

識別番号 P 4 2010 年度完了学内共同研究  
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 formation of a silicon carbide (SiC) layer on the surface of vapor grown carbon nanofiber (VGCF<sup>®</sup>: 50 nm × 10 μm) were examined by the sol-gel method and subsequent carbothermal reduction at a temperature between 1400 and 1600°C for 1 h in argon atmosphere. The following technique to coat silica precursor onto the surface of VGCF by a sol-gel technique, using TEOS, was examined, *i.e.*, the coating of silica precursor at 40°C for 15 h after acid treatment (sulfuric and nitric acids) to form hydrophilic carboxyl groups at 30°C for 48 h. When the VGCF coated with silica precursor was carbothermally reduced at 1500°C for 1 h, a notably crystalline SiC layer could be formed on the VGCF surface with this surface layer being found to enhance the heat resistance of VGCF in air.

## 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。ただし、この SiC セラミックス (焼結体) は一般的に破壊靱性が低いことから、この脆さを克服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。本研究では、気相成長炭素ナノ繊維 (VGCF<sup>®</sup>) の表面を改質し、(i) 親水性の機能を持たせることによって、極性溶媒を利用した両者の分散状態を高めるとともに、(ii) SiC の被覆によって耐熱性を向上させた場合、SiC 焼結体の破壊靱性がどの程度の値を示すか検討を行った。

## 2. 実験方法

SiC は住友大阪セメントの微粉体を、また VGCF<sup>®</sup> は昭和電工製繊維 (比表面積: 13 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) をそれぞれ出発物質に使用した。焼結助剤には Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 微粉体 (ニラコ製) および B<sub>4</sub>C 粉体 (電気化学工業製) を使用した。VGCF の表面を酸処理してカルボキシル (COOH) 基を形成させた後、テトラエトキシシラン (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; TEOS) 処理を行う方法を検討した。結晶相の同定は粉末 X 線回折装置 (XRD; RINT2000PC, リガク; CuKα線, 40 kV および 40 mA) を用いて行った。置換基の同定には フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR; IR Prestige-21, 島津製作所) を用いた。さらに、表面観察を走査電子顕微鏡 (SEM, SU-8000, 日立製作所) や透過電子顕微鏡 (TEM; JOEL 2011, 日本電子, 加速電圧 200kV) を用いて行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 VGCF表面上へのシリカ前駆物質の被覆と炭素熱還元によるSiC膜の形成

30°Cで酸処理を行って一度VGCFの表面にカルボキシル基を形成させ、ついでTEOSを用い

てVGCFの表面にシリカ前駆物質を形成させるための諸条件を検討した。未処理のVGCFは、時間が経過すると試料瓶の底に堆積したが、酸処理したVGCFは、24 h 静置後も分散していた(図1)。FT-IRの結果から、VGCFの表面にはカルボキシル基の形成が確認されたので、VGCFの表面をシリカ前駆物質で被覆するためのTEOSの加水分解条件を検討した。XRDおよびFT-IRを用いた相の同定と、SEMによる被覆層の観察結果から、VGCF上へのシリカ前駆物質被覆のためのTEOSの加水分解条件を40°C、15 hと決定した。

シリカ前駆物質を被覆した後、1400 ~ 1600°Cの範囲で各1 h炭素熱還元した。その結果、1500°Cで1 h炭素熱還元すると、 $\beta$ -SiCの生成が認められた(反応式： $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \beta\text{-SiC} + \text{CO}$ )。表面修飾したVGCFをSEMや走査透過電子顕微鏡(STEM)で観察すると、VGCF表面には均質に粒状物質で被覆されていた(図2)。

### 3.2 表面修飾したVGCF添加 $\beta$ -SiC複合焼結体の力学的性質

$\beta$ -SiC被覆VGCFをSiCに添加し、1800°Cで1 hホットプレス焼成して複合焼結体を作製した。6 mass% SiC被覆VGCFを添加して作製した複合焼結体の相対密度と破壊靱性は、それぞれ97.0%および5.2 MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>となった。複合焼結体の破断面をSEMで観察すると、VGCFがプルアウトを起こしている様子が観察され、このようなプルアウトが破壊靱性の向上に寄与していることが分かった。SiC被覆VGCFを添加した複合焼結体は、単に酸処理したVGCFを複合化した場合と比較して、加熱中の質量減少が少なく、耐酸化性に優れていることが分かった。

## 4. 結論

酸処理によってカルボキシル基を形成させた親水性を有するVGCFについて、TEOSのゾル-ゲル法によるVGCF表面にシリカ前駆体を形成させ、これを炭素熱還元することによってVGCFの表面にSiC膜を形成させることができた。さらに、表面改質させたVGCFを

SiC超微粉体と極性溶媒中で混合したのち、成形・ホットプレスすることによって耐熱性や力学的強度(破壊靱性)の向上が期待できることが分かった。

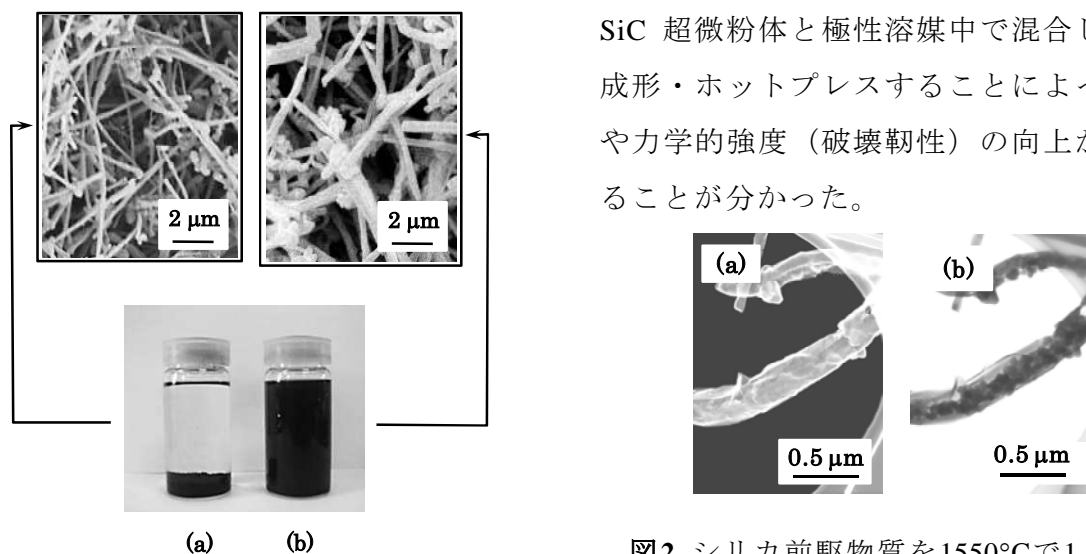


図1 (a) 未処理VGCFおよび(b) 30°C、48 h 酸処理VGCFの分散性とSEM写真

図2 シリカ前駆物質を1550°Cで1 h、Ar雰囲気中で炭素熱還元して得たSiC被覆VGCFの(a) SEMおよび(b) STEM写真