

CNF の配向処理とそのホットプレス焼結体の特性*

—アルギン酸ナトリウムを用いた配向処理—

森山実^{*1}・板屋智之^{*2}

Processing with Oriented Distribution of VGCF,
and its Properties for Hot-pressed WC/8vol%VGCF Composite
—Using Oriented Pre-form Processing with Sodium alginate—

MORIYAMA Minoru and ITAYA Tomoyuki

In this research, the sintered composite composed of WC ceramics and oriented 8vol%VGCF (vapor grown carbon nano-fiber) was prepared by hot-press method and its properties were investigated. The composite was prepared by sintering (under the condition of 1950°C×60min at press pressure of 26.3MPa in an Ar gas atmosphere) lined sodium alginate strings containing WC and VGCF, which obtained by injecting the slurry composed of WC, VGCF and sodium alginate into 30% HCl solution. Flexural strength and fracture toughness of the composite obtained by this process were slightly improved due to dispersed and oriented VGCF in the composite.

キーワード : CNF, VGCF, WC, Composite, oriented distribution, Hot-press

1. ま え が き

CNF(Carbon nano-fiber)は、軽量で強度が高く、導電性を有する材料として、CFRPをはじめさまざまな複合材料の繊維強化材料として注目され、極めて魅力的な特性を有している^{1)~4)}。

一方、セラミックス焼結体は、硬度、耐熱性、高温強度、耐食性、化学的安定性などは良好であるが、破壊靱性が低く、割れやすい欠点がある^{5)~9)}。

著者らは、これまでセラミックス中に CNF を均一に分散・混合した複合焼結体を作製する研究を行ってきたが、もし、セラミックス中の CNF を一方向に配向できれば、その方向に対して引張強度や電気伝導度が向上した複合体を作製できると期待される。

本研究では、CNF として気相法で合成した直径 150nm、長さ 10~20 μ m 程度の短繊維 VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber) を用い、また、セラミックスとして炭化タングステン WC を用いて、一方向に配向させた短繊維強化複合焼結体を作製し、その機械的

・電気的特性を調査することを目的とした。

2. 試料作製

2-1 原料

2-1-1 VGCF

VGCF は、超微粒子の鉄を触媒として炭化水素を一方向に気相成長させて合成したものであり、本研究で用いた昭和電工製 VGCF の特性を表 1 に示す。直径 150nm、長さ 10~20 μ m の極細短繊維である。

2-1-2 炭化タングステン(WC)

WC セラミックス粉末は、新日本金属製平均粒径

表 1 VGCF (昭和電工製 Lot. No. 03-02-011) の特性

物性	物性値
嵩密度(kg/m ³)	43
電気伝導度(S/m)	7143
密度(kg/m ³)	1900~2100
昇華点(°C)	3662~3697
溶解度	水に溶解しない
繊維径(μ m)	0.15
繊維長(μ m)	10~20
アスペクト比	10~500
比表面積(m ² /g)	13
結晶	Co 6.78Å Lo 400Å

*1 電子制御工学科 特任教授

*2 一般科 准教授

原稿受付 2014 年 5 月 20 日

0.55 μm のものを用いた。WC をマトリックスとして焼結する場合、焼結助剤として一般に Co (コバルト) を用いるが、Co は 1309°C で炭素に対して共晶反応を起こすと予想されるため、本実験では無添加とした。WC は、2150°C までは C と反応しない。諸特性を表 2 に示す。

2-1-3 アルギン酸ナトリウム

本実験では、VGCF と WC 粉末の複合体成形用バインダーとしての機能並びに VGCF に配向性を付与するために、アルギン酸ナトリウムを用いた。

アルギン酸は、カルボキシル基と対をなす陽イオンの種類によって物性が著しく変化する特徴を持つ。滑らかで高い粘性を示す水溶液から、しっかりとしたゲル構造まで、イオン交換により様々に、速やかに変化する。塩酸水溶液中にアルギン酸水溶液を注入すると、塩酸の水素イオンとナトリウムがイオン交換され、塩化ナトリウム水溶液中に固化したゲル状アルギン酸を得ることができる。

この特徴を利用して、アルギン酸溶液中に VGCF と WC 粉末を加え、ボールミルで一様に分散させた液 (スラリー) を作製し、塩酸中に注射器などを用いて押し出すことにより、押し出した形状 (細くて長い形状) を維持したままイオン交換により瞬時に分散液が固化し、連続繊維を得ることができる。

なお、置換した水素、ホットプレス加熱中に揮発し、焼結体中には残らない。

2-2 試料作製手順

本実験における試料作製手順を以下に記す。

- ①電子天秤を用いて、表 3 に示すアルギン酸ナトリウム、VGCF、及び WC セラミックス粉末を計量した。
- ②90°C の蒸留水 150ml に、アルギン酸ナトリウム 1.5g を攪拌・混合し、1% アルギン酸ナトリウム溶液を作製した。そこに VGCF を入れ、さらに WC 粉末を加え、よく振って混合し、分散溶液 (スラリー) を作製した。
- ③図 2 に示すように、注射器 (ピストン部) に上記②のスラリーを入れ、注射針の針穴よりスラリーを 30% 塩酸水溶液中に押し出した。スラリーは瞬時に固化し、直径 2mm 程度の細い糸状の連続繊維が作製できた。
- ④繊維を何回か蒸留水で洗浄後、60°C で電気炉乾燥した。図 3 に示すように、乾燥後は、水分が蒸発し、繊維の直径は約 1mm 程度に収縮した。
- ⑤繊維を一方向に揃えて重ねて並べ、電気管状炉を用いて Ar ガス中 600°C まで徐々に (昇温時間 4h) 加熱し 1 時間保持し、脱バインダー処理を行った。
- ⑥図 4 に示すように、乾燥した繊維を内径 42mm のホ

ットプレス黒鉛型内に同じ方向にして積み重ねて詰め、上下方向から黒鉛パンチを用い、Ar ガス中 1950°C で 60 分間、プレス圧 26.1MPa (全圧 39.2kN) で、ホットプレス焼結した。

⑦円盤形状の焼結体試料から、図 5 に示すように、配向を持たせた方向 (乾燥した糸状の繊維を並べた方向) を平行配向方向、これと直角な方向を直角配向方向と本実験では呼ぶことにするが、ダイヤモンドカッター型切断機を用いて、焼結体より平行配向方向試験片 4 本、直角配向方向試験片を 5 本切出し、さらに表面をダイヤモンドスラリーでポリッシングを行い、被試験片とした。試験片サイズは、幅 B 約 4.02mm、高さ H 約 2.52mm である。

2-3 注射器を用いた押し出しについて

本研究では、VGCF に配向性を付与するために、注射器による押し出しを用いた。使用した注射器針の先端吐出部内径は 1mm (外径 1.5mm) であり、注射器から押し出されるスラリー分散液が瞬時に固化することで配向を持たせた。

表 2 WC 微粉末 (新日本金属製) の物性

物性	物性値
密度 (kg/m^3)	15770
融点 ($^{\circ}\text{C}$)	2785
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$) ($/^{\circ}\text{C}$)	3.84~3.90
平均粒径 (μm)	0.55
C との反応性	2150°C まではなし

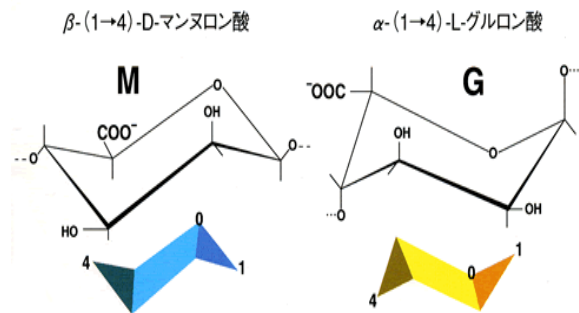


図 1 アルギン酸の化学構造

表 3 WC/0.8vol%VGCF 複合体の粉末計量と分散溶液

分散溶液	VGCF 量	WC 量	総量
1% アルギン酸水溶液 150ml	2.182 g (8vol%)	197.818g	200 g



図2 注射器を用いたスラリーの繊維化による配向処理



図3 繊維化した乾燥ゲル(直径1mm程度)

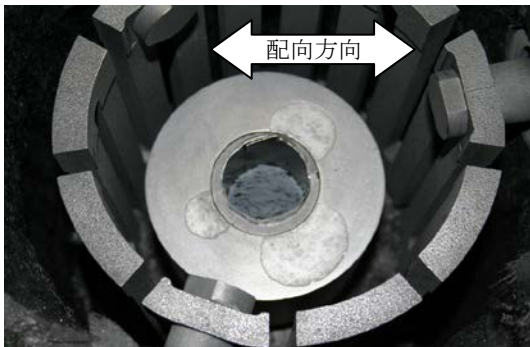


図4 型内での繊維ゲルの整列積層（配向は左右方向）

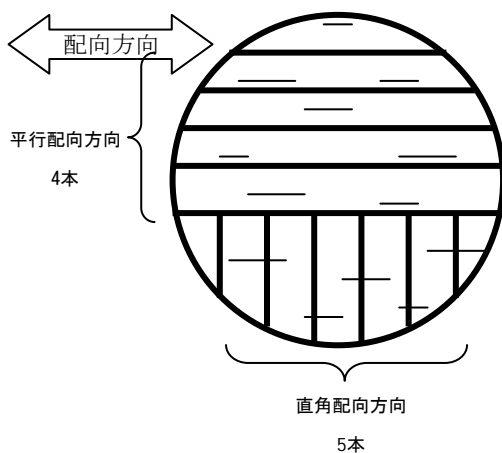


図5 試験片の切出し（円盤型焼結試料径42mm）

3. 特性測定

作製した焼結体試料について、以下に示す特性試験を行った。①表面粗さ、②電気伝導度、③曲げ試験、④破壊靱性、⑤ヤング率、⑥ビッカース硬度、⑦嵩密度、⑧SEM組織観察である。

3-1 嵩密度、相対密度

嵩密度 ρ は、ピクノメータ法を用いて、以下の式より算出した。比重ビン容量は50mlである。

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

ただし、 W_1 は比重ビンの乾燥重量、 W_2 は比重ビンと試験片の合計重量、 W_3 は比重ビンに試験片と水で満たした重量、 W_4 は比重ビンに水を満たした重量である。相対密度は、嵩密度を理論密度(真密度)で除した値で表した。

3-2 ビッカース硬度

対面角が136度のダイヤモンド四角錐圧子を用い、試験面にくぼみをつけたときの試験荷重 $P[\text{N}]$ とくぼみの対角線長さ平均値 $d[\text{m}]$ から、(2)式により算出した。

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

試料毎に内側、外側それぞれで10点ずつ測定した。

3-3 曲げ試験

図6に示すように、3点試験法により試験片中央の1点に荷重を加えて破断したときの最大曲げ応力 σ_{B3} を以下の式により求めた。

$$\sigma_{B3} = \frac{3PL}{2WH^2} \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

ただし、 P は破断荷重[N]、 L は下部支点間距離[m] (15.05 mm)、 W は試験片幅[m]、 H は試験片高さ[m]である。

3-4 ヤング率

曲げ試験時に測定した応力-ひずみ線図の傾きから、ヤング率を求めた。具体的な計算式を以下に示す。

ここで、 P は荷重[N]、 ε はひずみ、他は前項と同

$$E = \frac{3L(P_1 - P_2)}{2WH^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad [\text{Pa}] \quad (4)$$

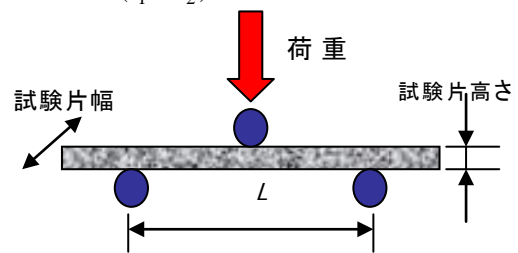


図6 曲げ試験

じである。

3-5 破壊靱性

試験片にダイヤモンドカッターでスリットを入れる SENB 法 (Single ended notched beam method) による破壊靱性 (K_{IC}) 試験を行った。試験方法は、曲げ試験とよく似ているが、試験片下部中央に幅 0.15mm、深さ約 1mm 程度のスリットを入れ、靱性試験を行った。算出式を以下に示す。

$$K_{IC} = \frac{3PL}{2WH^2} \times \sqrt{a} \times Y \quad [\text{MPa}\sqrt{\text{m}}] \quad (5)$$

ここで、 Y は形状係数、 a はスリットの深さ [m]、 P は荷重 [N]、 L は下部支点間距離 [m] (15.05mm)、 W は試験片幅 [m]、 H は試験片高さ [m] である。

3-6 電気伝導度

図 7 に示すように、4 端子法により電気伝導度 σ_E を測定した。求めた式を以下に示す。

$$\sigma_E = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA} = \frac{Il}{VA} \quad [S/m] \quad (6)$$

ただし、 I は電流値 [A]、 V は電圧値 [V]、 A は断面積 [m²]、 l は電圧端子間スパン長 [m] である。

3-7 走査型電子顕微鏡組織観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) で試料表面の観察を行った。あらかじめ試料を超音波洗浄しておき、1000～20000 倍で観察し、写真撮影した。

4. 結果と考察

アルギン酸ナトリウムを用いて配向方向が試料長手方向に平行配向した場合と直角配向した二種類の配向処理焼結体を作製したが、参考規準が必要なため、この他に寒天をバインダーとして用いた WC 単体のもの (WC/0vol%VGCF)、WC に 8vol%VGCF を添加し、ランダム配向させたもの (配向処理を特に行わない焼結試料) と特性比較を行った。表 4 に 4 種類の焼結体の概要をまとめた。試料 1 と 2、3 と 4 それぞれのグループは、成型用バインダーの種類と焼結時間は若干異なるがほとんど同じ製作条件であり、比較対象として十分機能すると考えられる。

4-1 密度

密度の測定結果を表 5 および図 8 に示す。嵩密度は、WC 単体のものが最大であった。相対密度は、ランダム配向した WC/8vol%VGCF が最も高く (97.75%)、次いで、平行配向、直角配向の順であった。平行配向と直角配向で 1.3% 程度異なる値となったが、本来は同一試料である。この差が生じた原因として、乾燥繊維ゲルの不均一な積み重ね方やホットプレス圧が均一に作用しなかったこと等の影響が考えられる。

4-2 ビッカース硬度

図 9 にビッカース硬度 H_v 特性を示す。 H_v は、WC 単体で最高値 23.0GPa を示し、配向したもの 20.0GPa、ランダム配向で 16.7GPa であった。相対密度とは逆の特性を示した。VGCF 単体の硬度は WC と比較して低い値と思われるが、また、VGCF の分散状況の影響も受けると考えられるが、得られた硬度はいずれも高い値なので十分実用的な値の範囲内にあると思われる。

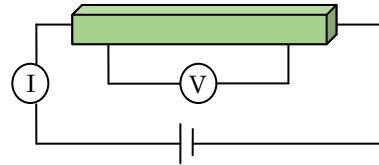


図 7 電気伝導度測定

表 4 作製した焼結体 (1 と 2 は参考規準)

試料	1	2	3	4
組成	WC/0vol %	WC/8vol %	WC/8vol %	WC/8vol %
配向性	無	ランダム配向	平行配向	直角配向
バインダー	寒天 1% 水溶液	寒天 1% 水溶液	アルギン酸 1% 水溶液	アルギン酸 1% 水溶液
焼結法	HP 焼結	HP 焼結	HP 焼結	HP 焼結
焼結条件	1950℃×40 分 26.1MPa	1950℃×40 分 26.1MPa	1950℃×60 分 26.1MPa	1950℃×60 分 26.1MPa

表 5 嵩密度

試料	嵩密度 [kg/m ³]	理論密度 [kg/m ³]	相対密度 [%]
WC/0vol%	15297	15770	97.00
WC/8vol%	14338	14681	97.75
平行配向	14252	14681	97.08
直角配向	14055	14681	95.74

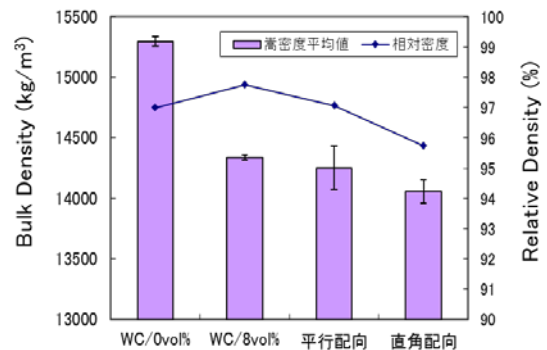


図 8 嵩密度と相対密度

4-3 曲げ強度

図10に示すように、曲げ強度は、WC単味で1046MPa、ランダム配向で797MPa、平行配向で909MPa、直角配向で691MPaであった。平行配向したものは、WC単味の強度に及ばなかったが、ランダム配向したものより約110MPa向上できた。反対に、直角配向したものは約106MPaほど低下し、曲げ強度の配向による特性の差異を明らかにできた。

4-4 破壊靱性 K_{IC}

SENB法で求めた破壊靱性値 K_{IC} は、SEPB法で求めた値よりスリットの幅が大きくなるので大きめの値が求まるが、相対的傾向は明確に把握できる。 K_{IC} は、図11に示すように、WC単味のものは $10.5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 、ランダム配向のものは $11.5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 、配向したものは $11.4 \sim 11.7 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ が得られ、VGCFを複合化することで約10%程度向上できた。

4-5 ヤング率

曲げ試験時に求めた応力-ひずみ線図の直線勾配部から求めたヤング率(縦弾性係数)を図12に示す。WC単味のものは642GPaで一番大きく、ランダム配向のもの526GPaと比較して、平行配向したもの578GPa、直角配向したもの616GPaであった。ランダム配向したものが、一番小さかった。

4-6 電気伝導度

WCセラミックスとVGCFは共に高い電気伝導を持つ材料である。電気伝導度は、図13に示すように、WC単味が最も高く 4.30 MS/m 、平行配向 3.96 MS/m 、直角配向 3.88 MS/m 、ランダム配向 3.87 MS/m であった。配向性付与による変化は小さかった。

4-7 表面粗さ

表面粗さ(平均粗さ R_a)は、WC単味で無配向のものが一番良好で 25.8 nm 、ランダム配向で 37.3 nm 、配向性付与したもので $46 \sim 49 \text{ nm}$ であった。VGCFが含まれると粗さは悪化する傾向があった。

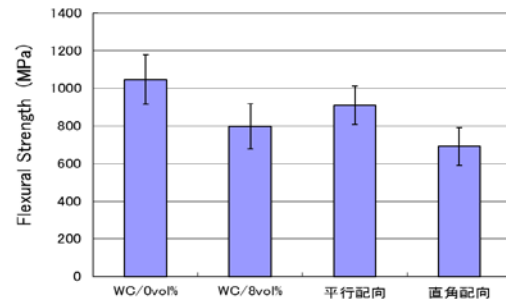


図10 曲げ強度(抗折強度)

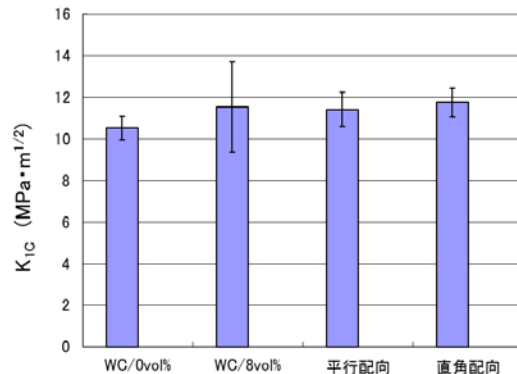


図11 SENB法で求めた破壊靱性値

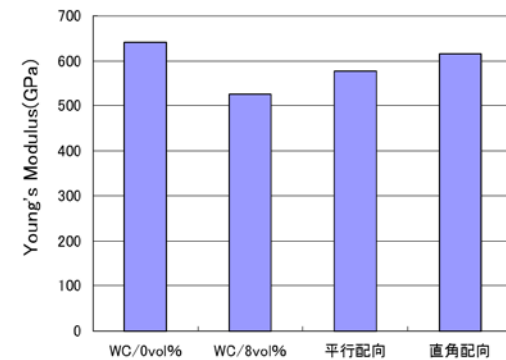


図12 ヤング率(縦弾性係数)

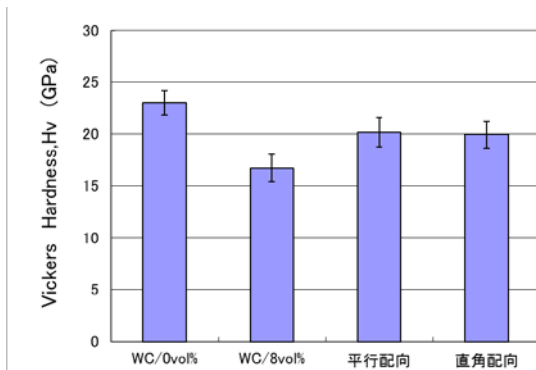


図9 ビッカース硬度 (Hv)

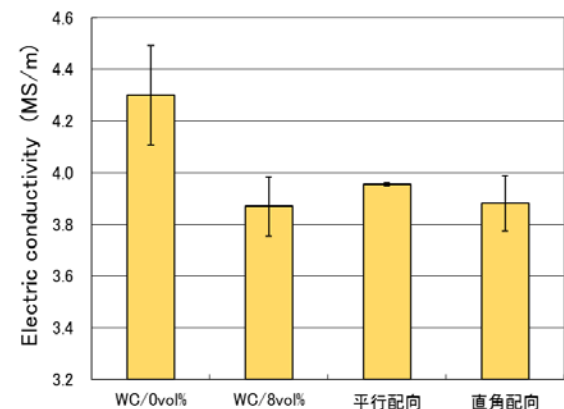


図13 電気伝導度

4-8 表面組織観察結果

配向した複合焼結体試料の 2000 倍で撮影した走査型電子顕微鏡 (SEM) 組織を図 15 に、また、10000 倍で観察した拡大組織を図 16 に示す。

組織上からは少しわかりにくいですが、配向の付与方向は左右方向であり、VGCF は束のかたまりとならずにはぐれた状態で比較的一様に分散しているものの、配向方向がまちまちで 45 度程度傾いているものも多く、配向性は高くないことが認められる。この原因は、注射器からスラリーを塩酸溶液中に押し出したとき、急激に断面が拡大した状態で固化したことによる影響と考えられる。すなわち、本実験による配向付与方法ではまだ不十分であり、断面の急激な拡大を防止する手段を工夫する必要があることがわかった。図に示す拡大写真からは、空洞が多数見受けられ、その空洞の中央部分に VGCF の短繊維が認められる。VGCF と WC セラミックスの界面は密着せず、空洞となっており、組織観察からは、VGCF を複合化したことによる大きな強度特性向上は期待しにくいと言える。

この他、いくつかの組織を観察したが、VGCF を 8vol% 複合させた割合には、観察される VGCF 絶対量がやや少ないように思われ、一部消失したことも予想される。

5. 総 括

気相法によるカーボンナノファイバ (VGCF) を WC セラミックスに 8vol% 添加し、アルギン酸ナトリウム溶液を用いてスラリーを繊維化し、配向性を付与した。本繊維を一方向に積重ねて並べ、ホットプレス法により Ar 雰囲気中、1950℃で 60 分、ホットプレス圧 26.1MPa で焼結体を作製し、強度などの特性を評価したところ、以下のことがわかった。

(1) 相対密度は、95~98% 程度のもので得られ、アルギン酸ナトリウムによる繊維形成法を用いても、比較的高い相対密度が得られることがわかった。

(2) ビッカース硬度は、VGCF の添加によって低下がみられたが、約 20GPa と焼入れ鋼の 3 倍程度の硬さであり、実用的には十分な硬度を保持している。

(3) 曲げ強度は平行配向したものは 909MPa、直角配向したものは 691MPa が得られ、実用的にも十分な強度があると言える。なお、ランダム配向したものは 797MPa であり、平行配向させると曲げ強度は向上できることがわかった。

(4) 破壊靱性 (破壊に対する抵抗を示す数値) は、VGCF を 8vol% 複合化したものは約 $11.5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ であり、WC 単味のものより 10% 程度向上できた。

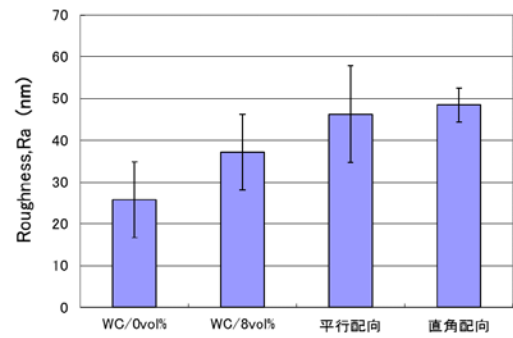


図 14 表面粗さ (平均粗さ Ra)

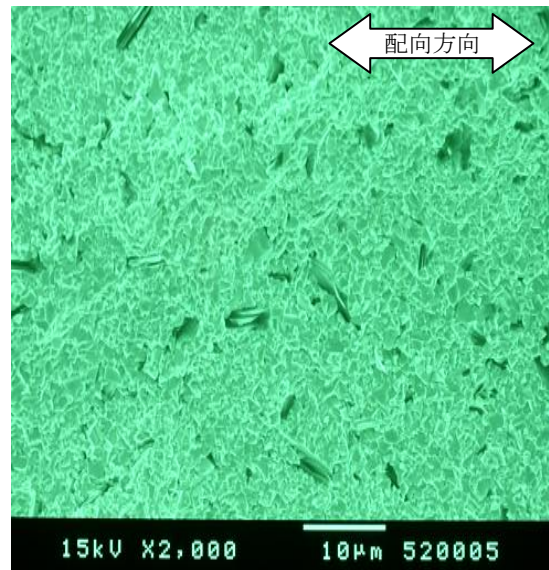


図 15 配向させた試料の SEM 観察組織 (配向処理方向は左右方向)

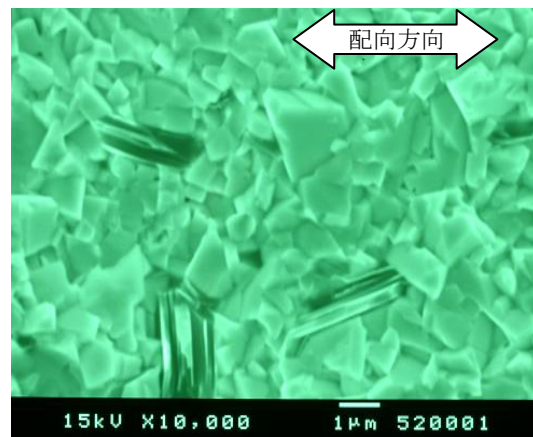


図 16 配向させた試料の拡大 SEM 観察組織

(5) 電気伝導度は、WC、VGCF 共に高い導電性を有する材料のため複合化や配向による大きな差異は認められなかった。VGCF の複合化した場合、電気伝

導度 (3.8~3.9MS/m) はわずかに低下する傾向は認められた。

(6) SEM による表面組織観察結果から, VGCF の周囲に空洞が見られ, また, 配向性も高くないことが認められた。空洞の消滅, すなわち VGCF と WC の密着性の向上, 並びに, VGCF の配向性の向上が図ることが今後の実用化の鍵になると予想される。

参 考 文 献

- 1) 齋藤理一郎, 篠原久典:「カーボンナノチューブの基礎と応用」, pp. 293-314, 培風館 (2005. 4)
- 2) 産業技術総合研究所ナノカーボン研究センター編:「ナノカーボン材料」, pp. 175-244, 丸善 (2004. 5)
- 3) 齋藤弥八:「カーボンナノチューブの材料科学入門」, pp. 1~55, コロナ社 (2005. 3)
- 4) 山田恵彦:「カーボンファイバの科学」, pp. 25-114, 内田老鶴圃 (1995. 5)
- 5) 山口喬, 柳田博明編:「エンジニアリングセラミックス」, pp. 7-206, 技報堂出版 (1984. 9)
- 6) 西田俊彦, 安田榮一:「セラミックスの力学的特性評価」, pp. 1-108, 日刊工業新聞社 (1986. 8)
- 7) 鈴木弘茂:「高温セラミック材料」, pp. 2-241, 日刊工業新聞社 (1985. 8)
- 8) M. Bengisu: “Engineering Ceramics” , pp. 209-301, Springer-Verlag (2001. 4)
- 9) J. B. Wachtman: “Mechanical Properties of Ceramics” , pp. 341-407, John Wiley & Sons, Inc. (1996. 5)