

識別番号 P8  
研究課題 無機系短繊維の表面処理による炭化ケイ素複合材料の高機能化  
研究代表者 板谷清司 (理工学部 物質生命理工学科)  
共同研究者 末益博志・長嶋利夫・高井健一・久森紀之 (理工学部 能創造理工学科)  
Summary The conditions for the fabrication of high-density silicon carbide (SiC) composite with vapor-grown carbon nanofiber (VGCF) addition were investigated by hot-pressing technique, using the sintering aids (8 mass%  $Al_4C_3$  and 2 mass%  $B_4C$ ). The acid treatment was conducted in order to enhance the dispersibility of VGCF in the matrix, owing to the addition of COO<sup>-</sup> group to the surfaces of VGCF. Due to this treatment, the relative density and fracture toughness of SiC composite with 6 mass% VGCF addition hot-pressed at 1800°C for 1 h (pressure: 62 MPa) increased to 99.0% and 5.7 MPa·m<sup>1/2</sup>, respectively.

## 1. 緒言

炭化ケイ素 (SiC) は優れた耐酸化性を有し、高温での力学的性質に優れていることから、エンジン部材、原子炉関連部材、半導体デバイスなど、様々な分野で材料開発が進められている。この SiC は一般的に破壊靱性が低いことから、SiC 焼結体の脆さを改良する手段として無機繊維との複合化に関心が寄せられている。複合化の方法には、長繊維を利用する方法と、1 mm またはそれ以下の長さの短繊維を利用する方法とがある。長繊維を利用して作製された SiC 焼結体の製造はこれまで幅広く検討されており、その破壊靱性は例えば Tyranno<sup>®</sup> Si-Ti-C-O 繊維を利用した場合に最高 40 MPa·m<sup>1/2</sup> という極めて高い値が得られている<sup>1)</sup>。一方、短繊維をマトリックス中に分散させた SiC 焼結体は、製造工程が簡単で、ホットプレス等の焼成炉を使用すれば比較的簡単に高密度化できる利点があるが、反面短繊維の均質な分散性、さらに要求される破壊靱性値を得ることが難しいという問題もある。本実験で使用した気相成長炭素ナノ繊維 (VGCF) は、カーボンナノチューブと類似の構造を示しており、この繊維をマトリックス中に均質に分散させることができれば、SiC 焼結体の破壊靱性が向上する可能性がある。本研究では、VGCF の表面にカルボキシル基を形成させ、極性溶媒を利用してマトリックス中での分散性を向上させることにより、SiC 焼結体の破壊靱性がどの程度増加するか検討を行った。

## 2. VGCF 添加 SiC 複合焼結体の緻密化と破壊靱性

8 mass%  $Al_4C_3$  と 2 mass%  $B_4C$  を焼結助剤として添加した SiC 粉体に対して、さらに VGCF を混合し、1800°C で 60min、62 MPa の加圧下、Ar 雰囲気で行った。図 1 に SiC 複合焼結体の相対密度と破壊靱性に及ぼす VGCF 添加の影響を示す。SiC 複合焼結体の相対密度は VGCF 添加量の増加に伴って減少した。SiC 焼結体の相対密度は VGCF を添加しない場合に 98.0%であったが、2 mass% VGCF を

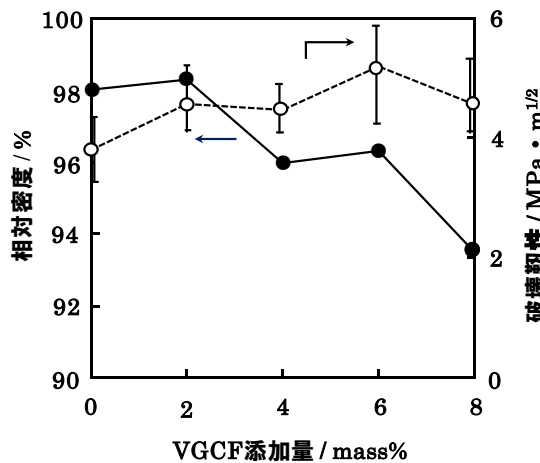


図 1 SiC 複合焼結体の相対密度と破壊靱性に及ぼす VGCF 添加の影響  
 ホットプレス条件：1800°C，60 min，  
 62 MPa，Ar 雰囲気

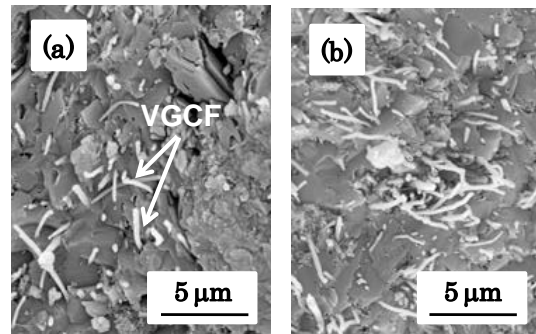


図 2 SiC 複合焼結体の破断面の SEM 写真  
 (a) 6 mass% VGCF 添加  
 (b) 8 mass% VGCF 添加  
 ホットプレス条件：1800°C，60 min，  
 62 MPa，Ar 雰囲気

添加したときに SiC 複合焼結体の相対密度は最高値(98.3%)を示した。一方，VGCF の添加量をさらに増加させると，SiC 複合焼結体の相対密度は減少した。2 mass% VGCF 添加 SiC の場合，VGCF はマトリックス中に均質に分散し，それによってマトリックス全体の焼結が均質に進行したために，気孔が効率良く系外に排除して緻密化が進行したのであろう。これに対して，VGCF の添加量を 2 mass% よりもさらに増加させると，SiC のマトリックス中で VGCF の集合体が凝集して存在するようになり，VGCF と SiC マトリックスとの間で焼結速度が異なってくる結果，緻密化が抑制され，SiC 複合焼結体の相対密度が低下したものと推察される。一方，破壊靱性について，VGCF を添加しないで作製した単味 SiC 焼結体の破壊靱性は 3.8 MPa·m<sup>1/2</sup> であった。SiC 複合焼結体の破壊靱性値は VGCF 添加量をさらに増加させると増大し，6 mass% VGCF を添加した時に最高値 (5.2 MPa·m<sup>1/2</sup>) を示した。しかしながら，8 mass% VGCF を添加すると SiC 複合焼結体の破壊靱性値は減少した。

VGCF の添加量によって SiC 複合焼結体の破壊靱性の値が異なったことから，SiC 複合焼結体の破断面を SEM によって観察した。代表的な SEM 写真を図 2 に示す。6 mass% VGCF 添加 SiC 焼結体の破断面からは，プルアウトした VGCF が観察された (図 2(a)；矢印参照)。一方，8 mass% VGCF 添加 SiC 複合焼結体の場合，VGCF 同士の凝集が認められ，さらに VGCF の凝集体内には気孔が存在していた (図 2(b))。6 mass% VGCF 添加 SiC 複合焼結体の場合，プルアウトした VGCF が多く観察されたが，このことは VGCF の引き抜きを起こし，亀裂が偏向しながら進展したことを示している。このような亀裂の偏向が破壊靱性の高さにつながったものと考えられる。一方，8 mass% VGCF 添加 SiC 複合焼結体の場合，VGCF 添加量の凝集によって生成した気孔が亀裂の進展を抑制せず，その結果破壊靱性の低下を引き起こしたものと推察される。

### 3. 酸処理による VGCF の分散性と向上

前章の結果から、6 mass% VGCF を添加した時に SiC 複合焼結体の破壊靱性は 5.2 MPa·m<sup>1/2</sup> という高い値を示した。ここで、VGCF は互いに絡み合っただけで凝集しやすく、そのため SiC マトリックス中において必ずしも均質に分散しないことが判明した。したがって、SiC マトリックス中で VGCF の分散させることができれば、破壊靱性を一層向上させることができるものと判断された。これに関連して、Jin ら<sup>2)</sup> はカーボンナノチューブ (CNT) を硫酸および硝酸で酸処理すると、表面にカルボキシル基を形成できることを報告した。このような極性を有するカルボキシル基を VGCF の場合も同様に形成させることができれば、粉体を混合する際に使用する分散媒の効果が促進され、SiC マトリックス中でのカーボンナノ繊維の分散性を向上できる可能性がある (図 3 参照)。本章では酸処理を施した VGCF を SiC マトリックス中に均質に分散させることによって、SiC 焼結体の破壊靱性がどの程度向上するか検討を行った。

図 3 に示した方法に従って、40 ~ 70°C で各 24 h 酸処理を行って得た VGCF の FT-IR スペクトルを測定した。代表的な FT-IR スペクトルを、分散性を示す外観写真と TEM 写真とともに図 4 に示す。未処理 VGCF の場合と比較して、50°C で 24 h 酸処理を行った VGCF では、1350 ~ 1400 および 1575 cm<sup>-1</sup> に COO<sup>-</sup> の伸縮振動に帰属される吸収ピークが観察された。このような COO<sup>-</sup> の存在は VGCF の表面に -COOH の官能基が形成されたことを示している。実際に表面処理して得た VGCF をアセトン中に入れてどの程度分散性が向上したか検討したところ、未処理 VGCF の場合には攪拌後、アセトン中で直ちに沈降したが、50°C で 24 h 酸処理を行った VGCF の場合には 24 h 静置後も特に沈降は認められなかった。一方、TEM で未処理および酸処理 VGCF の微細構造を観察したところ、未処理 VGCF と比べて酸処理 VGCF の表面において多くの欠陥が生じていることが確認された (矢印参照)。これらの欠陥の存在は VGCF の表面にカルボキシル基が形成した現象と良い対応を示している。

### 4. 酸処理 VGCF 添加 SiC 複合焼結体の緻密化と力学的性質

酸処理した VGCF を SiC に添加し、HP 法によって複合焼結体を作製した。酸処理 VGCF を 4 mass% 添加して作製した SiC 複合焼結体の相対密度および破壊靱性を測定

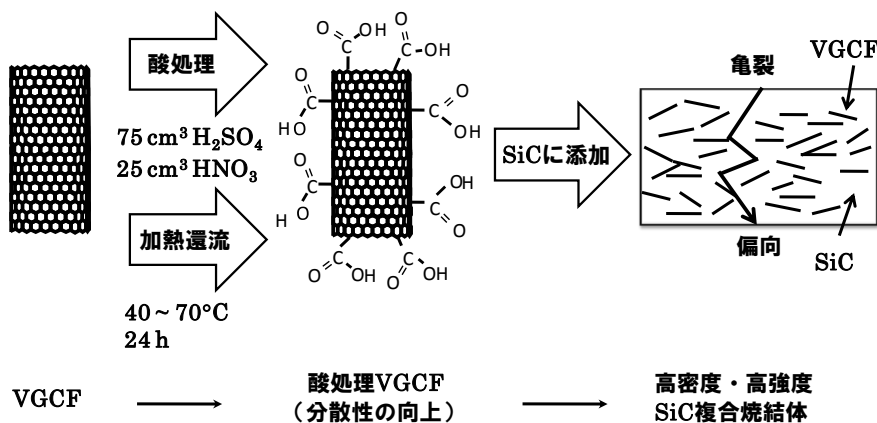


図 3 VGCF の酸処理による SiC マトリックス中での分散性の向上に関する模式図

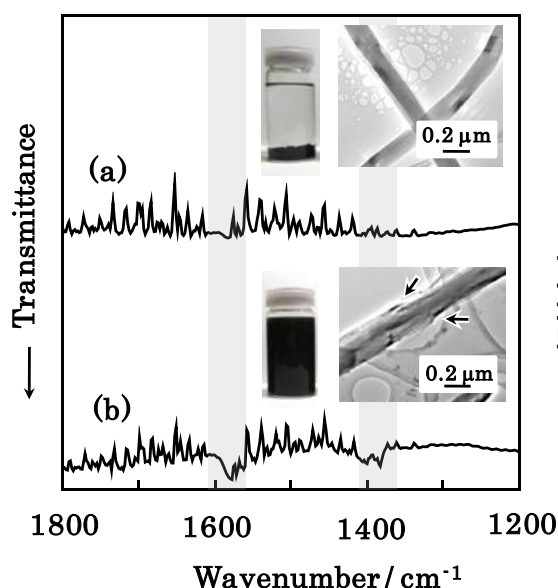


図4 酸処理および未処理 VGCF の FT-IR スペクトル, アセトン中での分散性 (外観写真 (24 h 静置後)) および TEM 写真  
(a) VGCF (未処理)  
(b) 50°C, 24 h 酸処理 VGCF

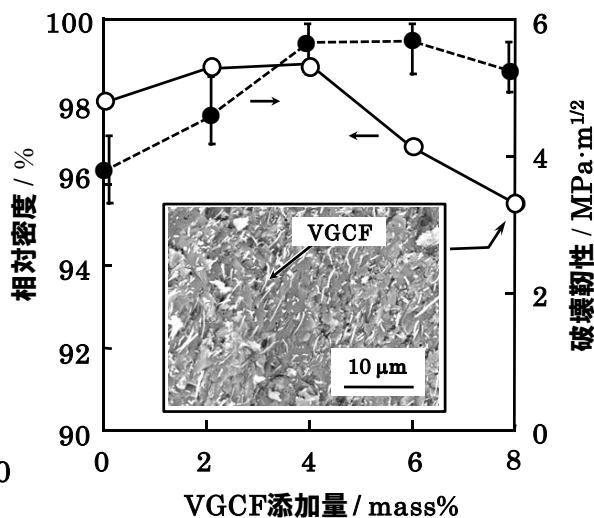


図5 酸処理 VGCF 添加 SiC 複合焼結体の相対密度, 破壊靱性および代表的な SEM 写真  
VGCF の酸処理条件: 50°C, 24 h  
HP 条件: 1800°C, Ar 雰囲気, 1 h

したところ (図5), いずれの値も未処理の VGCF を添加した場合よりも高い値を示した (各 99.0% および 5.7 MPa·m<sup>1/2</sup>)。また, SiC 複合焼結体の破断面を SEM で観察したところ, 酸処理 VGCF を添加した場合には VGCF が SiC マトリックス中に比較的均質に分散していた。以上の結果から, 酸処理した VGCF を用いることによって, 4 mass% 程度の少ない VGCF 量でも高い相対密度と破壊靱性を示すことが分かった。

## 5. 結言

我々のグループが検討を行っている SiC 焼結体の破壊靱性の向上についてまとめると, 次のようになる。まず, SiC 単体焼結体の破壊靱性は 2.1 MPa·m<sup>1/2</sup> であったが, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> と B<sub>4</sub>C の焼結助剤を添加することによって, 3.8 MPa·m<sup>1/2</sup> まで向上した。ついで, VGCF を添加すると, SiC 複合焼結体の破壊靱性は 5.2 MPa·m<sup>1/2</sup> まで増加した。この VGCF を酸処理すると表面にカルボキシル基が形成され, それによって極性溶媒中で SiC と VGCF とを均質に混合することができた。また, SiC マトリックス中で VGCF を均質に分散することが可能になり, それによって SiC 複合焼結体の相対密度は向上し, さらに破壊靱性は 5.7 MPa·m<sup>1/2</sup> まで増加することがわかった。

## 文献

- 1) T. Ishikawa, Y. Yamamura, T. Hirokawa, Y. Hayashi, Y. Noguchi and M. Matsushima, "Proc. Ninth Int. Conf. Comp. Mater.," Edited by A. Miravette, Woodhead Publishing, Cambridge, UK (1993), p. 137.
- 2) S. H. Jin, Y.-B. Park and K.H. Yoon, *Comp. Sci. Technol.*, **67**, 3434 (2007).