\epsilon_{S2} - \epsilon_{S1})} \quad [\text{Pa}] \quad (4)$$

E_{b3} : 3 点曲げ法により求めたヤング率 [Pa], P : 荷重 [N] (荷重直線部の任意の 2 点, $|P_1| < |P_2|$), L : 支持ロール間距離 [m], w : 試験片の幅 [m], t : 試験片の高さ [m], ϵ_S : P_1 と P_2 点に対応したひずみゲージの値 ϵ_{S1} , ϵ_{S2} である。

破壊靱性は、SENB (Single Edge Notched Beam) 法¹⁰⁾、並びに、IF (Indentation Fracture) 法¹¹⁾を用いて応力拡大係数 K_{IC} の値を求めた。SENB 法は、曲げ試験片の中央に幅 0.15mm のダイヤモンドカッターを用いてスリット(溝)を入れ、3 点曲げ試験をおこなった。抗折試験と同様に試験片が破壊ときの最大荷重を測定し、(5)式を用いて破壊靱性を求めた。

$$K_{IC} = \frac{3PL\sqrt{A}}{2wt^2} Y \quad [\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}] \quad (5)$$

ここで、 K_{IC} : 破壊靱性 [$\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$], P : 試験片が破壊したときの最大荷重 [N], w : 試験片の幅 [m], t :

試験片の高さ[m], L : 下部支点間距離[m](14.97mm),
 A : 試験片のスリットの深さ[m], Y : A/t 比率に依存する係数(本実験条件の場合 1.7935)である。

IF 法は, JIS R 1607¹¹⁾に基づき, 対面角が 136 度のダイヤモンド四角すい圧子(ビッカース圧子)を用い, 亀裂をつけたときの試験荷重, 試験面の圧痕くぼみの対角線長さ(くぼみの表面積), 生じた亀裂長さなどから次式を用いて算出した。

$$K_{IC} = 0.026 \frac{E^{1/2} \cdot P^{1/2} \cdot a}{C^{3/2}} \quad [\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}] \quad (6)$$

ここで, K_{IC} : 破壊靱性 [$\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$], E : ヤング率[Pa], P : 圧子の押し込み荷重[N], a : 圧痕対角線長さの平均の半分[m], C : 亀裂長さの平均の半分[m]である。

超音波パルス法⁹⁾によるヤング率 E , 剛性率 G およびポアソン比 ν 測定は, 周波数 5MHz の縦波振動子および横波振動子を用いて, 石英ガラスの伝播速度を基準として縦波音速および横波音速を求め, (7) 式, (8)式および(9)式を用いてそれぞれ計算した。

$$E = \rho \frac{3V_t^2 \cdot V_l^2 - 4V_t^4}{V_l^2 - V_t^2} \quad [\text{Pa}] \quad (7)$$

$$G = \rho V_t^2 \quad [\text{Pa}] \quad (8)$$

$$\nu = 0.5 \frac{V_l^2 - 2V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \quad (9)$$

ただし, E : ヤング率[Pa], G : 剛性率[Pa], ν : ポアソン比, ρ は嵩密度[kg/m^3], V_l : は縦波音速[m/s], V_t は横波音速[m/s]である。

電気伝導度(抵抗率の逆数) σ は, 4端子法(電圧降下法)¹²⁾を用いて(10)式より求めた。

$$\sigma = \frac{l \cdot I}{S \cdot V} \quad [\text{S}/\text{m}] \quad (10)$$

ただし, l は電圧端子間距離 [m](17.0mm), I は電流端子に直列に接続した直流電流計の読み[A], S は試料の断面積 [m^2], V は電圧端子間に並列に接続した直流電圧計の読み [V]である。

結晶相と格子定数は, Cu-K α 線を用いた X 線回折法により求めた。

組織観察は, ポリッシングした試料表面をカラーレーザ顕微鏡(キーエンス VK-9700 型)により, 5000 倍で観察した。また, SEM による表面組織の観察は, 試料を砕き, エッチングをして, SEM(日立ハイテック SU3500 型)で表面組織を観察した。

3. 結果と考察

3-1 密度

図3および図4に, 3種のセラミックスマトリックスにカルベールを, 0 または 3mol%添加し, 真空中, 1700-1750°Cで約 11分(660 s)間, SPS 圧 40MPa の

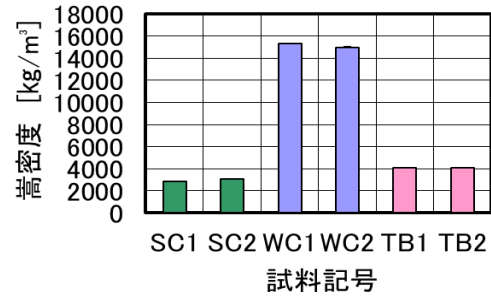


図3 Ceramics/Carbore 複合体の嵩密度

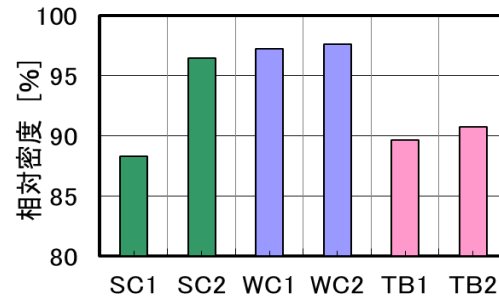


図4 Ceramics/Carbore 複合体の相対密度

条件で焼結した場合の嵩密度および相対密度を示す。横軸は, SC1, SC2 等の試料記号で示した(以下同様)。

選定したセラミックスマトリックスの嵩密度は大きく異なり, SC1 の SiC(3mol%AlN を添加した SiC)で 2837.3 kg/m^3 (理論密度 3212.8 kg/m^3 に対して相対密度 88.3%), WC1 の WC で 15334.9 kg/m^3 (同じく理論密度 15770 kg/m^3 に対して 97.2%), TB1 の TiB₂ で 4060.5 kg/m^3 (同じく理論密度 4530 kg/m^3 に対して 89.6%)であった。

相対密度は, カルベールを添加しない場合(0vol%)と 3vol%を添加した場合を比較すると, SC1(88.3%)→SC2(96.5%)で+8.2%, WC1(97.2%)→WC2(97.7%)で+0.5%, TB1(89.6%)→TB2 (90.8%)で+1.2%となり, SiC の場合に相対密度が大きく向上した。相対密度が全体的に高いのは, WC 系であった。機械的特性は, 基本的に相対密度とカルベールの配向性に大きく依存すると考えられ, SC2 の特性向上, WC2 の特性値に期待が持てる。

3-2 ビッカース硬度

図5に, ビッカース硬度の変化を示す。

ビッカース硬度は, SC1→SC2 の場合 11.2→17.2 GPa, WC1→WC2 の場合 24.8→23.8GPa, TB1→TB2 の場合 12.4→9.8GPa と変化した。SiC 系では 1.54 倍に大きく向上したが, これはおもに相対密度が大きく向上したことに起因すると考えられる。WC 系と TiB₂ 系では低下したが, これらは, 相対密度はわずかな向上

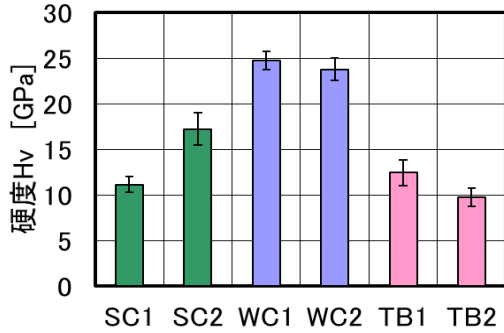


図5 ピッカース硬度の変化

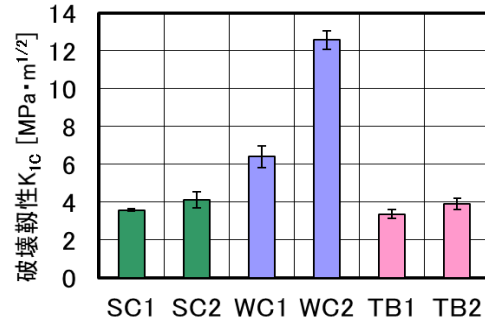
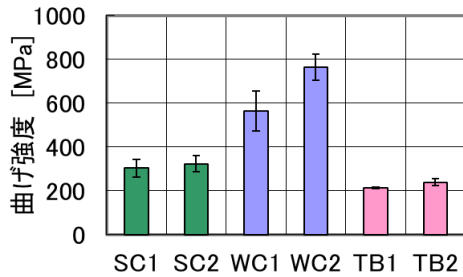
図8 SENB法による破壊靱性値 K_{Ic} の変化

図6 3点曲げ強度の変化

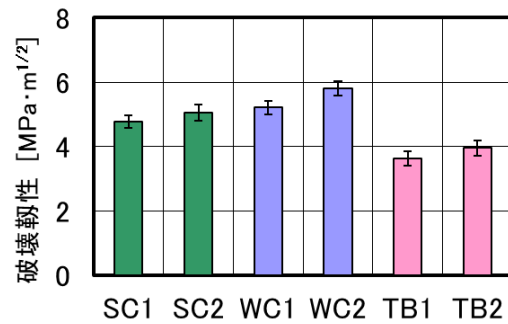
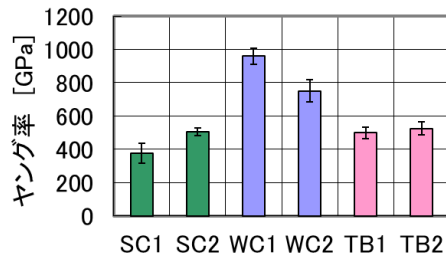
図9 IF法による破壊靱性値 K_{Ic} の変化

図7 ヤング率(曲げ法による測定)の変化

しているものの、カルベールそのものの硬度がマトリックスセラミックスの値より低いことに起因すると推定される。なお、本実験では、そもそも SiC 系の硬度そのものがホットプレス法で作製した場合¹³⁾と比較して低いと思われる。

3-3 曲げ強度とヤング率

図6と図7に、曲げ強度(抗折強度)と曲げ強度試験時に圧縮応力とひずみの関係から求めたヤング率の変化を示す。

曲げ強度は、SC1→SC2の場合 303→322MPa、WC1→WC2の場合 564→764MPa、TB1→TB2の場合 212→239MPaと向上し、特にWC系で1.35倍と大きく強化できた。一方、曲げ法により求めたヤング率は、SC1→SC2の場合 376→504GPa、WC1→WC2の場合 959→749GPa、TB1→TB2の場合 499→525GPaと変化し、SiC系やTiB₂系で少し増加したが、WC系では0.78倍と低下した。カルベールのヤン

グ率は、カルベール単体での測定値が求められていないが、複合体中にカルベールが均一に分散していると仮定した場合、SiCやTiB₂のヤング率よりも大きく、WCのヤング率より小さい値であると推定される。

3-4 破壊靱性値

図8に、SENB法により求めた破壊靱性値 K_{Ic} の変化を示す。また、図9には、IF法で求めた K_{Ic} 値の変化を示す。これらは、本来一致するのが理想的であるが、傾向は一致しているものの、数値差は大きい(特にWC2の場合)。これは、SENB法で測定した場合、厚さ0.15mmのダイヤモンドを用いてノッチ加工を施して試験していることの影響が考えられ(理想的なノッチ幅は原子間隔程度の数nmである)、SENB法は高めの値が求まっていると考えられる。IF法で求めた値が現実に近いと思われる。

IF法による K_{Ic} 値は、SC1→SC2の場合 4.78→5.06MPa·m^{1/2}、WC1→WC2の場合 5.22→5.80MPa·m^{1/2}、TB1→TB2の場合 3.62→3.96MPa·m^{1/2}といずれも僅かながら増加した。 K_{Ic} は、材料の破壊に対する抵抗の大きさ(破壊しにくさ)の指標であり、実験の目標としてカルベールの繊維強化(複合化)により大きな向上を目指していたが、小幅な増加であった。複合化により K_{Ic} 値の低下が見られず、僅かながらも特性の向上を図ることができたことは大きな成果である。

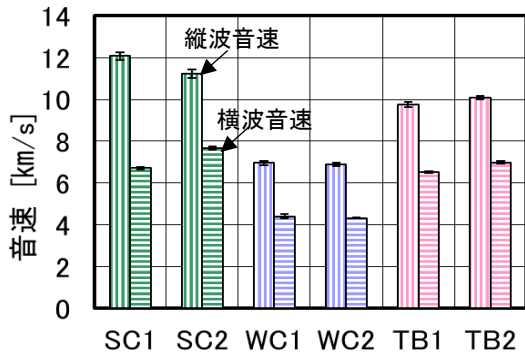


図 10 音速(超音波)の変化

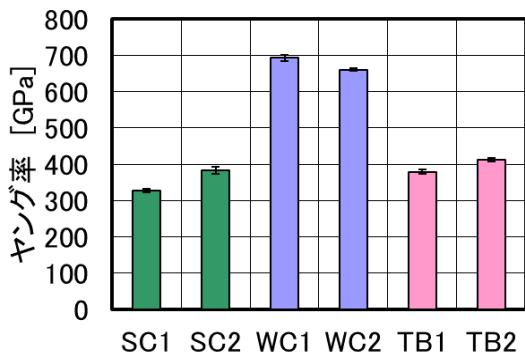


図 11 超音波法(音速)より求めたヤング率の変化

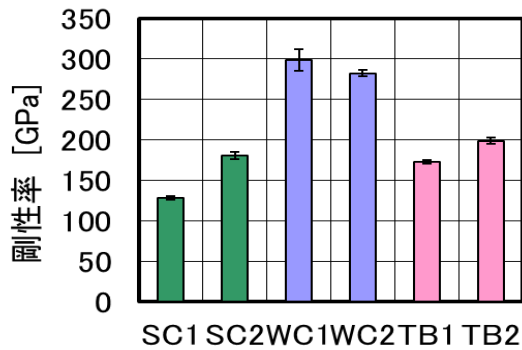


図 12 超音波法(音速)より求めた剛性率の変化

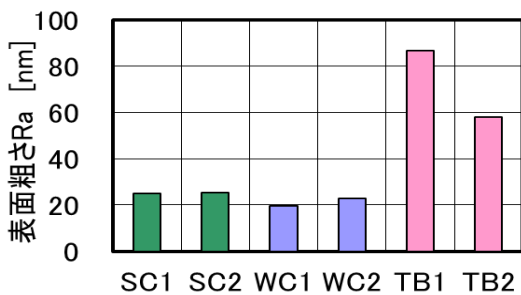


図 13 表面粗さ Ra(平均粗さ)の変化

3-5 縦波・横波音速

図 10 に、超音波インパルス法により縦波および横波の音速を求めた結果を示す。横波音速は、いずれの試料も縦波音速の 60~70%程度であり、縦波音速に注目すればよい。

縦波音速は、SC1→SC2 の場合 12.08→11.24km/s, WC1→WC2 の場合 6.96→6.89km/s, TB1→TB2 の場合 9.77→10.09km/s と変化し、大きな変化は観察されなかった。

図 11 と図 12 に、超音波の縦波音速と横波音速、および、嵩密度を用いて、式(5)および(6)により求めたヤング率と剛性率を示す。ヤング率と剛性率の関係は、いずれの試料も比例していた。また、音速から求めたヤング率は、3-3 節の曲げ強度試験時に求めたヤング率にほぼ一致していることが望ましいが、超音波法は断熱変化、曲げ強度法は熱平衡の状態変化であるため、完全な一致は難しい。曲げ試験法によるヤング率(図 7)と超音波法によるヤング率(図 11)を比較すると、両者は比例関係にあり、超音波法によるヤング率値は、曲げ試験法で求めた値と比較して、平均 20.4%低い値であった。試料種類によるバラツキは小さかった。

ヤング率が大きいほど一般に硬い材料であり、図 5 に示す硬度もこれに対応しているが、音速については、ヤング率の大きい WC が必ずしも大きい訳ではない。縦波音速 V_L は、平面波と仮定した場合、 $V_L = (E/\rho)^{1/2}$ という関係があり (E :ヤング率、 ρ :嵩密度)、 E/ρ の関数となるからである。

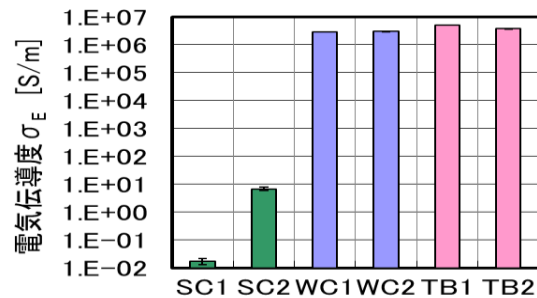


図 14 電気伝導度の変化

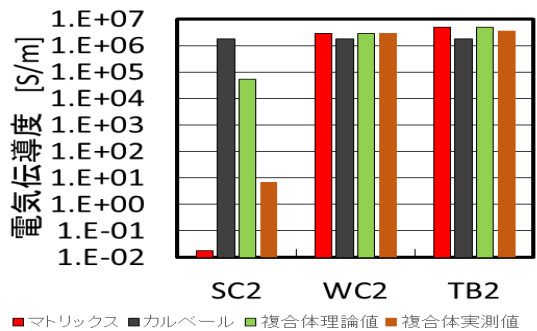


図 15 SC2, WC2, TB2 の複合則に基づく複合体の電気伝導度推定値

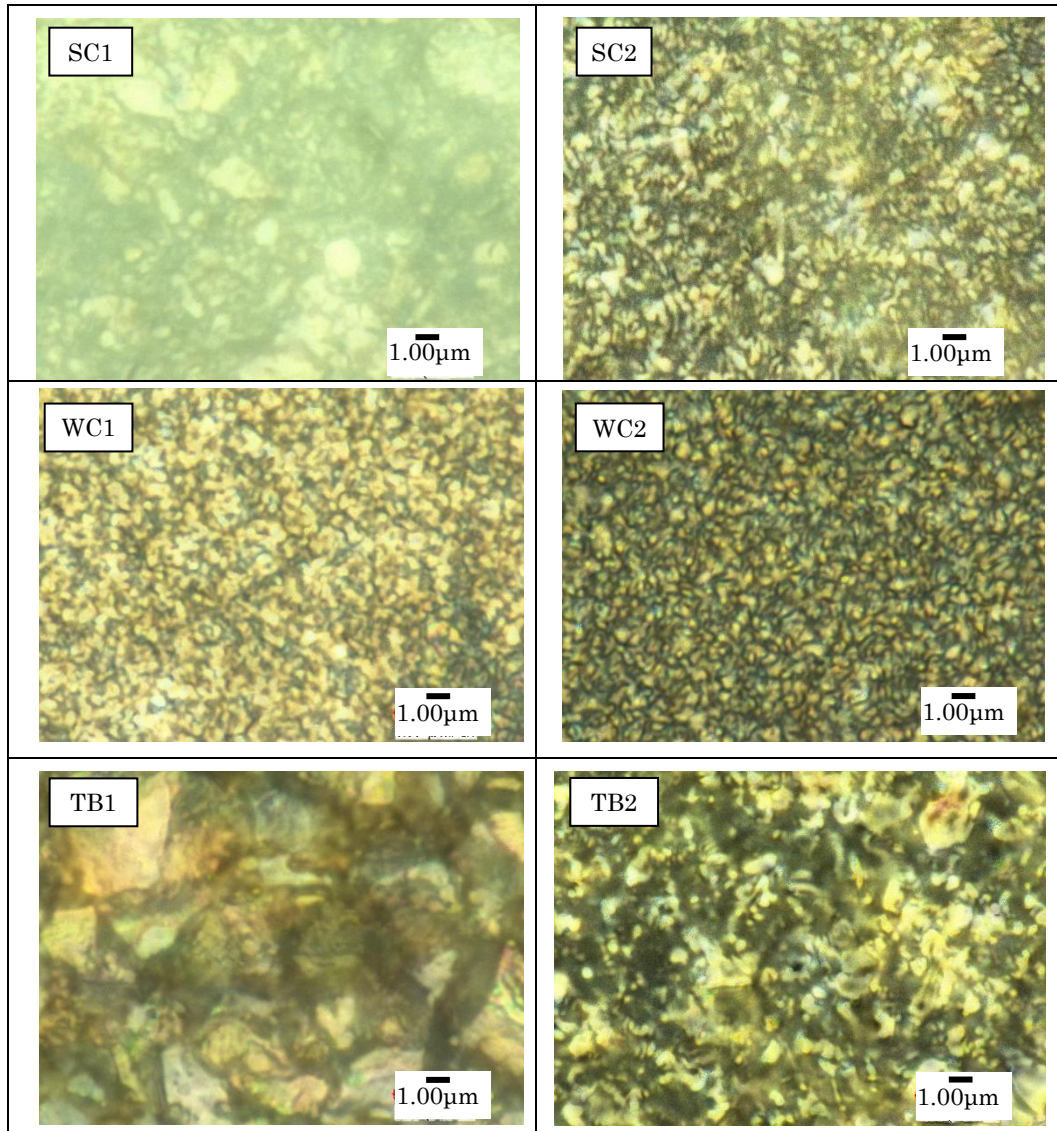


図 16 SiC 系, WC 系, TiB₂ 系のカラーレーザ顕微鏡組織の比較

3-6 表面粗さ

図 13 に, 試料を直径約 1.0µm のダイヤモンドスラリーを用いてポリッシングした試料の表面粗さ(平均粗さ Ra)を示す. SiC 系, WC 系は約 20~25nm 程度の非常に滑らかな面が得られたが, TiB₂系は 60~80nm 程度と僅かに粗い面であった. TiB₂系を含め, 全体として非常に平滑な面が得られた.

3-7 電気伝導度

図 14 に示すように, 電気伝導度は, 半導体特性を持つ SiC 系ではカルベールを 3vol% 複合化することで大きく向上した. 具体的には, SC1→SC2 の場合, 0.0173→6.74S/m と約 390 倍になった. 導電性の良い WC 系, TiB₂ 系については, マトリックスセラミックスとカルベールの導電性が共に高いため, 大きな変化は観察されなかった. 具体的には, WC1→WC2 の場合 2.88→2.99MS/m と僅かに向上し, TB1→TB2 の場

合 5.06→3.70MS/m とやや低下した. 両者共に導電性は十分保持されている.

カルベールがマトリックス中に均一分散した理想的な複合材の電気伝導度は, マトリックスセラミックスの電気伝導度とカルベールの電気伝導度から, それぞれの体積分率に比例して変化する複合則¹⁴⁾を用いて推定できる. 従って, SC2, WC2, TB2 複合体の電気伝導度については, それぞれのマトリックス材である SC1, WC1, TB1 各セラミックスの電気伝導度実測値と表 1 に示すカルベールの電気伝導度を用いて, カルベールの体積占有率が 3vol% と仮定して求めると, SC2 は 54.6 (実測値 0.00674)kS/m, WC2 は 2.85(同 2.99)MS/m, TB2 では 4.96(同 3.70)MS/m となった.

図 15 に, これらの関係グラフを示す. 図では, SC2 の場合を例にとると 4 本並べて縦棒が並んでいるが, 最初の赤色の縦棒 1 本目は, セラミックスマトリク

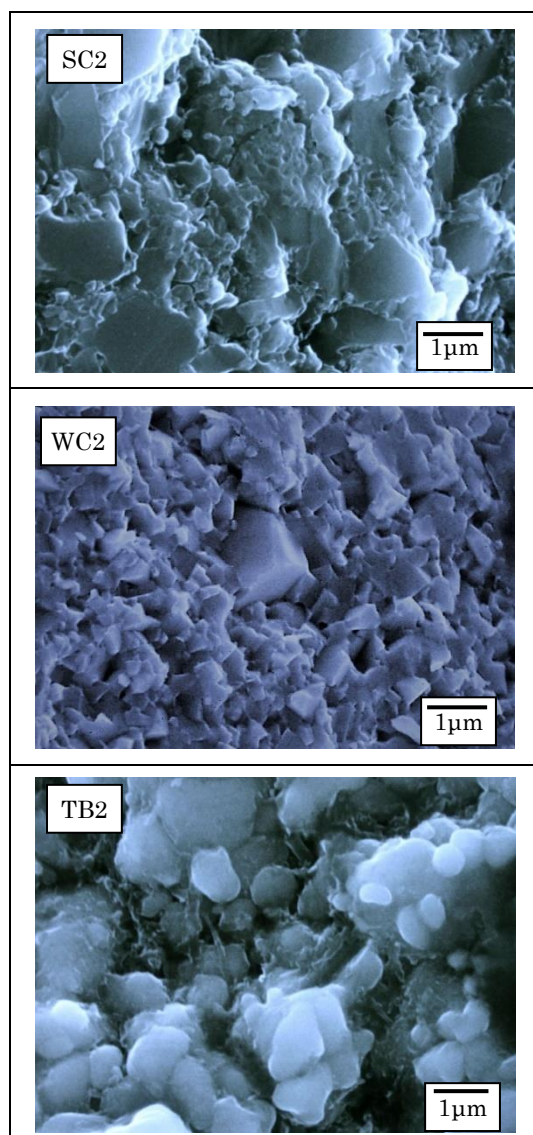


図 17 SC2, WC2, TB2 の SEM 組織

ス (SiC) の電気伝導度, 2 本目の黒色の縦棒はカルベール(フィラー)の電気伝導度, 3 本目の黄緑色の縦棒は複合則に基づく理論電気伝導度, 4 本目の茶色の縦棒は実測の電気伝導度を示す. WC2, TB2 についても同様である. 理論値と実測値に大きな違いがあったのは SC2 の場合であった. 複合則では, マトリックスとカルベールが均一に分布していると仮定しているが, SC2 の場合, SiC の結晶粒内にはカルベールは入り難く, 粒界に偏在して存在することが考えられ, その分布状態に基づく差が SiC の場合は顕著に現れていると推定される.

3-8 組織観察

図 16 に, SiC 系, WC 系, TiB₂ 系のカラーレーザ顕微鏡による組織観察結果を示す. カルベールを含まない 1 の場合とカルベールを 3vol% 含む 2 の場合を比較すると, いずれの系も 2 の場合黒色部分が多くなり,

これはカルベールが分散して含まれていることを示していると考えられる.

図 17 に, SC2, WC2, TB2 試料の SEM 像を示す. SC2, WC2 の SEM 像では, カルベール繊維が見つけないが, TB2 の SEM 像では, 像の中央に明確にカルベール繊維が認められる. カルベールは, 粒界部分に集まっていることが見受けられる.

4. 総括

SiC(焼結助剤として 3mol% の AlN を添加), WC, TiB₂ の 3 種類のセラミックスマトリックスに, 直径約 100nm, 長さ 20~80μm のカップスタック型 CNT(商品名 Carbere) をそれぞれ 3vol% 添加し, 放電プラズマ焼結 (SPS) 法により, 真空中, 1700~1750℃ で約 11 分 (660 s) 間, SPS 圧 40MPa の条件で焼結し, 繊維強化複合焼結体の作製を試みた. 作製した焼結体の密度, 硬度, 曲げ強度, ヤング率, 破壊靱性, 電気伝導度などを測定し, CNT を複合化しない場合を基準として, 複合化による特性評価を行った.

- (1) 3 種類のセラミックスマトリックスに, CNT を複合化することができた. レーザ顕微鏡や SEM 観察結果より, CNT は, TiB₂ 系については明確にセラミックスの結晶粒界部分に存在することを確認できた.
- (2) 相対密度は, カルベールを添加しない場合 (0vol%) と添加した場合 (3vol%) を比較すると, SiC 系で 88.3→96.5% で +8.2%, WC 系で 97.2→97.7% で +0.5%, TiB₂ 系で 89.6→90.8% で +1.2% となり, SiC の場合に大きく向上した.
- (3) ビッカース硬度は, SiC 系では 1.54 倍に大きく向上したが, WC 系と TiB₂ 系についてはわずかに低下した.
- (4) 曲げ強度は, 特に WC 系で 1.35 倍と大きく強化できた. SiC 系や TiB₂ 系では 1.06~1.13 倍と 1 割程度の向上であった.
- (5) 曲げ法によりひずみゲージを用いて測定したヤング率は, SiC 系で 1.34 倍, WC 系で 0.78 倍, TiB₂ 系で 1.05 倍となり, SiC 系で大きく向上した.
- (6) IF 法による破壊靱性値 (K_{Ic} 値) は, SiC 系で 4.78→5.06, WC 系で 5.22→5.80, TiB₂ 系で 3.62→3.96 MPa·m^{1/2} といずれも僅かながら増加した. CNT の複合化により, 靱性 (K_{Ic} 値) は, 僅かではあるが向上を図ることができた.
- (7) 電気伝導度は, 半導体特性を持つ SiC 系は 0.0173→6.74S/m と約 390 倍に向上した. 導電性の良い WC 系, TiB₂ 系については, それぞれ 2.88→2.99 MS/m, 5.06→3.70MS/m となり, マトリックスセラミックスとカルベールの導電性が共に高いため,

大きな変化は観察されなかった。

参 考 文 献

- 1) GSI Creos 社製品カタログ(2023.4)
- 2) 曾我直弘：「初級セラミックス学」，pp.1-48，アグネ(1982.7)
- 3) 守吉佑介，笹本忠，植松敬三，伊熊泰郎：「セラミックスの基礎科学」，pp.179-196，内田老鶴圃(1989.4)
- 4) D.ハル，T.W.クライン(宮入裕夫，池上皓三，金原勲訳)：「複合材料入門(改訂版)」，pp.1-50，培風館(2003.5)
- 5) 鴫田正雄：放電プラズマ焼結(SPS)法によるセラミックス焼結の現状と将来性. セラミックス, Vol.49, No.2, pp.91-96(2014.2)
- 6) 近藤功，田中隆裕，玉利信幸：アルミナウイスキー/ジルコニア系複合体の緻密化と機械的性質に対する放電プラズマ焼結の効果. Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.102, pp.505-507(1994.5)
- 7) 和田重孝：「構造用セラミックスガイドブック」，pp.21-24，ティー・アイ・シー(2001.5)
- 8) 中澤達夫，藤原勝幸，押田京一，服部忍，森山実：「電気・電子材料」，pp.138-144，コロナ社(2005.1)
- 9) 日本規格協会編：「JIS ハンドブック 35 セラミックス JIS R 1602(1995)ファインセラミックスの弾性率試験方法」，pp.320-326，日本規格協会(2007.6)
- 10) 松野外男，若井史博，岡田正見，奥田博：高強度セラミックスのノッチドビーム法による破壊靱性. 窯業協会誌, Vol.90, No.5, pp.21-28(1982.5)
- 11) 日本規格協会編：「JIS ハンドブック 35 セラミックス JIS R 1607(1995)ファインセラミックスの破壊靱性試験方法」，pp.348-352，日本規格協会(2007.6)
- 12) 中澤達夫，藤原勝幸，押田京一，服部忍，森山実：「電気・電子材料」，pp.144-148，コロナ社(2005.1)
- 13) 堀口勝三，森山実，押田京一，板屋智之：ホットプレス法による SiC/VGCF 短繊維強化複合セラミックス焼結体の作製と特性—VGCF 均一分散溶液の選定と複合体特性評価—。長野工業高等専門学校紀要，第 56 号，1-6(2022.6)
- 14) 奥田謙介：「炭素繊維と複合材料」，pp.26-49，共立出版(1988.8)