

博士論文

カーボンナノチューブ分散セラミックスの
高導電率化及び高強度化に関する研究

Study on Improvement of Electrical Conductivity and
Strength of Carbon Nanotube-Dispersed Ceramics

国立大学法人 横浜国立大学大学院

環境情報学府

松岡 光昭

Mitsuaki Matsuoka

2014年3月

目 次

第1章 緒 論

1.1	はじめに	1
1.2	セラミックス基複合材料	4
1.3	CNT分散複合材料に関する既往の研究	6
1.3.1	CNTの特性	6
1.3.2	CNT分散ポリマー複合材料に関する既往の研究と課題	6
1.3.3	CNT分散セラミックス複合材料に関する既往の研究と課題	7
1.4	セラミックスの緻密化に関する既往の研究とCNTを分散した場合の課題	9
1.4.1	焼結の基礎理論	9
1.4.2	焼結助剤	11
1.4.3	焼成手法	13
1.5	CNTを含めた微粒子の均一分散化に関する既往の研究と課題	15
1.5.1	機械的分散手法	16
1.5.2	DLVO理論	17
1.6	CNT分散複合材料におけるCNTのパーコレーション	18
1.6.1	パーコレーション理論	18
1.6.2	電気伝導に関するパーコレーション理論	19
1.6.3	CNT分散ポリマーの導電性パーコレーション	20
1.7	本研究の目的と意義	21
1.8	本論文の構成	21
	参考文献	24
	図表	29

第2章 低温焼結助剤としてHfO₂を用いたCNT分散Si₃N₄セラミックスの高導電率化

2.1	緒言	37
2.2	実験方法	37
2.2.1	原料粉体および組成	37
2.2.2	原料粉体の調整	38
2.2.3	成形	39
2.2.4	脱脂	39
2.2.5	焼成	39

2.2.6	研削・鏡面研磨	40
2.2.7	エッチング処理	40
2.2.8	評価	41
2.3	実験結果と考察	43
2.3.1	相対密度	43
2.3.2	構成相	44
2.3.3	微構造	44
2.3.4	破壊靱性 K_{IC} およびビッカース硬さ	45
2.3.5	曲げ強度	46
2.3.6	導電率	46
2.4	結言	47
	参考文献	48
	図表	49

第3章 CNTの均一分散化に基づくCNT分散 Si_3N_4 セラミックスの高強度化

3.1	緒言	76
3.2	実験方法	76
3.2.1	CNT分散スラリーの調整	76
3.2.2	原料粉体の調整	77
3.2.3	成形	78
3.2.4	脱脂	78
3.2.5	焼成	78
3.2.6	研削・鏡面研磨	79
3.2.7	エッチング処理	80
3.2.8	評価	80
3.3	実験結果と考察	82
3.3.1	CNT分散スラリーの光学顕微鏡観察	82
3.3.2	CNT分散 Si_3N_4 セラミックスの微構造観察	83
3.3.3	CNT分散 Si_3N_4 セラミックスの相対密度	84
3.3.4	CNT分散 Si_3N_4 セラミックスの機械的特性	84
3.3.5	CNT分散 Si_3N_4 セラミックスの破壊源観察	85
3.3.6	CNT分散 Si_3N_4 セラミックスの内部構造観察	85
3.3.7	CNT分散 Si_3N_4 セラミックスの電気的特性	85
3.4	結言	86
	参考文献	87
	図表	88

第4章 CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく CNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化

4.1 緒言	97
4.2 実験方法	97
4.2.1 CNT分散スラリーの調整	97
4.2.2 原料粉体の調製	98
4.2.3 脱脂	98
4.2.4 焼成	99
4.2.5 研削・鏡面研磨	99
4.2.6 評価	100
4.3 実験結果と考察	102
4.3.1 相対密度	102
4.3.2 構成相	102
4.3.3 微構造	102
4.3.4 曲げ強度	103
4.3.5 電気的特性	104
4.3.6 緻密化温度	105
4.4 結言	106
参考文献	107
図表	108

第5章 CNTの分散凝集制御によるネットワーク構造形成に基づく CNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化と高導電率化の両立

5.1 緒言	121
5.2 実験方法	121
5.2.1 CNT分散スラリーの調整	121
5.2.2 CNT分散スラリーの凝集制御	122
5.2.3 CNT分散スラリーの評価	123
5.2.4 原料粉体の調製	123
5.2.5 脱脂	123
5.2.6 焼成	124
5.2.7 研削・鏡面研磨	124
5.2.8 焼結体の評価	125
5.3 実験結果と考察	127
5.3.1 CNT分散スラリーのキャラクタリゼーション	127
5.3.2 CNT分散 Al_2O_3 粉体のキャラクタリゼーション	129

5.3.3 CNT分散 Al ₂ O ₃ セラミックスのキャラクタリゼーション	129
5.4 結言	132
参考文献	133
図表	134
第6章 総括	153
発表論文一覧	156
国際会議・国内会議発表一覧	157
受賞一覧	162
謝辞	163

第1章 緒論

1.1 はじめに

セラミックスとは非金属無機固体材料の総称であり，通常金属元素と非金属元素の組み合わせによるイオン結合あるいは共有結合によって構成されている．そのため化合物の種類は極めて多く，本質的に耐熱性，耐食性に優れるほか，構成元素や結晶構造に依存して電氣的，力学的，磁氣的，光学的といった様々な機能を発現する．このような種々の高い機能性を有するセラミックスは先進セラミックスと呼ばれている¹⁾．先進セラミックスの形態は粉体，焼結体，単結晶，薄膜など様々であり，内部の微視的な構造要素（表面，結晶粒界，欠陥など）も機能・特性に大きな影響を及ぼしている．

セラミックスは大きく分けて酸化物系と非酸化物系の2種類に分類される．アルミナ(Al_2O_3)，ジルコニア(ZrO_2)，マグネシア(MgO)のような単一成分酸化物やチタン酸バリウム，PZT($\text{PbO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 系)のような複合酸化物などが代表的な酸化物セラミックスであり，窒化ケイ素(Si_3N_4)，窒化アルミニウム(AlN)といった窒化物，炭化ケイ素(SiC)，炭化ホウ素(B_4C)といった炭化物，ホウ化物，ケイ化物などは非酸化物セラミックスである．

セラミックスの中でも金属材料や有機高分子材料と比べ，軽量で高温強度が高く，耐熱性，耐食性，耐摩耗性などに優れているものはエンジニアリングセラミックスと呼ばれ，工業的に広く利用されているが，更なる応用分野の拡大のために高機能化，多機能化が求められている¹⁾．ここでは代表的なエンジニアリングセラミックスとして Al_2O_3 と Si_3N_4 の概要について述べ，高機能・多機能化のための課題を抽出することにした．

(1) アルミナ(Al_2O_3)

Al_2O_3 は Al^{3+} と O^{2-} からなるイオン性結晶であり，数種類の多形が知られている²⁾．一般的にエンジニアリングセラミックスとしては高温安定相である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が用いられる． Al_2O_3 は融点が高く (2045°C)，機械的強度，耐熱性，耐摩耗性，耐食性に優れ，高い熱伝導性，電気絶縁性を有しており，さらに化学的にも安定なためファインセラミックスの代表として，各種耐熱炉材，IC用絶縁基板，電力輸送用絶縁碍子など広い分野で

用いられている材料である²⁾。

Al(OH)₃ アルミニウム化合物を加熱すると、熱分解後、中間アルミナを経て高温安定相の α -Al₂O₃ になる。中間アルミナはスピネル(立方晶)またはスピネル類似の結晶構造を有している。 α -アルミナの構造は菱面格子のコランダム型構造である。この構造は結晶学的方向によって性質が異なる。この異方的性質は緻密化や粒成長の物質移動にも影響を及ぼす。

大部分のアルミナはバイヤー法で製造される³⁾。この方法ではボーキサイト中の Al₂O₃ 成分を NaOH 溶液で溶解して NaAlO₂ とし、これを加水分解して得られた Al(OH)₃ を約 1200°C 以上で焼成して Al₂O₃ が生成される。通常の耐火物用としては、平均粒径 40-100 μ m, 純度 99.6% 以上であるが、電子部品やスパークプラグのような高電気絶縁性が要求される用途に対しては、低ソーダアルミナ(Na₂O 0.1% 以上)が用いられ、さらに工具、高圧ナトリウムランプ用発光管、単結晶用として 99.9~99.99% 以上の高純度粉末が製造されている。アルミナの高純度化は、通常のバイヤー法工程で残留する Na(2000ppm 程度)や Fe, Si(100ppm 程度)を水酸化アルミニウムの析出時および焼成時に除去する改良バイヤー法で 99.9% 程度まで進む。さらに 99.99% 以上のものはエチレンクロルヒドリン法、アルミニウムの水中放電法、無機アルミニウム塩の熱分解法、気相酸化法などで高純度化される。また、ゾル-ゲル法を用いた有機アルミニウム加水分解法によってもアルミナを得ることができる⁴⁾。この方法では、まずアルミニウムアルコキシドを加水分解することにより、アルミナ水和物が得られる。得られたアルミナ水和物を加熱することにより、中間相を経て高温安定相である α -Al₂O₃ が生成される。以下にその反応式を示す³⁾。



バイヤー法と比較して高純度で微細な Al₂O₃ 粉体を得ることができる。高温安定相の α -Al₂O₃ 以外の各種アルミナは、中間アルミナと呼ばれ、一次粒子が数十 nm の超微粒子である。中間アルミナから α -Al₂O₃ への転移は、中間アルミナ間の転移と異なり酸素の充填の再配列(立方最密

充填→六方最密充填)を必要とする転移であり、1200°C以上の高温を要する。

(2) 窒化ケイ素(Si₃N₄)

Si₃N₄は共有結合性が高く、自己拡散係数が低いため、難焼結性であると知られている。しかし、各種焼結助剤の開発⁵⁾⁶⁾や、焼成技術の発展⁷⁾¹⁰⁾により液相を介して緻密化に成功し、軽量で硬く、優れた機械的・熱的性質、高温強度、破壊靱性、耐摩耗性、耐酸化性、耐熱衝撃性、耐薬品性を有し、代表的なエンジニアリングセラミックスとして広く利用されている¹⁾¹¹⁾⁻¹⁵⁾。

その結晶構造は六方晶であり、低温で安定な α -Si₃N₄と高温で安定な β -Si₃N₄の二つの多形が存在する。一般に1400°Cから1600°Cで α -Si₃N₄から β -Si₃N₄へと相転移するが、これは α -Si₃N₄の酸素含有量によって高温にずれることもある。Si原子は4個のN原子により囲まれ、N原子は3個の隣接する四面体に共有される。理想的な構造のSi₃N₄はFig. 1-1に示すようなSi-Nからなる層A, B, C, Dのc軸方向への積み重なりで構成される¹²⁾。 β 型はABAB・・・, α 型はABCDABCD・・・の積層構造をとる。 β 型の場合、単位格子はSi₆N₈となり、(2/3, 1/3)(Fig. 1-1のP点)を中心としたc軸の方向に連続するチャンネルを有する。 α 型の場合、単位格子はSi₁₂N₁₆となり、 β 型の場合に存在するチャンネルは(2/3, 1/3, 3/8)および(2/3, 1/3, 7/8)に存在する窒素原子およびそのまわりの3個のSi原子によって閉じられる。そのため、 α 型は単位格子中に2個の比較的大きな空隙を有する。 α 型は β 型に比べてc軸の格子定数がほぼ2倍である。生成自由エネルギーは酸化物に比べて高く、常圧下では融点を持たず1900°C前後で分解する。自己拡散係数は炭化ケイ素と同様にきわめて小さい。

このような結晶構造と強い共有結合性により、緻密な焼結体の作製が困難な難焼結物質として知られている¹²⁾。それはまた、高い高温強度と、熱膨張係数が小さいことによる優れた耐熱衝撃性など構造材料としての要件を本質的に具備することを示唆するものである。耐熱材料として融点の高いことは必要条件であるが、耐熱材料をガス・タービン翼など回転部分に用いる場合、機械的衝撃や熱衝撃などに耐え、長時間連続運転のために高い応力のかかった状態での破壊強度が大きく、クリープや

疲労の少ない材料でなければならない⁷⁾。Si₃N₄セラミックスの熱膨張係数は $3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ と小さいので、熱衝撃抵抗が大きいという長所がある¹⁶⁾。

窒化ケイ素は天然に存在しない化合物であるため、工業的に合成することによって原料粉末を製造している。主な製法としては、金属シリコン(ケイ素)の直接窒化法、シリカ還元窒化法、気相反応法及びイミド分解法などがある。また、Si粉末の成形体を窒化させてSi₃N₄の単一相焼結体を得る反応焼結法がある¹⁷⁾。

以上のようにセラミックスは多種多様であり、単一物質でも種々の機能が存在しているが、単一物質では特性・機能の多様性に制限があり、更なる特性向上や新機能発現を目的とした各種材料との複合化が活発に行われている。例えば、結晶粒内に微小な粒子を分散させることにより、室温や高温での強度が大幅に向上することが知られており、Niiharaらは、SiCの微小粒子をAl₂O₃粒内に分散させることで強度が2倍程度まで向上したことを報告している¹⁸⁾¹⁹⁾。そこで、次節ではいくつかのセラミックス基複合材料の応用例とその概要を述べ、これらの現状の課題についてまとめることにした。

1.2 セラミックス基複合材料

新機能発現や信頼性向上によりセラミックスのさらなる応用展開の可能性を拡大するために種々の材料との複合化が研究されている。以下にそれらセラミックスを母材とした各種材料との複合化の例をいくつか示す。

(1) 繊維強化複合材料

セラミックス基複合材料として、広く応用されているものは繊維強化複合材料である²⁰⁾。耐熱金属材料と比較して軽量であり、モノリシックセラミック材料と比較して破壊エネルギーが大きいといった特長を有する。モノリシックセラミック材料の場合、生じたクラックが粒界および粒内を直線的に進展し、瞬時に破壊に至る。しかし、アスペクト比の高い繊維状粒子を添加した繊維強化複合材料の場合、クラックはマトリックスと繊維間に進展し、エネルギーが消費されるために破断により多くのエネルギーを必要とするためである。中でも、長繊維強化SiC/SiC複合材料は、航空宇宙エンジン用高温部構造材料として期待され、研究

開発が進められている²¹⁾。

(2) 機能性セラミックス基ナノ複合材料

従来のマイクロレベルのコンポジットでは、ナノスケールでの不均一性により不均一な微構造となり、力学的性質の改善や新機能発現は不十分であった。そこでセラミックス系材料の結晶粒内や粒界に積極的にナノサイズの第2相粒子や欠陥などを導入することで、その構造や組織をナノから原子レベルまで制御して材料の破壊強度や靱性の向上や、長寿命化、新機能発現が可能となる。Niiharaらは各種セラミックスをマトリックスとして用いて、結晶粒内や粒界に導入された第2相粒子や欠陥が、粒界でのき裂の進展を抑制するや粒界に存在する硬質のナノ粒子が母材と強い界面を形成し、粒界拡散やそれに伴うすべりを阻害することで、靱性や高温強度、耐クリープ性が著しく向上することを報告している¹⁸⁾¹⁹⁾。AndoらはナノサイズのSiC粒子をアルミナ粒内に分散させることにより、き裂治癒能力が発現し、曲げ強度、静疲労限および繰り返し疲労限がアルミナの3倍程度向上することを報告している²²⁾。SekinoらはNi粒子をAl₂O₃に分散させることで1GPa以上の高い強度を達成したことを報告している²³⁾。

(3) 粒界構造制御型ナノ複合材料

エンジニアリングセラミックスは多くの場合絶縁体である。これに導電性を付与した場合、セラミックスの軽量、高硬度、高耐食性といった本来の特長を活かしつつ、1)静電対策が必要な部材等への広範囲な応用が期待できる、2)放電加工が可能となる、といった利点がある。これまでは導電性セラミックスを複合化した材料が実用化されているが、導電性を発現するための導電物質添加量はパーコレーション理論に従い、数十%程度必要となり、単相セラミックスの本来の特長が損なわれる場合がある。ナノスケールの結晶粒界を効果的に利用することで導電性発現に必要な添加量を大幅に低減できる。Niiharaらは、Si₃N₄の粒界ガラス相にNa⁺やLi⁺などのイオンを導入することにより、高温で単相セラミックスに対して4桁以上ものイオン伝導性が発現することやガラス転移温度以上でも良好に動作すること、ガラス相添加による強度低下がないことなどを報告している²⁴⁾。

このようにセラミックス複合材料の特性は添加物の粒子径や形状に大きく影響を受けることがわかった。カーボンナノチューブ(CNT)はナノサイズの径とマイクロメートルサイズの長さを有する異方性ナノ粒子であり、機能発現のためのフィラーとして近年注目され、多くの研究がなされている。次節以降では、特に CNT の特性と CNT を添加材として用いた CNT 分散複合材料に関する既往の研究についてまとめる。

1.3 CNT 分散複合材料に関する既往の研究

1.3.1 CNT の特性

CNT はグラファイトの一枚面(グラフェンまたはグラフェンシートと呼ぶ)を巻いて筒状にした形状を持っており、その直径はおよそ数 nm から数十 nm の範囲の値で、長さは数 μm にも及ぶ²⁵⁾⁻²⁸⁾。従って、CNT は極細の炭素繊維とみなせるとともに、一部の電気的性質はグラファイトと似ている。上述のように長さとの直径の比(アスペクト比という)が 1000 程度に及ぶので、両端の影響を事実上無視できることができ、典型的ないわゆる低次元物質として考えられる。

CNT は優れた機械的特性、電気・熱伝導性、高弾性、低密度、高いアスペクト比といった多くの優れた特性を有しており、各種材料との複合化がなされている²⁹⁾。CNT の有する高弾性率、高い引っ張り強度により強化材としての応用が期待されている³⁰⁾。特にセラミックスを母材として用いた場合は、絶縁性セラミックスへの導電性付与が望まれている。

1.3.2 CNT 分散ポリマー複合材料に関する既往の研究と課題

これまで絶縁材料であるポリマーに導電性の付与を目的とした、カーボン材料の添加による複合材料の研究は数多くなされてきた³¹⁾⁻³⁷⁾。しかし、導電性を発現するのに必要なカーボンブラック(CB)の添加量は母材であるポリマーの特性を損なうという課題があった。そこで、CB の代替材料として、CNT が注目された。Windle らは、ポリマーに、導電性付与を目的として少量の CNT を添加し、CNT とポリマーの複合材料を作製した³²⁾³⁵⁾。その結果、0.02 vol%という少量の CNT 添加から 10^{-2} Sm^{-1} の導電性の発現に成功した³²⁾。また、その挙動はパーコレーション理論に従うことも明らかにした³⁵⁾。

1.3.3 CNT分散セラミックス複合材料に関する既往の研究と課題

(1) CNT分散 Al₂O₃セラミックス

G. D. Zhan らは、Al₂O₃にCNTを添加しSPS焼成により、緻密なCNT分散 Al₂O₃セラミックスを作製した。その結果、CNTによる破面架橋により、破壊靱性値が $K_{IC}=9.7 \text{ MPam}^{1/2}$ と大きく向上した³⁸⁾。M. J. Reece らは Al₂O₃にCNTとCBを添加し、SPSにより緻密な焼結体を作製した³⁹⁾⁴⁰⁾。CNTを添加した試料は粒径と導電率に相関が見られたことを報告している³⁹⁾。G. Yamamoto らは Al₂O₃にCNTを添加し、放電プラズマ焼結法で緻密なCNT分散 Al₂O₃セラミックスを作製した⁴¹⁾⁴²⁾。J.W. An らはホットプレス焼成で緻密なCNT分散 Al₂O₃セラミックスを作製した。その結果、CNTを0~4 wt%添加したとき、CNTの補強効果と粒成長抑制効果により磨耗体積の減少が見られた⁴³⁾。

(2) CNT分散 Si₃N₄セラミックス

CNTとSi₃N₄セラミックスとの複合化は放電プラズマ焼結法やホットプレス法を用いて、多くの例が報告されている⁴⁴⁾⁴⁵⁾。Cs. Balázs らは、CNT分散 Si₃N₄セラミックスでは、他の炭素材料を添加した Si₃N₄セラミックスと比較して高強度となることを報告している⁴⁶⁾⁴⁸⁾。しかし、CNT分散 Si₃N₄セラミックスは Si₃N₄と比べ低い密度となった⁴⁷⁾。これは、CNTが高温で Si₃N₄や粒界相と反応を起こし、ガス発生を伴い消失することに起因する⁴⁹⁾。CNTの消失反応は、密度が低く、開気孔が多いほど反応が進むため、低温域から緻密化を促進させる必要がある。そのため、低温焼結と反応防止策の開発が必要である。

また、CNT分散 Si₃N₄セラミックスの電気的特性に関する研究では、Tatami らは少量のCNT添加から絶縁体である Si₃N₄に導電性を付与することに成功している⁵⁰⁾⁵¹⁾。

(3) CNT分散 ZrO₂セラミックス

Niihara らは MWCNTとSWCNTをそれぞれ0.1~1wt%ずつ3Y-TZPに添加し、SPS焼成によりCNT分散3Y-TZPセラミックスを作製した。MWCNT添加量0.5 wt%のときに破壊靱性値 K_{IC} が5.28から5.52 $\text{MPam}^{1/2}$ まで向上したことを報告している⁵²⁾。しかし、1.0 wt%まで添加すると4.47 $\text{MPam}^{1/2}$ に低下した。この傾向はCNT/セラミックス界面の結合の強

弱や CNT の凝集体が影響していることを示唆している。Koumoto らは SWNT を 3Y-TZP に添加して SPS 焼成により焼結体を作製した。644K のときゼーベック係数が 50.4 mV/K まで向上したことを報告している⁵³⁾。

(4) CNT 分散 SiO₂ セラミックス

Guo らは、MWCNT を SiO₂ に添加し SPS 焼成により焼結体を作製した。その結果、CNT 添加量の増加が導電率と熱伝導率を増加させ、10 vol% の CNT 添加で 65 S/m の導電性と 4.1 W/m K の熱伝導率を発現したことを報告している⁵⁴⁾。

(5) その他の CNT 分散セラミックス

Rul らはホットプレス焼成により CNT 分散 MgAl₂O₄ を作製し、パーコレーション閾値がわずか 0.64 vol% と報告している⁵⁵⁾。以上のような CNT とセラミックスとの複合化による機能発現は、一方では CNT 自身が母材であるセラミックスの特性を損なう場合が多く、両者を高めるには高度な微構造制御が求められる。

材料の機能は第一義的には個々の物質（セラミックスの場合は概ね化合物）によって決まる。複合材料においても同様であるが、セラミックスは微構造により特性が大きく変化して新機能が発現することが多い。したがって、ただ複合化するのではなく、目的・仕様に応じた機能・特性を持たせるための微構造制御が求められ、製造方法もそれぞれに応じて工夫されることが必要である。つまり、材料が持つ性質をどのようなところに使用するか、どのような特性が求められるかによって、原料・組成の選択から製造方法まで対象に適する流れと製造条件を設定することになる。セラミックスの多くは原料粉体を混合し、成形して焼成する、粉体プロセスによる作製される⁵⁶⁾⁻⁵⁸⁾。特に分散・混合プロセスは極めて重要であり、微構造ひいてはセラミックスの特性を支配する⁵⁹⁾。このことはセラミックスと CNT のようなナノ粒子の複合材料についても同様であり、CNT 分散セラミックスの特性を制御するためには、粉体プロセスの設計が必要不可欠である。

すなわち、CNT 分散セラミックスの高機能化・多機能化、例えば高導電率化と高強度化の両立を達成するためには以下の課題の解決が必要である。

- 1) CNT がセラミックスの緻密化を阻害
- 2) CNT の凝集体による強度低下
- 3) 少量の CNT 添加による機能・特性発現

次節以降では、これらの課題に関する既往の研究をまとめた。

1.4 セラミックスの緻密化に関する既往の研究と CNT を分散した場合の課題

CNT はマトリックスであるセラミックスにとって異物であり、セラミックスと複合化した際、粒界に存在して焼成過程においてセラミックスの緻密化を阻害する。以下にセラミックスの焼結の概要を述べ、緻密化に及ぼす CNT の影響と CNT 分散セラミックスの焼成方法をまとめる。

1.4.1 焼結の基礎理論

焼結とは、充填した粉末を融点の絶対温度の約半分より高い温度で加熱すると、互いに結合する現象のことである³⁾。すべての焼結現象に共通の特徴は、表面積の減少と、それに伴う成形体の強度の増加である。この原因は、焼結温度における原子の移動によって形成される粒子間の結合である。これらの過程は系の自由エネルギーが減少するプロセスである。つまり、焼結とは融点以下で系の自由エネルギーが減少する方向に物質が自発的に移動する現象であるといえる。焼成過程はセラミックスの製造プロセスの中で極めて重要であり、多くのセラミックスが焼結でつくられている。

焼結は大別して固相焼結と液相焼結に分けられる。以下にその概要を述べる。

(1) 固相焼結

固相焼結では焼結温度で液相が存在しないため、緻密化には粒子の形状の変化が必要であり、それは固相拡散で進行する³⁾。その焼結プロセスは粒子間の接触から始まり、接触面の増大、気孔の消滅、粒成長へと進行する。

緻密化にいたるプロセスは時間とともに表面が減少し、粒界が増加する。やがて粒成長が進み、その結果、粒子間の粒界が減少する。これら一連の過程は系の自由エネルギーが減少する方向に働く。液体の場合と

同様に固体にも表面張力があり、表面を減少する方向に作用する。低温では表面張力が存在しても実質的に物質移動が起こらないが、十分温度が高くなると表面張力に起因する応力によって焼結減少が起こる。

焼結の駆動力として作用する表面エネルギー γ の主要部分は切断により失う結合エネルギーである。単位面積当たりの表面エネルギー γ は近似的に次式のようになる³⁾。

$$\gamma = \frac{\alpha Z V_b}{2\beta L^2} \quad (1-3)$$

ここで、 Z は配位数、 V_b は最近接原子間の結合エネルギー、 L は原子間距離である。 α と β は切断面により決まる定数である。実際の表面エネルギー γ は内部エネルギーの他に表面近傍の欠陥、欠陥の配分のエントロピー、熱振動のエントロピーの寄与を考慮する必要があるが、それらは無視できるほど小さい。

焼結過程は初期焼結、中期焼結、終期焼結にわかれ、初期焼結は収縮率が0~4%までの焼結過程のことをいう。中期焼結は初期焼結を過ぎて、孤立気孔が生成する終期焼結に至るまでの過程のことをいう。このプロセスでは粒成長、気孔の消滅や孤立気孔の生成が付随して起こる。焼結は原子の拡散経路によって、体積拡散、粒界拡散、表面拡散機構に大別される。

粒界に気孔が存在する場合、粒界の移動は気孔の消滅に深く関与する。気孔の移動度は気孔径に著しく依存し、気孔径が十分小さく、気孔の移動速度が十分速ければ気孔は粒界とともに移動し、粒界に沿った早い拡散で気孔中のガスは系外に拡散する。気孔大きい場合、粒界が相対的に速く移動するため気孔は粒内に取り残され、孤立気孔となる。しかし、気孔が小さい場合、粒界の動きを阻害する力が相対的に減少し、粒内に取り残されることもある。

拡散係数が小さく固相焼結では焼結体が得られない難焼結性物質には、次に示す液晶焼結が用いられる。

(2) 液相焼結

液相焼結では、その焼結温度において液相と固相が共存し、液相は一

般に、焼結時における粒子間の結合の形成速度を増加させる¹¹⁾。また、焼結のほとんどは外部圧力を加えず行われるが、材料に優れた特性が要求される応用では、外部から圧力を加えて高密度を得る。しかしながら、液相焼結の多くの場合では、液相の毛管作用により固相粒子間に十分な内部圧力が生じるため、外部圧力は必要としない利点がある。

技術的観点における液相焼結の主な利点は、焼結が速いことにある。液相は同時に進む固相プロセスよりも速い原子の拡散の場となる。また、液相は粒子間の摩擦を減少させるので、固相粒子を急速に再配列させる。さらに、液相が粒子の鋭い角や稜を溶解することにより、粒子の充填が一段と効率的になる。液相焼結の過程において、粒径の制御も可能である。他方、一般的な問題点は、焼結体の変形である。これは焼結時に過剰の液相が生成することによって生じる。

古典的な液相焼結では、連続かつ重複する3つの過程を通して緻密化する。まず、粉末混合物は液相の生成する温度まで加熱される。液相が生成すると、その液相が固相粒子を濡らし、それによって毛管力が発生して、初期の急速な緻密化が進む。再配列によって達成される緻密化の程度は、液相の量、粒径、固相の液相への溶解度により変化する。一般に微細な粒子ほど再配列しやすい。再配列と同時に種々の他の変化も起きるが、焼結初期は再配列の速度が非常に高いため、あまり影響しない。再配列による緻密化が遅くなるにつれ、溶解や拡散の効果が支配的になってくる。古典的な液相焼結におけるこの第2過程は溶解-析出と呼ばれる。このプロセスの一般的な特徴は微構造における粗大化である。小さな粒子は大きな粒子より溶解度が高いため、物質の拡散は、小さな粒子から大きな粒子の方向に起こる。これを Ostwald 成長と呼ぶ¹¹⁾。古典的液相焼結の終期過程は固相支配の焼結と呼ばれる。この過程での緻密化は固相粒子が存在するために遅くなる。最終段階で支配的となるこのプロセスは、すべての液相焼結段階で作用するものであるが、その変化が遅いため、焼結段階の最後に強く作用する。

1.4.2 焼結助剤

液相焼結により緻密化するセラミックスは焼結助剤の添加により、緻密化が促進される¹²⁾。ここでは代表的な液相焼結セラミックスとして Si_3N_4 を例に挙げ、その概要を述べる。 Si_3N_4 は共有結合性が高く、難焼結性物質であるため、緻密化をはかるためには焼結助剤が用いられるが、

焼結助剤は焼結後に粒界にガラス相を形成しやすいため、高温強度を下げる要因となっている。そのため、高温でも高い強度を保持するためには粒界相の結晶化など、粒界相の制御が重要である。また、焼結助剤の添加により、液相が低温から生成し、CNTの反応が起こる前に収縮を完了させて緻密なCNT分散セラミックスを得ることができる。

(1) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ 系

酸化マグネシウム (MgO) は、焼結助剤として緻密化を可能にした最初の添加物であるが、緻密な焼結体はホットプレスにより作製された。この場合、焼成過程で生成するエンスタタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、あるいは、フォルステライト ($\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) に近い液相が生成して、緻密化が促進される。しかし、 MgO は蒸気圧が高いことから、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ 系は常圧焼結では緻密化が困難であるため、ガス圧焼結法を用いる必要がある¹⁰⁾。

(2) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の成形体を焼成すると、まず 1400°C 前後の比較的低温で、 Si_3N_4 粒子表面に存在する SiO_2 が他の組成物質と反応して、N含有ガラス（サイアロンガラス）液相が生成する。一方 Al_2O_3 中の Al, O の一部は Si_3N_4 に固溶して $\beta\text{-サイアロン}$ 粒となり、固/液界面での溶解・析出反応と粒界相内の拡散によって緻密化が進行する。

(3) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-TiO}_2$ 系

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系に窒化アルミニウム (AlN) と酸化チタン (TiO_2) を添加した成形体を焼成すると、低温で緻密化が促進されることが報告されている⁶⁰⁾。この場合 TiO_2 は、低温で Si_3N_4 や AlN と反応して窒化チタン (TiN) に変化し孤立粒子として粒界に存在するが、このことによって粒界が強化される。

(4) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-TiO}_2\text{-HfO}_2$ 系

米屋らは粒界相の結晶化を促進させる添加物として HfO_2 が有効であることを見出した⁶¹⁾。また、 HfO_2 を添加することで Y_2O_3 や SiO_2 と 1600°C 付近から固溶し、安定化した $c\text{-HfO}_2$ が生成され、高温強度が著しく向上することが知られている。Fig. 1-2 に $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 系の相図を示す⁶¹⁾。

組成により 1600°C 付近の低い温度から液相が生じ、その結果低温から焼結収縮する。Fig. 1-3 に $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-TiO}_2\text{-HfO}_2$ 系、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-HfO}_2$ 系、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-TiO}_2$ 系の焼結収縮挙動の比較を示す⁶²⁾。TiO₂ 添加系よりも、HfO₂ 添加系、HfO₂-TiO₂ 同時添加系の方がより低温で収縮が完了していることがわかる。

以上のように、難焼結性の Si_3N_4 も焼結助剤により生成する液相を介して拡散が進行することにより焼結体を得られる。しかし、液相は焼結体中にて粒界として存在し、セラミックスの特性が低下する課題がある。そのため、固相焼結で緻密な焼結体を得るために、加圧する焼成方法が用いられる場合がある。以下に焼成手法の一例を示す。

1.4.3 焼成手法

セラミックスの焼成手法は多種多様であり、所望するセラミックスの特性や用途に応じて最適な手法を選択する必要がある。CNT 分散セラミックスにおいても、CNT の反応・消失を抑制して、緻密な複合材料を得るためにはホットプレス法や放電プラズマ焼結法など、加圧により緻密化を促進する焼成手法が用いられることが多い。以下にそれら焼成手法の概要を述べる。

(1) 常圧焼結

通常のセラミックスを製造する焼結法としては最も標準的な方法で、 Si_3N_4 の焼結にも用いられている。 Si_3N_4 の場合は成形体を N_2 雰囲気中で焼成する。 Si_3N_4 は難焼結性物質であるため、焼結には焼結助剤が用いられる。常圧焼結は生産コストが抑えられる特長を持つが、一気圧では Si_3N_4 は 1800°C を超えたあたりから分解が顕著となるため比較的低温でしか焼結できず、従って緻密な焼結体を得るためには低融点で液相を生成する焼結助剤が多量に必要なため高温強度が低くなるのが難点である。

(2) ガス圧焼結法(GPS)

常圧での焼結は Si_3N_4 が分解するため 1800°C 以上の高温での焼結ができなかった。そこで Mitomo らは Si_3N_4 を窒素加圧下で焼結させるガス圧焼結法を開発した¹⁰⁾。この焼結法は窒素加圧雰囲気中で Si_3N_4 の分解温度

が上昇することを利用して、高温での焼成では焼結の駆動力が高くなるため助剤量を低減し、かつ高融点の焼結助剤が使用可能なことから高温強度の高い焼結体を得ることが可能となる。また、ホットプレスと違い複雑形状の製品も製造が可能である。また、焼結時における Si_3N_4 の熱分解に起因する残留気孔がほとんどないため信頼性の高い焼結体を得ることが可能である。

(3) ホットプレス法(HP)

ホットプレス法は焼結中に外部からの圧力によって緻密化する方法である。表面エネルギーに起因する応力が緻密化の駆動力であるが、常圧焼結では焼成温度が低く焼結の駆動力が小さいため、焼成時に機械的に圧力を加えて焼結を行う⁶³⁾。難焼結性の材料を緻密化できる、比較的低温で焼結できるため粒成長の抑制が可能、寸法精度が高いといった利点があるが、連続操作が難しい、金型の材質・雰囲気制御・形状が限定されるといった欠点もある。

外部応力を成形体に印加すると、成形体を構成する粒子の接触部分に応力が生じる。この応力の大きさによって緻密化の機構は異なり、小さい場合は拡散律速、大きい場合は塑性変形が支配的となる。しかし、この外部応力は表面張力によって生じる応力よりも数桁大きく、初期の粒子再配列、塑性変形による緻密化が起こる。十分緻密化が進み、孤立気孔が生成するようになると、塑性変形の余地がなくなり、再び拡散による焼結が支配的となる。

(4) 熱間静水圧加圧法(HIP)

ガス圧焼結において N_2 雰囲気による加圧は主に Si_3N_4 の高温における熱分解の防止をねらったものであるが HIP はさらに高い圧力をかけることによりホットプレスのように焼結の駆動力を増加させることを目的としている⁶⁴⁾。加える圧力は通常のホットプレスよりも高いため低温かつ短時間で優れた焼結体を得ることができるが、非常に高い圧力のために製造コストが高くなるのが問題点である。

(5) 放電プラズマ焼結法(SPS)

Fig. 1-4 に放電プラズマ焼結法の模式図を示す。放電プラズマ焼結(以

下 SPS)とは、圧粉体粒子間隙に電気エネルギーを投入し、瞬時に発生する放電プラズマの高エネルギーを効果的に応用することで、従来法に比べ、低温域、短時間での焼結、あるいは焼結接合を可能とするユニークな合成加工法である⁶⁵⁾⁻⁶⁷⁾。自己発熱反応法(SHS)同様、粉体試料内部からの自己発熱方式のため、極めて熱効率に優れ、その放電点の分散による均熱加熱で、均質高品質の焼結体が容易に得られる特徴を持っている⁶⁸⁾⁻⁷¹⁾。CNT 分散セラミックスの作製において、有効な焼成方法であり、CNT の反応・消失を抑制して緻密な焼結体が得られる。

1.5 CNT を含めた微粒子の均一分散化に関する既往の研究と課題

CNT は一般的なナノ粒子と同様に凝集体を形成しやすく、CNT の分散が課題となっている。セラミックスにおいて強度低下の要因となりうる粗大欠陥や凝集体がなく、目的にかなった寸法と微構造を有した所望の焼結体を得るためには、それを実現するための成形体ならびに原料粉体が必要となる。粉体プロセスにおいて各工程は前段階の影響を受ける。そのため、所望のセラミックスを作製するためには、最終的に適した原料粉体を調整する必要がある。セラミックス原料粉体は微細な粒子から構成されているが、それらは集合体を形成しており、粒子が独立に振る舞うことはまれである。粉体の特性を考えるうえでは、個々の粒子を考えるだけでは不十分で、それらの間の相互作用およびそれにより生じる種々の現象を考えることが必要不可欠である。本研究における CNT 分散セラミックスの高強度化においても、ナノ粒子であり容易に凝集する CNT を如何に分散させるかが課題である。

原料粉体が微細でも、多くの場合二次粒子を形成しており、二次粒子は軟らかい凝集体を形成しているものと硬い凝集体を形成しているものがある。

①粉砕機などの機械的手段で二次粒子を一次粒子に戻すこと(微粒子化または分散化)および、②微粒子化された粒子が再凝集するのを防ぐ必要がある。

以下に CNT を含めた微粒子の分散に用いられる主要な機械的手法の詳細を述べる。

1.5.1 機械的分散手法

(1) ボールミル

ボールミルはセラミックスの原料粉体の分散・混合工程において、最も一般的に用いられる手法である。原料粉体と液体を $\phi 5 \sim 30\text{mm}$ 程度のボールとともに容器に投入し、回転させることによってボールが回転して落ちる衝撃で粒子を粉砕、混合、分散する。被粉砕物とボールの硬度の比が重要な要因であり、被粉砕物に対して適切な粉体メディアを選択することが重要である。一般的にボールミルを用いた粒子の粉砕速度は、粉砕メディアであるボールのボール径に依存し、径の小さなボールを用いた場合の方が粉砕効率は増すことが知られている。

(2) 遊星ボールミル

遊星ボールミルはボールミルの自転運動に加え、公転運動や遠心力を伴うことにより粉砕効率を高めたものである。被粉砕物の種類にもよるが、サブミクロンサイズの粒径まで短時間で到達できることが知られている。

(3) ビーズミル

Fig. 1-5 にビーズミルの原理図を示す。粉砕室（ベッセル）と呼ばれる容器の中に被粉砕物を溶媒（水や溶剤等）に分散させたスラリーを粉砕メディアである微細（ $\phi 0.03 \sim 2\text{mm}$ ）なビーズと共に充填し、ポンプで送液する。その後ベッセル内でアジテーターを高速回転させることによりビーズを攪拌し、そのせん断作用でスラリー中の粒子を粉砕および分散する。ボールミルと比較して微細なビーズを用いているため、加速度や接触点が増加し、粉砕力と粉砕効率が良い。Inkyo らは、ビーズ径を 0.05mm まで小さくしたビーズミルにより凝集部分を解砕し、ナノ粒子を分散可能にしたと報告している⁷²⁾。Yoshio らは $300 \mu\text{m}$ のアルミナビーズにより、CNT の均一分散を達成したと報告している⁷³⁾。

(4) 湿式ジェットミル

湿式ジェットミルは超高压水の衝突エネルギーを利用して、粉砕、分散、乳化する湿式微粒化装置である。粉砕媒体を使用しないため、比較的摩耗が少ない、不純物が混入しないといった利点がある。しかし、CNT

などの高アスペクト粒子の場合、超高压となるノズル部分が詰まってしまふなどの問題がある。

(5) 超音波ホモジナイザー

超音波ホモジナイザーは超音波エネルギーを集中的に発生させて分散処理を行う方法で、均一な微粒子が得られるため、乳化・分散の仕上げプロセスとして使用されている。CNTなどのナノ粒子分散において非常に効果的であるが、超音波分散処理のみでは十分ではないため、他の手法と組み合わせる必要がある。

1.5.2 DLVO 理論

DLVO 理論とは、微粒子間に作用する力として普遍的に存在する London-van der Waals 引力と粒子間の静電反発力を考慮して、粒子間の相互作用ポテンシャルを描き、その形から系の分散・凝集を論じる理論である。1940年代 Derjaguin-Landau と Verwey-Overbeek の両グループが独自に完成させ、微粒子分散系研究の基礎となっている。Fig. 1-6に相互作用ポテンシャルの各状態を示す⁷⁴⁾。ポテンシャル障壁(V_{\max})があるとき、粒子は溶液中で分散するが、ポテンシャル障壁がなくなると粒子は凝集しやすくなる。

スラリー中では粒子表面間に様々な相互作用が働く。微粒子化された粒子が再凝集するのを防ぐことができるのは、粒子の界面に吸着した分散剤の作用によるものである⁷⁴⁾⁻⁷⁶⁾。この安定化の作用には分散剤の吸着により粒子の荷電が高くなり、電気的な斥力で再凝集を防ぐ作用と吸着した分散剤による立体的な保護作用で再凝集を防ぐ作用の二つがある。以下にその詳細をのべる。

(1) ファンデルワールス(van der Waals)力

微粒子間に働く普遍的な引力である。粒子のように多数の分子からなる物体間に働くファンデルワールス力は、微視的には物体を分子の集合体とみなし、分子間の相互作用の加算性が成立すると考えられる(Hamaker 理論)。原子や分子間に生じる相互作用エネルギーは、誘起、配向、分散相互作用エネルギーの和として表現され、ファンデルワールス相互作用エネルギーと呼ばれる。

(2) 静電相互作用

イオンを含む溶液と接する固体の表面は、特別の条件を除き必ず電荷を帯びている。帯電した粒子表面と反対の電荷を持つイオン(対イオン)が静電的に粒子表面に集まり、粒子表面近傍で最も高濃度になるとともに、それ自身の熱運動による拡散のため粒子表面から離れるほど対イオン濃度が減少する拡散電気二重層を形成する。多くのコロイド現象、とりわけその分散性および凝集性は、この二重層の構造に大きく影響される。電気二重層が表面にある粒子が接近すると中心のイオン濃度が上昇し、平衡濃度に戻ろうとイオンがそれを阻害する粒子表面に浸透圧のように働くために斥力が生じる。この静電相互作用は粒子表面の電位と溶液中の対イオン濃度が重要なパラメータとなる。

(3) 非 DLVO 理論

界面活性剤など粒子表面に吸着した分子層による立体的斥力による保護作用である。非水系では、イオンの乖離している量が水系と比べ少ないため、粒子間に働く電氣的斥力ポテンシャルエネルギーは電位、粒子径に比例する。粒子系の小さいナノ粒子などの分散には、電氣的斥力ではなく、立体的斥力による安定化が有効である。

1.6 CNT 分散複合材料における CNT のパーコレーション

CNT 分散セラミックスは、従来の導電性粒子を添加した場合よりも極めて少量の添加量から導電性を付与できる⁵⁰⁾。これは CNT の有する高い導電性と高いアスペクト比によるものである。導電性の発現は CNT の連結、すなわちパーコレーションに依存しており、CNT のネットワークを発達できれば少量の CNT 添加で同等の機能を発現出来るとともに、従来よりも少ない CNT 添加量からの導電性発現が期待できる。以下にパーコレーション理論の概要を述べるとともに、CNT のネットワーク形成の既往の研究を示す。

1.6.1 パーコレーション理論⁷⁷⁾⁷⁸⁾

一般にランダムに分布した要素間に何らかのものが伝達され得るときにそれらの要素間につながりが生じると考えると、つながりがパーコレート(浸透)しているかどうかによってその分布を特徴付けることがで

き、つながり方の差異から系の性質の変化を理解することができる。パーコレーション理論(Percolation Theory)とは、このようなつながりによって形成されるクラスターの解析や生じたクラスターの特徴がどのように系の性質に反映するかを調べる学問であり、D. Stauffer らによって確立された⁷⁷⁾。情報伝達分析や原油採掘等様々な分野で検討が成されており、特に、導電率など複合材料の物性での検討事例が多い。

ある非常に大きな格子の各格子点が、その周囲の格子点の状態とは全く独立に、確立 p でランダムに(点で)占有されているとき、この占有された最近接格子点の集まりで形成されるクラスターを対象とする過程をサイトパーコレーションという。一方、格子点と最近接格子点を結ぶ辺を対象とした場合はボンドパーコレーションという。Fig. 1-7 にサイトパーコレーションおよびボンドパーコレーションの模式図を示す。

パーコレーション理論においては、パーコレートするクラスターがちょうど出現し始める濃度 p_c の近傍で見出されるパーコレーション特有の現象である臨界現象が重要であり、その前後での系の特性の変化が大きく変化する。そのときの濃度をパーコレーション閾値 p_c という。各種格子において、パーコレーション閾値と充填率との積が一定の値を示す事が知られており、その値は 0.45 (二次元) 0.16 (三次元) 程度である。連続系のパーコレーションの臨界値 V_c としては、 $V_c=0.42$ (二次元) $V_c=0.16$ (三次元) の値が得られており、これらの値は良い相関を示している。

パーコレーションは、粒子自体の特性や環境によりパーコレーション閾値が変化するため、フィラーの形状、大きさ、アスペクト比、無限に薄い系での粒子の排除体積、配向による影響に基づいた多くの理論によって異なるアプローチを用いて説明されている⁷⁷⁾⁻⁷⁹⁾。例えば粒子同士の凝集性が高い場合や、粒子のアスペクト比が高い場合では、パーコレーション閾値が小さくなり、同一粒子濃度でも導電性が高まる。

1.6.2 電気伝導に関するパーコレーション理論

CNT のような導電性粒子を用いた導電性の発現はパーコレーション理論で説明され、次式で表される⁷⁷⁾。

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^{\nu} \quad (1-4)$$

ここで、 σ は系全体の導電率、 σ_0 は定数、 p は導電領域内部の導電体の体積分率、 p_c はパーコレーション閾値、 v は指数である。

パーコレーション閾値以下では全く導電性は発現せず、パーコレーション閾値近傍で導電性が大きく変化する。パーコレーション閾値を超えると、導電率の変化は安定し単調増加となる。これらのパーコレーション閾値は最低限の繋がりを生じる値であり、すべての繋がりが電圧引加方向に垂直に並ぶ訳ではないので、注入された電荷が電界の向きに従って移動する必要がある系では、パーコレーション閾値はより高まる可能性がある。また、トンネル電流等の考慮が成されている値では無いため、導電粒子間距離とエネルギー障壁の高さ次第では、逆に閾値が小さくなる可能性がある。

1.6.3 CNT 分散ポリマーの導電性パーコレーション

これまで CNT 分散ポリマーの電気的特性とパーコレーション閾値の関連の検討がなされている。P. Potschke らは MWCNT 分散ポリマーを作製し、その誘電率と MWCNT/ポリマー中の MWCNT の分散状態を調べ、パーコレーション閾値近傍で誘電率が増加することを報告している⁸⁰⁾。これは複合材料中で MWCNT とポリマーがマイクロキャパシタを形成しているためと考えられる。Windle らは MWCNT とエポキシ樹脂の複合材料を作製し、その導電率と CNT の分散状態の関連を調査した。パーコレーションへの CNT の凝集体による寄与を示唆し、CNT-CNT 間及び CNT-マトリックス間の相互作用の重要性を報告している³⁵⁾。J. Z. Kovacs らは種々のせん断速度による MWCNT 分散エポキシの導電率を調べ、CNT の凝集構造と導電率の関連を調べた。せん断速度が遅く、CNT の凝集体が多く残存しているものほど、ネットワークとして働きパーコレーション閾値が低下したことを報告している⁸¹⁾。B. Vigolo らは CNT 分散ポリマーにおける CNT の粒子間相互作用を界面活性剤の添加により制御し、パーコレーション閾値が低下することを報告している⁸²⁾。A. V. Kyrylyuk らは CNT の連結性の程度や相互作用、CNT の柔軟性やねじれがパーコレーション閾値に及ぼす影響を調査するために、界面活性剤の添加により CNT の粒子間相互作用を変化させ、CNT の付着力とネットワーク構造の関連を検討した。CNT の付着力の増加によりネットワーク構造が変化し、フラクタル的なより等方的で乱雑な準安定状態に遷移し、パ

ーコレーション閾値が低下したことを報告している⁸³⁾。

以上のように、CNT分散ポリマーの電気的特性はパーコレーション理論で解析され、そのパーコレーション閾値はCNTの分散・凝集状態及びネットワーク構造に強く依存することが知られている。しかし、1.4節および1.5節で述べたようにCNTがセラミックスの緻密化を阻害することやCNTの凝集体がセラミックスの強度を低下させる課題があり、CNT分散セラミックスの電気的特性とパーコレーションの相関は未だ明らかとなっていない。

1.7 本研究の目的と意義

セラミックスの更なる高機能化・多機能化のために、CNTとセラミックスの複合化が注目されている。しかし、高機能なCNT分散セラミックスを得るためには、焼成過程において、適した焼成プロセスの選択、焼結助剤及び焼成条件の最適化による緻密化が必要である。また、CNTの凝集体が強度を低下するため、適した分散手法の選択によるCNTの凝集体の解砕と表面改質によるCNTの再凝集阻害及び液中でのCNTの均一分散化が必要である。CNT分散セラミックスの多機能化のためには、CNTのネットワーク構造を発達させて、可能な限りCNT添加量を抑える必要がある。

そこで本研究ではCNT分散セラミックスの高導電率化及び高強度化の両立を目的として、代表的なエンジニアリングセラミックスである Si_3N_4 と Al_2O_3 をモデル系とし、CNTとの複合化を実施した。CNT分散セラミックス焼結助剤の最適化による緻密化、CNTの均一分散化による破壊源寸法低減、効率的な導電パスのためのCNTのネットワーク形成を実施した。 Al_2O_3 をモデル系とした場合は固相焼結であり、液相焼結である Si_3N_4 をモデル系とした場合の焼結助剤の最適化による緻密化が適用できないため、放電プラズマ焼結により緻密化した。

1.8 本論文の構成

本論文は本章を含めて6章から構成される。Fig. 1-8に本論文の構成を示す。本章では、セラミックスの作製プロセスについて概観し、特に本研究で対象とする Si_3N_4 セラミックス及びアルミナ Al_2O_3 セラミックスの微構造と導電性および機械的特性の制御、カーボンナノチューブ

(CNT) との複合化についての既往の研究に対する学術的・工学的な課題を明らかにして、本研究の目的を述べた。

第2章「低温焼結助剤として HfO_2 を用いた CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスの高導電率化」では、CNT と Si_3N_4 あるいは SiO_2 の反応を抑制するために有効な低温での緻密化を実現するために、 HfO_2 を焼結助剤として添加して CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスを作製し、その電氣的・機械的特性の評価を行った。その結果、従来の TiO_2 添加系と比較して、本章で用いた HfO_2 添加系では高い強度と導電率の試料が得られた。また、より低温での焼成による CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスの作製も試みたところ、 1600°C での焼成により緻密で高い導電性を有する CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスを作製できることを見出した。

第3章「CNT の均一分散化に基づく CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスの高強度化」では、前章で作製した CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスにおいて CNT の凝集体が破壊源として作用したため、高い信頼性を有する材料を作製するために、ナノ粒子の分散において有効性が報告されているビーズミルにより CNT の均一分散化を図った。これと前章で見出した低温焼結可能な HfO_2 を焼結助剤として用いて CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスを作製し、その電氣的・機械的特性を評価した。その結果、CNT 無添加と同程度の強度を維持したまま、導電性を有する CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスの作製に成功した。

第4章「CNT の均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく CNT 分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化」では、第3章で高強度化に有効であったビーズミルによる CNT の高分散化を Al_2O_3 にも適用し、急速昇温可能な手法として知られている放電プラズマ焼結法 (SPS) により、CNT 分散 Al_2O_3 セラミックスを作製した。その結果、CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスと同様に、ボールミルと比較してビーズミルで CNT を分散した場合には、より高い強度が達成されたものの導電率は低い値に留まることが分かった。

第5章「CNT の分散凝集制御によるネットワーク構造形成に基づく CNT 分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化と高導電率化の両立」では、第4章までにおいて、ビーズミルによる CNT の高分散化により CNT 分散セラミックスの高強度化に成功したが、従来のボールミルで作製した同試料よりも導電率が低下することが課題であった。これは、CNT の導電パ

スの形成が不十分であったことに起因していると考えられる．そこで本章では，CNT を高分散化させた後，ネットワーク構造を形成させることでCNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化と高導電率化の両立を試みた．具体的には，ビーズミルにカチオン性高分子分散剤により CNT を液中に均一分散した後で，アニオン性高分子による CNT の凝集制御を行うことでネットワーク構造を形成させた．これを放電プラズマ焼結することで緻密な焼結体を作製した．その結果，アニオン性高分子を添加してCNTのネットワーク構造を形成した試料では，高分子分散剤無添加の試料と同等の強度を維持しながら，より高い導電率を示すことがわかった．

第6章「結論」では，本研究を総括し，結論を述べるとともに今後の課題について示した．

参考文献

- 1) (独)日本学術振興会高温セラミック材料第 124 委員会編, “先進セラミックの作り方と使い方”, 日刊工業新聞社 (2005).
- 2) 守吉祐介, 笹本忠, 植松敬三, 伊熊泰郎共著, “セラミックの基礎科学,” 内田老鶴圃 (1989).
- 3) 守吉祐介, 笹本忠, 植松敬三, 伊熊泰郎, 門馬英毅, 池上隆康, 丸山俊夫共著, “セラミックの焼結,” 内田老鶴圃 (1995).
- 4) 作花澄夫, “ゾル-ゲル法の科学 —機能性ガラスおよびセラミックの低温合成—”, アグネ承風社 (1988).
- 5) K. Komeya and f. Noda, *SAE Transaction, Society of Automotive Engineers Paper*, 40237 (1974).
- 6) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 [7-8] 323-326 (1975).
- 7) S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson and K. H. Jack, *Nature*, **274**, 880-882 (1978).
- 8) K. H. Jack : *Progress in Nitrogen Ceramics*, 45, (1983).
- 9) K. H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-1158 (1976).
- 10) M. Mitomo, *J. Mater. Sci.*, 1103-1107 (1976).
- 11) 守吉祐介, 笹本忠, 植松敬三, 伊熊泰郎, 丸山俊夫共訳, “液相焼結,” 内田老鶴圃 (1992).
- 12) 日本学術振興会先進セラミックス第 124 委員会, “窒化ケイ素系セラミック新材料 —最近の展開—”, 内田老鶴圃 (2009).
- 13) H. Kawamura and S. Yamamoto, *Society of Automotive Engineers Paper No. 830580* (1983).
- 14) Y. Tajima, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **287**, 198-201 (1993).
- 15) K. Komeya and H. Kotani, *JSAE Rev.*, **7**, 72-79 (1986).
- 16) J. F. Collins and R. W. Gerby, *J. Metals*, 612 (1955).
- 17) A. J. Moulson, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1017-1051 (1979).
- 18) K. Niihara, *J. Jpn. Soc. Powder metal.*, 37 [2] 348-351 (1990).
- 19) K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99, 974 (1991).
- 20) T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, Y. Yamamura and T. Nagasawa, *Nature*, 391, 773-775 (1998).

- 21) H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara and T. Sasa, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **30** [4] 489-496 (1999).
- 22) K. Ando, B. Kim, S. Kodama, S. Liu, K. Takahashi and S. Saito, *J. Soc. Mat. Sci. Jpn.*, **52** [12] 1464-1470 (2003).
- 23) T. Sekino, T. Nakajima and K. Niihara, *Mater. Lett.*, **29**, 165-169 (1996).
- 24) H. Kawaoka, T. Sekino, T. Kusunose and K. Niihara, *J. Mater. Res.*, **18** [12] 2752-2755 (2003).
- 25) 田中一義, 化学フロンティア“カーボンナノチューブ,” (2001).
- 26) 斉藤理一郎・篠原久典 [共編] “カーボンナノチューブの基礎と応用,” 培風館 (2004).
- 27) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 28) S. Rochie, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, **25**, 529-532 (2000).
- 29) H. J. Dai, *Surf. Sci.*, **500**, 218-241 (2002).
- 30) J. Cho, F. Inam, M. J. Reece, Z. Chlup, I. Dlouhy, M. S. P. Shaffer, A. R. Boccaccini, *J. Mater. Sci.*, **46**, 4770-4779 (2011).
- 31) M. S. P. Shaffer, X. Fan and A. H. Windle, *Carbon*, **36** [11] 1603-1612 (1998).
- 32) J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte and A. H. Windle, *Polymer*, **40**, 5967-5971 (1999).
- 33) N. Grossiord, P. J. J. Kivitt, J. Loos, J. Meuldijk, Andriy V. Kyrylyuk, Paul van der shoot, Cor E. Koning, *Polymer*, **49**, 2866-2872 (2008).
- 34) C. A. Martin, J. K. W. Sandler, M. S. P. Shaffer, M. -K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, A. H. Windle, *Composites Science and Technology*, **64**, 2309-2316 (2004).
- 35) J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, *Polymer*, **44**, 5893-5899 (2003).
- 36) T. Schilling, S. Jungblut and M. A. Miller, *Physical Review Letters*, **98**, 108303 (2007).
- 37) W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, *Composites Science and Technology*, **67**, 1486-1498 (2009).
- 38) G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan and A. K. Mukherjee, *Nat. Mater.*, **2**, 38-42 (2003).
- 39) F. Inam, H. Yan, D. D. Jayaseelan, T. Peijs, M. J. Reece,” *J. Eur. Ceram.*

- Soc.*, **30**, 153-157 (2010).
- 40) F. Inam, H. Yan, T. Pejjs and M. Reece, *Composites Sci. Tech.*, **70**, 947-952 (2010).
- 41) G. Yamamoto, Y. Sato, T. Takahashi, M. Omori, A. Okubo, K. Tohji, T. Hashida, *Scr. Mater.*, **54**, 299-303 (2006).
- 42) G. Yamamoto, K. Shirasu, T. Hashida, T. Takagi, J. W. Suk, J. An, R. D. Piner, R. S. Ruoff, *Carbon*, **49**, 3709-3716 (2011).
- 43) J. W. An, D. H. You and D. S. Lim, *Wear*, **255**, 677-681 (2003).
- 44) E. L. Corral, J. Cesarano III, A. Shyam, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [10] 3129-3137 (2008).
- 45) J. Dusza, G. Bluganb, J. Morgielc, J. Kueblerb, F. Inamd, T. Peijsd, M. J. Reeced and V. Puchya, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** 3177-3184 (2009).
- 46) Cs. Balázsi, Z. Shen, Z. Ko'nya, Zs. Kasztovszky, F. We'ber, Z. Ve'rtesy, L.P. Biro', I. Kiricsi and P. Arato, *Compos. Sci. Tech.*, **65**, 727-733 (2004).
- 47) Cs. Balázsi, F. S. Cinar, O. Addemir, F. Wéber and P. Arató, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** [12] 3287-3294 (2004).
- 48) A. Kovalčíková, Cs. Balázsi, J. Dusza, O. Tapasztó, *Ceram. Int.*, (2011).
- 49) S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, T. Yamakawa, H. Nakano, K. Komeya and T. Meguro, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119** [1] 70-75 (2011).
- 50) J. Tatami, T. Katashima, K. Komeya, T. Meguro and T. Wakihara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** 2889-2893 (2005).
- 51) S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya and T. Meguro, *Key Eng. Mater.*, **403**, 19-22 (2009).
- 52) J. Sun, L. Gao, M. Iwasa, T. Nakayama and K. Niihara, *Ceram. Inter.*, **31**, 1131-1134 (2005).
- 53) G. D. Zhan, J. D. Kuntz, A. K. Mukherjee, P. Zhu and K. Koumoto, *Scripta Mater.*, **54** [1] 77-82 (2006).
- 54) S. Guo, R. Sivakumar, H. Kitazawa and Y. Kagawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [5]1667-1670 (2007).
- 55) S. Rul, F. Lefevre-schlick, E. Capria, Ch. Laurent and A. Peigney, *Acta Mater.*, **52**, 1061-1067 (2004).
- 56) 内藤牧男編著, “究極の粉をつくる 第1版”, 日刊工業新聞社(2008).
- 57) 内藤牧男, 牧野尚夫編著, “粉体技術が挑む 究極のエネルギーと環

- 境調和 —粉が支える豊かな未来—”, 日刊工業新聞社 (2010).
- 58) 内藤牧男, 牧野尚夫, 多々見純一, 米屋勝利編著, “入門粉体材料設計”, 日刊工業新聞社 (2011).
- 59) 粉体工学会編, “液相中の粒子分散・凝集と分離操作”, 日刊工業新聞社 (2010).
- 60) J. Tatami, M. Toyama, K. Noguchi, K. Komeya, T. Meguro and M. Komatsu, *Key Eng. Mater.*, **247**, 83-86 (2003).
- 61) H. Li, K. Komeya, J. Tatami, T. Meguro, Y. Chiba and M. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109** [4] 342-346 (2001).
- 62) D. Horikawa, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya and T. Meguro, *Key Eng. Mater.*, **403**, 35-38 (2009).
- 63) G. R. Terwillinger and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** [1] 25-29 (1974).
- 64) G. C. Deeley, J. M. Herbert and N. C. Moore, *Powder Met.*, **8**, 145 (1961).
- 65) K. Q. Dang, M. Kawahara, S. Takei, M. Kawahara and M. Nanko, *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **56**, 12 (2009).
- 66) K. Q. Dang, M. Kawahara, S. Takei, M. Kawahara and M. Nanko, *Ceram. Int.*, **37**, 957-963 (2011).
- 67) 南口誠, 丸山俊夫, 富野寿和, 日本金属学会誌 第 63 卷, 第 7 号, 917-923 (1999).
- 68) Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, and M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [8] 1921-27 (2002).
- 69) Z. Shen, Z. Zhao, H. Peng, and M. Nygren, *Nature*, **417**, 266-269 (2002).
- 70) Z. Shen, and M. Nygren, *J. Mater. Chem.*, **11**, 204-207 (2001).
- 71) D. Salamon, Z. Shen, and P. Šajgalík, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 2541-2547 (2007).
- 72) M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan Jr. and K. Okuyama, *J. Colloid Interface sci.*, **304**, 535-540 (2006).
- 73) S. Yoshio, J. Tatami, T. Yamakawa T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, K. Aramaki and K. Yasuda, *Carbon*, [26] 4131-4137 (2011).
- 74) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行 共著, “ゼータ電位 —微粒子界面の物理化学—”, サイエンティスト社 (1995).
- 75) 日本油化学会編, “界面と界面活性剤 —基礎から応用まで— 改訂

- 第2版”, 日本油化学会 (2009).
- 76) 森山登, “分散・凝集の化学”, 産業図書 (1995).
- 77) D. スタウファー, A. アハロニー著, 小田垣孝訳, “パーコレーションの基本原理 (原書第2版・修訂版)”, 吉岡書店 (2001).
- 78) 小田垣孝, “パーコレーションの科学”, 裳華房 (1993).
- 79) S. Akagawa and T. Odagaki, *Physical Review E* **76**, 051402 (2007).
- 80) P. Potschke, S. M. Dudkin, I. Alig, *Polymer*, **44**, 5023-5030 (2003).
- 81) J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, W. Bauhofer, *Composites Science and Technology*, **67**, 922-928 (2007).
- 82) B. Vigolo, C. Coulon, M. Maugey, C. Zakri, P. Poulin, *Science*, **309**, 920 (2005).
- 83) Andriy V. Kyrylyuk and Paul van der Schoot, *PNAS*, **105** [24] 8221-8226 (2008).

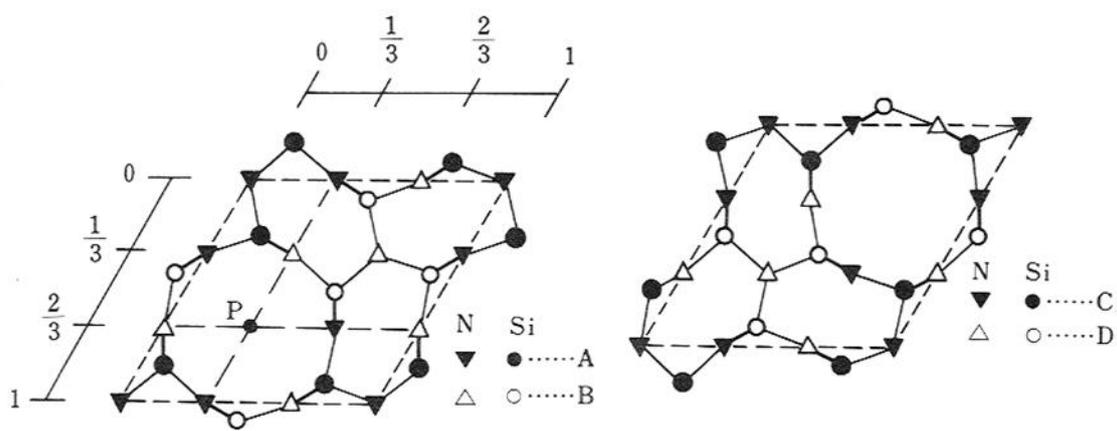


Fig. 1-1 Crystal structure of Si₃N₄¹²⁾.

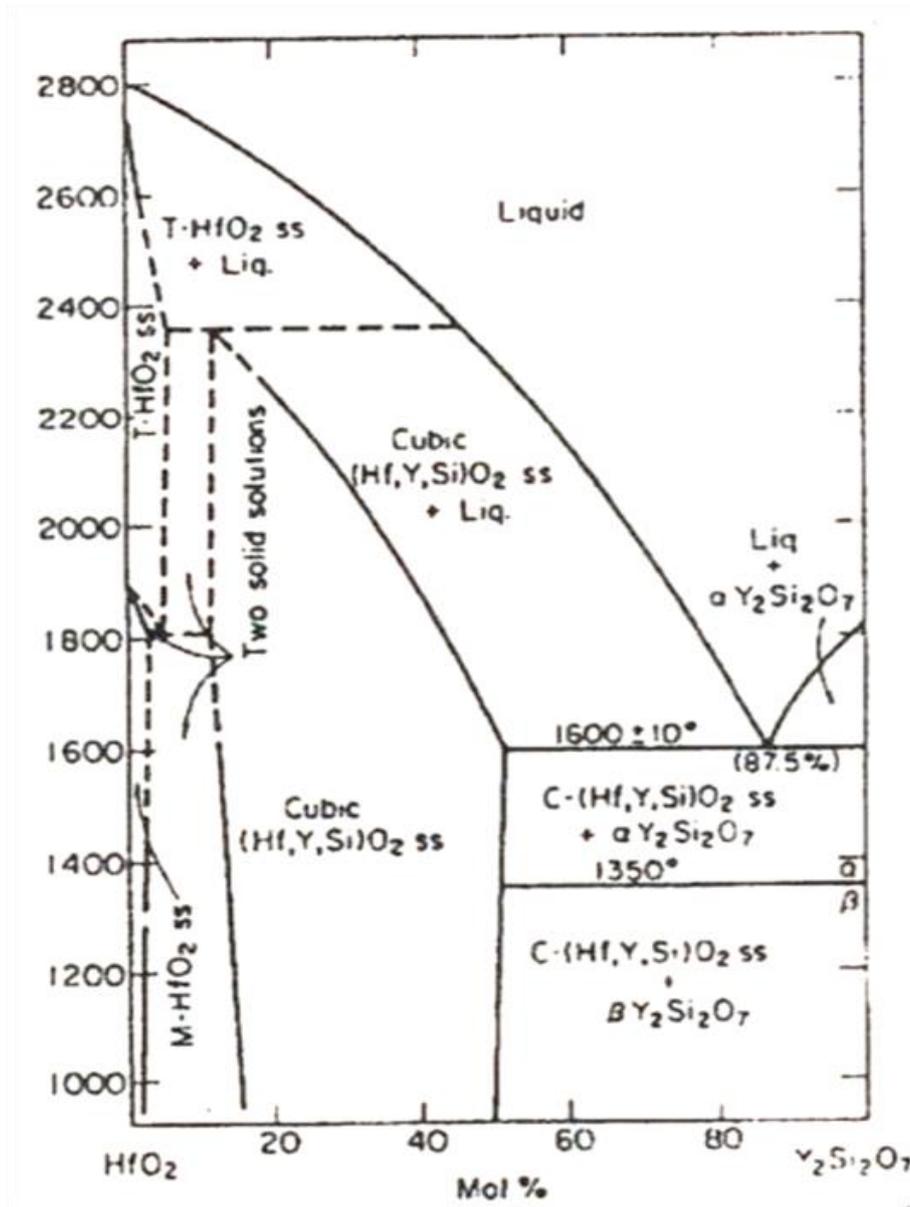


Fig. 1-2 Phase diagram of $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ⁶¹⁾.

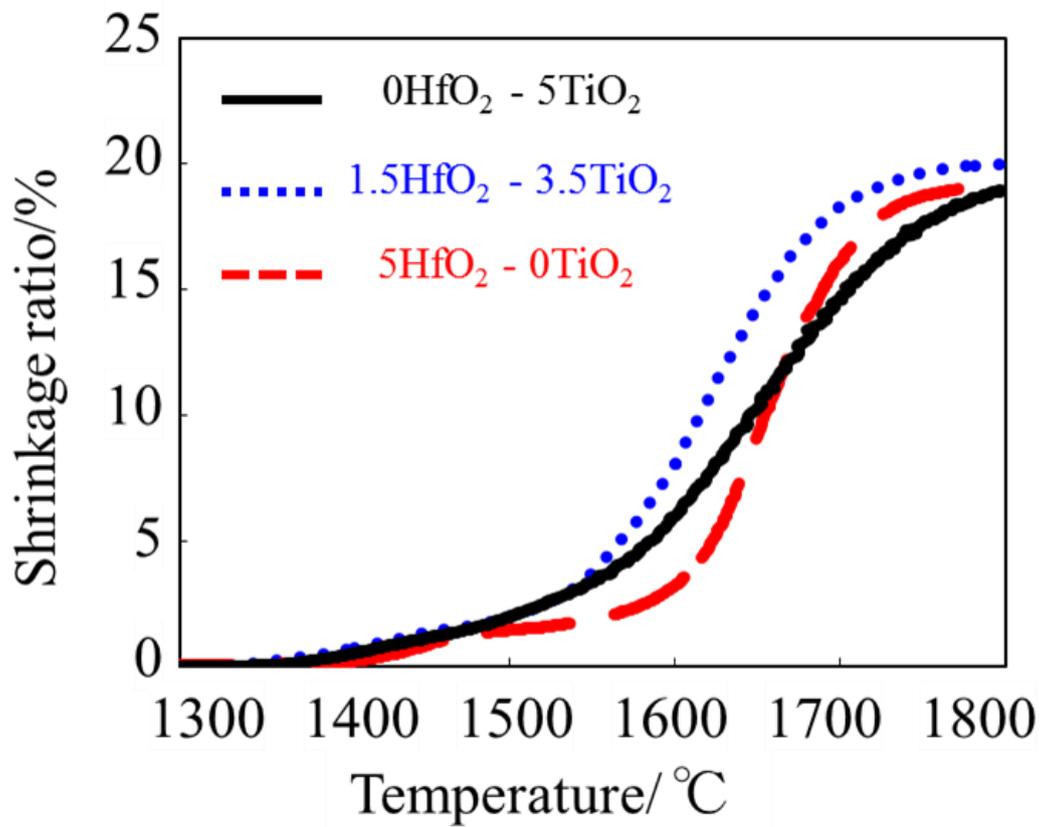


Fig. 1-3 Sintering shrinkage behavior of HfO₂ and TiO₂ added to a Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃-AlN system, which was directly measured using a dilatometer⁶²⁾.

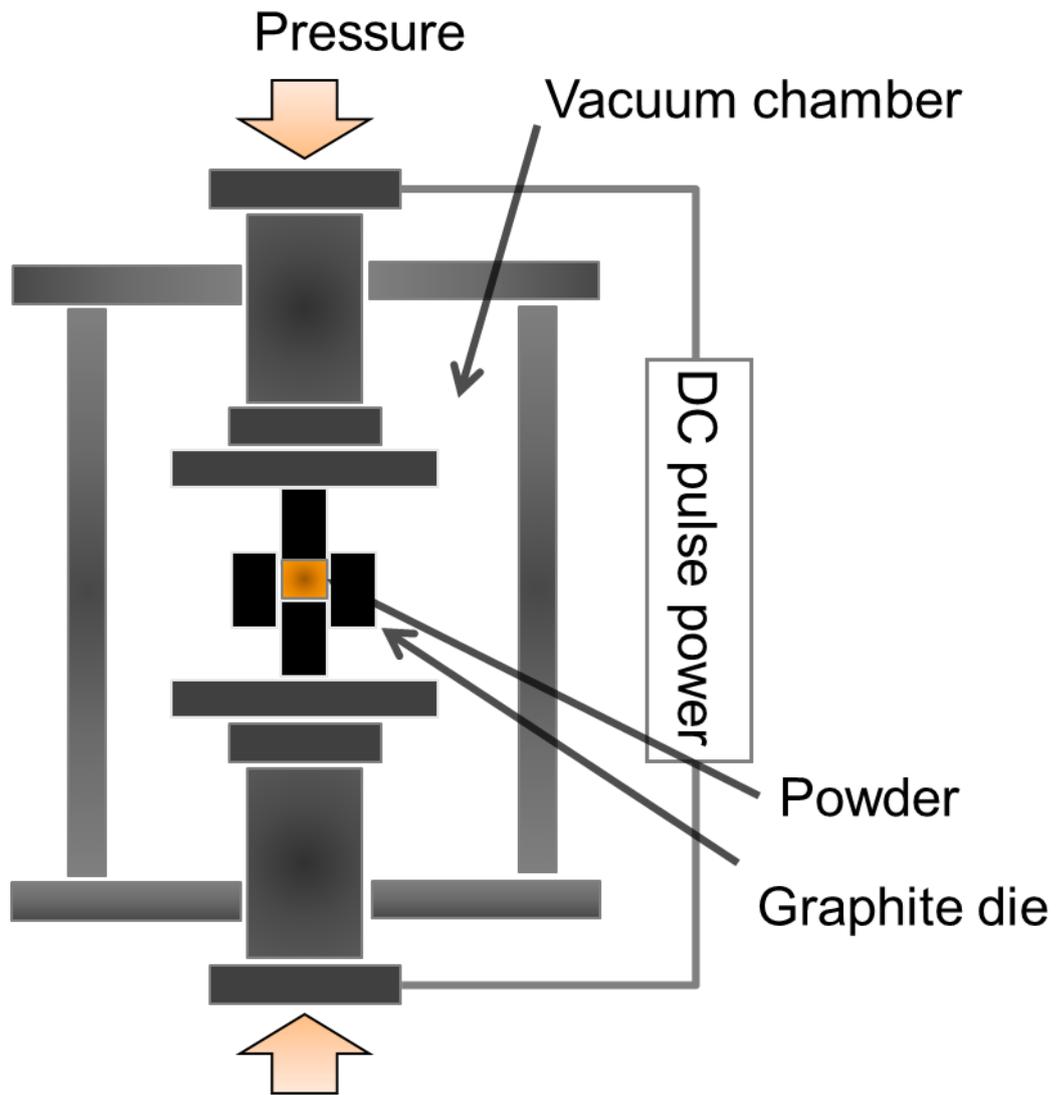


Fig. 1-4 Schematic illustration of spark plasma sintering.

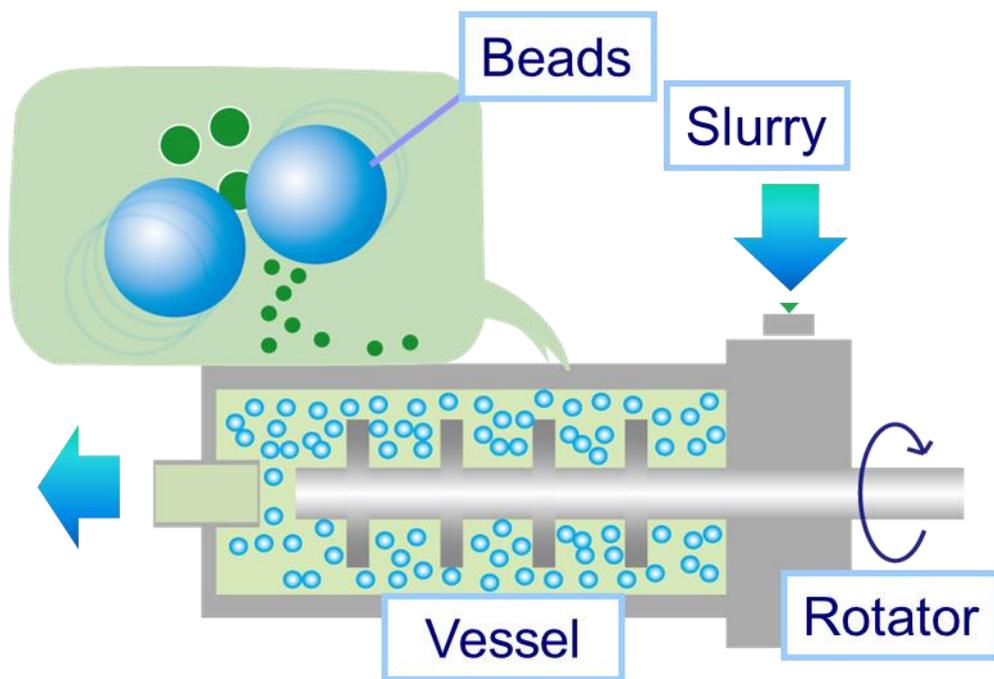


Fig.1-5 Schematic illustration of bead milling.

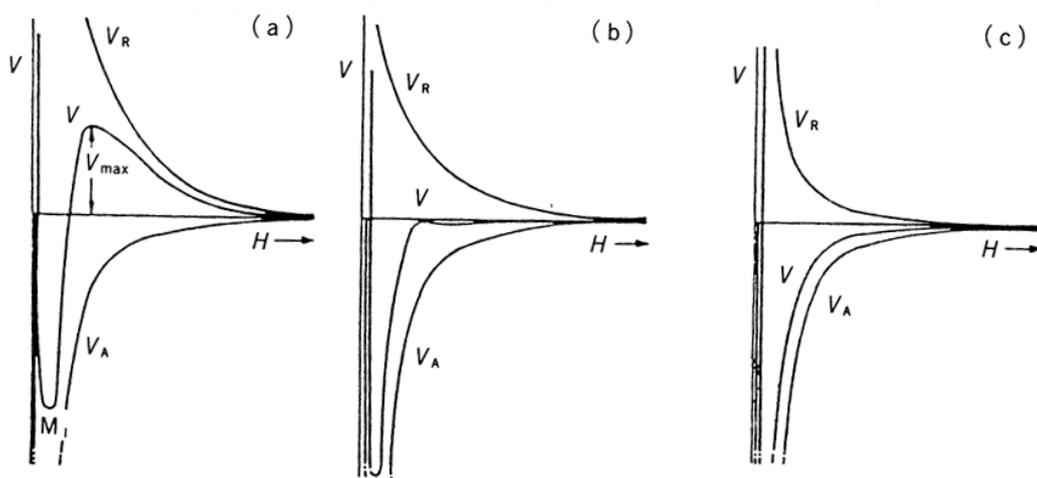


Fig. 1-6 Schematic illustrations of potential energy (a) stable state, (b) critical aggregation and (c) aggregational state⁷⁴⁾.

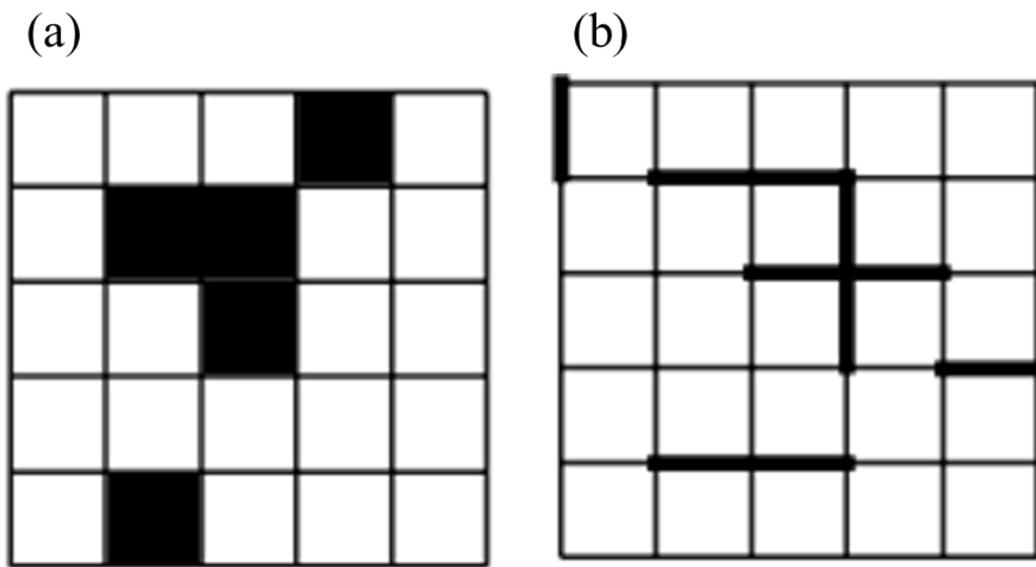


Fig. 1-7 Examples of connections by (a)site percolation and (b)bond percolation.

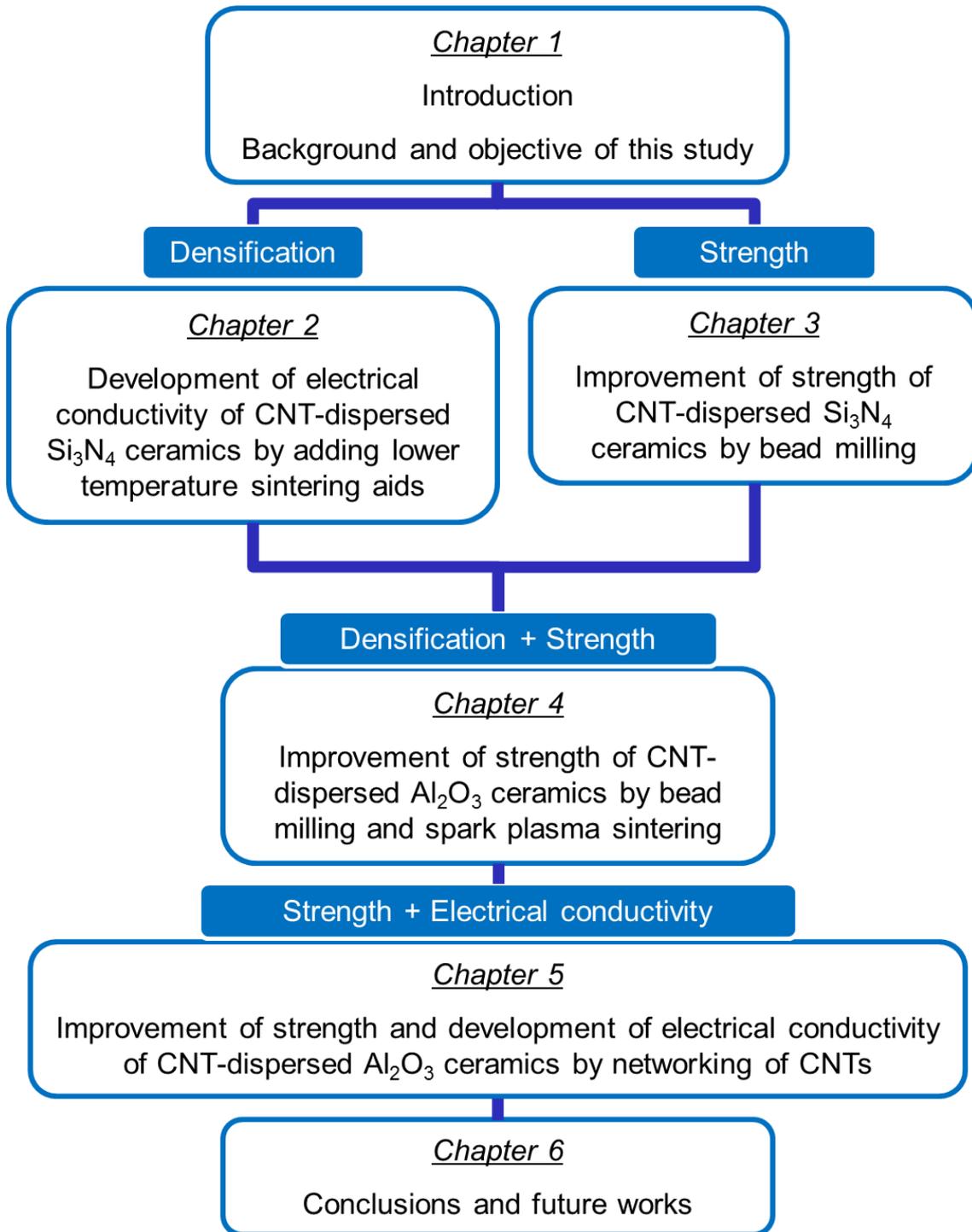


Fig. 1-8 Flow chart of this study.

第 2 章

低温焼結助剤として HfO₂ を用いた CNT 分散 Si₃N₄ セラミックスの高導電率化

2.1 緒言

前章で述べたとおり、緻密な CNT 分散 Si₃N₄ セラミックスを得るために、CNT と Si₃N₄ の反応を抑制して緻密化を促進する低温焼結可能な焼結助剤を見出すことが必要である。これまでに Si₃N₄ の焼結に関する研究において、Y₂O₃-Al₂O₃-HfO₂-TiO₂-AlN を焼結助剤として用いることで HfO₂ が Y₂O₃ や SiO₂ と 1600°C 付近から固溶して液相を生成し、緻密化をより低温から促進することが報告されている^{1),2)}。また、HfO₂ は炭素の耐酸化性を向上させることも知られている^{3),4)}。そこで本章では、HfO₂ を低温焼結のための焼結助剤として添加して緻密な高導電率 CNT 分散 Si₃N₄ セラミックスを作製することを目的とした。作製した HfO₂ 添加系 CNT 分散 Si₃N₄ セラミックスの機械的・電気的特性に及ぼす焼結助剤の影響について、微構造観察、構成相の同定、四端子法による導電率、三点曲げ試験による曲げ強度の測定を行い、これまでに報告されている TiO₂ 添加系 CNT 分散 Si₃N₄ セラミックス⁵⁾の各種特性との比較から検討した。

2.2 実験方法

Fig. 2-1 に本実験のフローチャートを示す。詳細は以下の通りである。

2.2.1 原料粉体および組成

本章では原料粉体としてイミド分解法で合成された Si₃N₄(宇部興産(株)製, SN-E 10, 純度>98 %, 平均粒径: 0.6 μm)を用いた。焼結助剤として Y₂O₃(信越化学工業(株)製, RU-P, 純度>99.9 %, 平均粒径: 1.1 μm), Al₂O₃(住友化学工業(株)製, AKP-30, 純度>99.99 %, 平均粒径: 0.38 μm), AlN(株トクヤマ製, F グレード, 純度>98 %, 平均粒径: 1.29 μm), HfO₂(高純度化学研究所(株)製, 純度>98 %, 平均粒径: 0.18 μm), TiO₂(堺化学工業製, R-11-P, 純度 95 %, 平均粒径: 0.18 μm)を用いた。CNT は径 60nm, 長さ 6 μm, アスペクト比 100 の MWCNT(昭和電工(株)製, VGCFs)を用いた。Fig. 2-2 に原料粉体それぞれの SEM 写真を示す。いずれも微細かつ高純

度な粉体であることがわかった。

2.2.2 原料粉体の調整

まず、分散剤としてセルナ E503(中京油脂(株)製, ポリカルボン酸系)を CNT 量に対して 3 wt% 添加し, CNT 1g に対して 63.3ml のエタノールを分散媒としてスラリーを調製した。CNT の添加量は後述する Si_3N_4 , Y_2O_3 , Al_2O_3 の総量に対して 0~1wt% とした。このスラリーに対して超音波ホモジナイザー(Sonics & Materials, Inc.製, VCX600)にて出力 40 %, 1 秒照射, 1 秒休止のパターンにて 20 分間処理を行った。

CNT 以外の原料粉体である Si_3N_4 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlN , HfO_2 , TiO_2 を重量比は 92 : 5 : 3 : 5 : 5 : 0(以下 5H0T), 92 : 5 : 3 : 5 : 1.5 : 3.5(以下 1.5H3.5T), 92 : 5 : 3 : 5 : 0 : 5(以下 0H5T)とした。これらの組成となるように秤量した原料粉体を前述の CNT スラリーに添加した。ただし, エタノールの量は粉体 100g に対して 155.7 ml とした。これを $\phi 5$ mm の SiAlON ボール 1400 個とともに Si_3N_4 ポット(内容積: 400 ml)に投入した。さらに分散剤としてセルナ E503 を粉体量に対して 2 wt% 添加して湿式混合した。ボールミルの条件は, 回転速度 110 rpm, 48 h とした。湿式混合後のスラリーとボールを分離するために, まずポットの蓋を外した後に口の部分の不純物をふき取り, #30(呼び寸法: 500 μm)の篩に通し, 大型磁製皿にスラリーを採取した。得られたスラリーをマントルヒーター(100~150 $^{\circ}\text{C}$)を用いて蒸発皿中で攪拌しながら十分にエタノールを蒸発させた後, 目開き 500 μm および 300 μm のナイロン製篩を用いて強制通篩して造粒した。次に磁製皿にバインダーとしてパラフィン(純正化学(株)製, 融点: 46~48 $^{\circ}\text{C}$)を混合粉体の総量に対して 4 wt% 秤量し, これを十分に融解してから滑剤として 2wt% の DOP(フタル酸ビス(2-エチルヘキシル), 和光純薬工業(株)製, 純度: 97.0 %)と, 粉体 100g に対して 40 ml のシクロヘキサン(和光純薬工業(株)製, 純度: 99.5 %)を溶媒として共に加えて, 良く攪拌した。この中に得られた混合粉体を投入し, 均等に溶液が染み渡るように薬匙で攪拌しながらマントルヒーターで加熱してシクロヘキサンを蒸発させた。十分に乾燥した後, 目開き 250 μm のナイロン製篩を用いて通篩して造粒した。

2.2.3 成形

$\phi 15 \text{ mm}$ もしくは $35 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ の内張りが超合金のステンレス製金型にて成形後の試料厚さが 7 mm になるように造粒粉体を秤量し、一軸成形機(株マルトー製, MP-500H)を用いて 50 MPa の圧力で 15 秒間加圧して一軸成形した。得られた成形体の角を面取りした後、ビニール製の袋に真空封入した。これを冷間静水圧加圧装置(エヌピーエーシステム(株)製, CPA-50)を用いて 200 MPa の圧力で 60 秒間加圧して CIP 成形した。

2.2.4 脱脂

成形体に含まれる有機物を除去するために脱脂を行った。2.2.3 で得られた成形体をステンレス製ボートに並べて、管状電気炉内に挿入した。このときの昇温プログラムを Fig. 2-3 に示す。このプログラムに従って昇温し、 40 l/min の空気気流中、 250°C 、 3 h で保持した後、さらに 500°C 、 3 h 保持することにより脱脂した。得られた成形体の直径と厚さをマイクロメータ(株ミットヨ製, 外側マイクロメータ)で測定し、成形体重量を上皿電子分析天秤(株島津製作所製, AEG-120)で秤量し、次式により成形体密度を算出した。

$$D_g = \frac{W}{\pi r^2 t} \quad (2-1)$$

ここで r は成形体半径、 t は成形体厚さ、 W は成形体重量、 D_g は成形体密度である。

2.2.5 焼成

焼結体の作製には多目的高温炉(富士電波工業(株)製, ハイマルチ5000)を用いた。カーボン製のるつぼの内側に反応焼結製の多孔質 Si_3N_4 るつぼを、さらにその内側に緻密質 Si_3N_4 るつぼを設置した。緻密質 Si_3N_4 るつぼ内の Si_3N_4 板の上に脱脂体を置いてガス圧焼結(以下 GPS)を行った。GPS は最高温度 $1600 \sim 1750^\circ\text{C}$ 、保持時間 2 時間、 0.9 MPa N_2 中の条件で行った。焼成時の昇温プロファイルを 1700°C 、 2 時間保持を例に Fig. 2-4 に示す。 1200°C までは真空下で約 20°C/min の昇温速度で昇温し、 1200°C で 4 l/min の流量で N_2 を導入し始め、最高温度まで

10°C/min で昇温した。所定の保持時間後は室温まで自然放冷した。ガス圧焼結後、1700°C、100MPa、 N_2 雰囲気下で 1 時間保持の条件で熱間等方加圧(以下 HIP)処理した。

2.2.6 研削・鏡面研磨

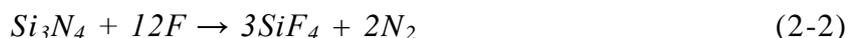
平面研削盤(株)ワシノエンジニアリング製, SG-45F II H)を用いて、焼結後の試料に研削加工を施した。ペレット状の試験片を鉄板にワックスで接着し、試料両面を 140 番および 400 番のダイヤモンド砥石を用いて研削した。板状試験片については、加工後厚さ 3 mm になるように試料両面を均等に研削した。研削後、鉄板の上に Al_2O_3 板をワックスで固定し、さらにその上に研削した試料を同様に固定した。その後、その試料を同様に固定し、一つ辺りの試験片が幅 4 mm になるようにダイヤモンドカッターで切り出した。

研削後の試料について、セラミックス研磨機(Buehler 製, Ecomet)を用いて鏡面研磨処理を施した。試験片を試料台にワックスで接着、ホルダーに試料台を固定した後、粒径 15 μm ダイヤモンド研磨ディスク(Buehler 製, 15-6215)により回転速度を 120 rpm, 研磨時間を 10~20 min の条件で各試料の面出しを行った。この後、研磨用バフ(Buehler 製, 40-1112)に粒径 9 μm のダイヤモンドサスペンション(Buehler 製, 40-6533)を噴霧間隔を 15 sec, 噴霧時間を 0.2 sec として噴霧しながら回転速度を 120 rpm, 研磨時間を 40~60 min の条件で一次研磨を行い、次に研磨用バフ(Buehler 製, 40-7452)に粒径 6 μm のダイヤモンドサスペンション(Buehler 製, 40-6532)を噴霧間隔を 15 sec, 噴霧時間を 0.2 sec として噴霧しながら回転速度を 120 rpm, 研磨時間を 40~60 min にて二次研磨を行った。最後に研磨用バフ(Buehler 製, 40-8022)に粒径 3 μm のダイヤモンドサスペンション(Buehler 製, 40-6531)を噴霧間隔を 15 sec, 噴霧時間を 0.2 sec として噴霧しながら回転速度は 120 rpm, 研磨時間は 40~60 min の条件で仕上げの研磨を行い鏡面状に加工した。

2.2.7 エッチング処理

SEM による微構造観察を行うために、試料の鏡面研磨面にプラズマエッチング処理を施した。エッチング処理では CF_4 ガスを用いた。 Si_3N_4 粒子と粒界のエッチングレートの違いを利用して、粒界の際立った微

構造を観察することができる。 CF_4 ガスと Si_3N_4 の反応式を次式に示す。



生成する SiF_4 は揮発性であることから、 Si 化合物をエッチングすることができる。プラズマエッチングはプラズマ表面処理装置(神港精機(株)製, Poem)を使用し、条件は 100W, CF_4 ガス 30 ml/min, 処理時間 120sec の条件にてエッチング処理した。

2.2.8 評価

得られた各焼結体に対して相対密度の測定、構成相の同定、微構造観察、導電率、3点曲げ強度、破壊靱性、ビッカース硬さの測定を行った。

(1) 相対密度の測定

アルキメデス法により、焼成後の試料における嵩密度の測定を行った。その際、嵩密度は次式を用いて算出した。

$$D_v = \frac{W_D}{W_w - W_H} \times \rho_w \quad (2-3)$$

ここで D_v は嵩密度、 W_D は乾燥重量、 W_w は含水重量、 W_H は水中重量、 ρ_w は測定時の水温での水の密度である。

(2) 構成相の同定

各焼結体の研削加工した面に対して、X線回折装置(株リガク製, Multi Flex)を用いて構成相の同定を行った。測定条件は、 CuK_α 線、加速電圧を 40 kV, 管電流を 20 mA, 受光スリットを 0.15 mm, 範囲を 2θ で $20^\circ \sim 70^\circ$ とした。構成相の同定のためのデータベースには、粉体回折標準委員会(JCPDS)の Inorganic Phases を使用した。

(3) 微構造観察

得られた焼結体を鏡面研磨した後、イオンスパッタリング装置(日本電子(株)製, JFC-1100)を用いて金蒸着を施した。そのときの条件は電圧 1.2

kV, 電流 20 mA, 保持時間 160 sec で金が 30 nm 着く程度で処理した. 走査型顕微鏡(日本電子(株)製, JSM-6390LV)を用いて作製したサンプルを観察した. SEM 観察と同時にエネルギー分散型 X 線分析装置(Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDS(日本電子(株)製, JED-2300))を用いて元素分析も行った.

(4) 導電率の測定

3 × 4 × 35 mm 試験片に銀ペーストを塗布し, Fig. 2-5 のように端子を作製した. これをデジタルマルチメーター(株)東陽テクニカ製, MODEL2001 および Hewlett Packard 製, 34401A)と直流安定化電源装置(菊水電子工業(株)製, PMC160-0.4A)を接続した. 直流四端子法では, 電極と試料間の接触抵抗を無視できる. 導電率は次式で算出した.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{a}{b} \quad (2-4)$$

ここで σ は導電率, V は端子間の電圧, I は試料に流れた電流, a は電圧測定のための端子間距離, b は試料断面積である.

(5) 曲げ強度の測定

各試料の曲げ強度を万能試験機(島津製作所(株)製, オートグラフ AG-X)を用いて 3 点曲げ試験により室温で測定を行った. 測定は各組成に対して 5 本以上行い, 平均値を求めた. 3 点曲げ試験は, 試験片の寸法を 3 × 4 × 35 mm, 支点間のスパンを 30 mm, クロスヘッドスピードを 0.5 mm/min とし, 鏡面研磨が施されている面を引っ張り面とした. 得られた破壊荷重 P_f から次式により曲げ強度 σ_f を算出した.

$$\sigma_f = \frac{3P_f L}{2bh^2} \quad (2-5)$$

ここで, P_f は破壊荷重(N), b は試験片の幅(mm), h は試験片の厚さ (mm), L は下部スパン長さ(mm)である. また, 3 点曲げ試験を行った後, 各試料について SEM を用いて破面組織の観察を行った.

(6) ビッカース硬さ及び破壊靱性 K_{IC} の測定

各試料試験片の研磨面にビッカース硬度計(株明石製作所製, AVK-A)のダイヤモンド圧子を圧入し, 圧痕の対角線とクラックの長さを光学顕微鏡で測定することにより得られたデータから JIS R1607 に準じて IF(Indentation Fracture)法により室温で焼結体の破壊靱性 K_{IC} の算出を行った. 測定は各試料に対して 5 点以上行い, 平均値を求めた. ビッカース圧子圧入荷重は 196 N, 圧入時間は 10 sec とした. 計算には次式に示される Niihara の式⁶⁾を用いた. なお, ヤング率は 294.2 GPa とした.

$$\left(K_{IC} \phi / Ha^{1/2} \right) (H/E\phi)^{2/5} = 0.129(c/a)^{-3/2} \quad (2-6)$$

ここで, ϕ は定数で 0.082, E はヤング率(Pa), H はビッカース硬度(Pa), a は圧痕の対角線の半分(m), c はき裂長さの平均(m)である. ただし, ビッカース硬度 H は次式で表される. P は押込荷重(N)である.

$$H = 1.854 \left(\frac{P}{(2a)^2} \right) \quad (2-7)$$

2.3 実験結果と考察

2.3.1 相対密度

Fig. 2-6~Fig. 2-8 に得られた焼結体の各組成における相対密度と GPS 焼成温度および CNT 添加量の関係を示す. GPS 後の試料はいずれの組成, 焼成条件においても相対密度 90%以上の緻密な焼結体であることが確認された. HIP 処理後にはいずれの試料の相対密度も GPS 後と比較して向上した. GPS 焼成温度の上昇に伴い, 相対密度はおおむね向上した. しかし, いずれの組成においても CNT の添加により, 1750°C 焼成の焼結体は 1700°C 焼成のものとは比べて相対密度が低下する傾向を示した. また, CNT 添加量の増加に伴っても, 相対密度が低下した. CNT が母材である Si_3N_4 の粒界移動を抑制しているため, 緻密化が阻害されたことと, 高温での CNT と Si_3N_4 との反応により CNT が消失したためと考えられる.

2.3.2 構成相

Fig. 2-9～Fig. 2-12 に得られた焼結体の GPS 後と HIP 後の XRD プロファイルを示す。GPS 後の試料において、5H0T 系ではいずれの焼成温度においても $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $c\text{-HfO}_2$ のピークが確認された。1.5H3.5T 系ではいずれの焼成温度においても $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $c\text{-HfO}_2$ 、TiN のピークが確認され、 1650°C 以下において $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ だけでなく $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ のピークも確認された。また、HIP 後の試料において、5H0T 系ではいずれの焼成温度においても $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $c\text{-HfO}_2$ のピークが確認された。1.5H3.5T 系ではいずれの焼成温度においても $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $c\text{-HfO}_2$ 、TiN のピークが確認された。Fig. 2-13 に 5H0T 系および 1.5H3.5T 系の各焼成温度における GPS 後試料の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含有率を示す。焼成温度の低下および CNT の添加量の増加に伴い、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含有率が下がっていることが確認された。この傾向は組成によらず見られたことから、CNT が Si_3N_4 の $\alpha\text{-}\beta$ 相転移を抑制したものと考えられる。

2.3.3 微構造

Fig. 2-16 に得られた焼結体の破面の SEM 写真を示す。CNT の添加により見られる白いチューブ状の粒子が CNT であると考えられる。高温焼成後も多数残存していることが確認できた。破面に観察される CNT は CNT 添加量の増加とともに増加した。また、5H0T 系の CNT-1.0 wt% 試料 (Fig. 2-16(c)) の方が 1.5H3.5T 系の CNT-1.0 wt% 試料 (Fig. 2-16(d)) よりも多くの CNT が観察された。さらに、CNT 添加量の増加に伴い、粗大な柱状粒子が減少していることも確認された。

Fig. 2-17 に各 GPS 焼成温度における 5H0T 系の CNT-1.0 wt% 試料の破面の SEM 写真を示す。相対密度が低く、いくらかの気孔が見られた 1600 、 1650°C で焼成した試料も含めて、いずれの試料においても焼成温度によらずに多数の CNT が確認された。

Fig. 2-18 に各 GPS 焼成温度における 5H0T 系 CNT-1.0 wt% 試料のプラズマエッチング面の SEM 写真を示す。いずれの焼成温度においても微細で均一な微構造を示しており、GPS 焼成温度による微構造への影響は確認されなかった。また、EDS 分析より白い粒子は $c\text{-HfO}_2$ であった。 1600°C 焼成および 1750°C 焼成試料を比較すると、焼成温度の上昇に伴い、 $c\text{-HfO}_2$ が粒成長していることが確認された。(Fig. 2-19)

Fig. 2-20 に各 CNT 添加量における 1.5H3.5T 系 1750°C 焼成試料のプラズマエッチング面の SEM 写真を示す。CNT 添加量の増加とともに、CNT の消失に伴い生成した気孔が観察された。また、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 柱状粒子の形状と寸法は CNT 添加量に依存して変化することが確認された。これらを定量的に考察するため、 1750°C 焼成した焼結体の SEM 写真に画像処理を施し、粒度分布をもとめた。

Fig. 2-21 に得られた粒度分布を示す。CNT 無添加の試料は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 柱状粒子が全体によく発達しているのに対して、CNT を 0.5wt% 添加した試料では粒成長が全体に抑制されていた。これに対して CNT を 1.0wt% 添加した場合は、粒度分布はバイモーダルとなり、粗大な $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒子が点在していた。これは CNT 無添加の試料は均一な核生成が起こり、柱状粒子が発達したのに対し、CNT 0.5 wt% 添加の試料では粒界に存在する CNT が粒界の移動度を低下させて粒成長を抑制していたため、粒径の小さな粒子が多く観察されたものと考えられる。一方、CNT 1.0wt% 添加の試料では $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の粒成長は $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ からの核生成と結晶成長を考慮する必要があるが、CNT 添加により両者が抑制された結果、図のような微構造を呈したものと推測される。

2.3.4 破壊靱性 K_{IC} およびビッカース硬さ

Fig. 2-22 に得られた焼結体の破壊靱性を示す。破壊靱性は焼成温度 1600, 1700, 1750°C の試料において CNT 0.5 wt% 添加時に最大の値を示し、それぞれ順に 7.1, 7.8, 7.5 であった。Fig. 2-23 に亀裂の SEM 写真を示す。亀裂の進展を SEM で観察したところ、CNT 0.5 wt% 添加の試料において亀裂の架橋が多く見られたため、この架橋効果により破壊靱性が高くなったものと考えられる。

また、CNT 添加試料の破面観察より、多くの CNT が破面から垂直に飛び出している様子が観察されることから、引き抜け効果も破壊靱性の向上に寄与していると考えられる。一方、CNT 1.0wt% 添加では相対密度が低下するため、引き抜け効果および架橋効果よりも CNT の緻密化阻害による効果が破壊靱性を低下させたと考えられる。

Fig. 2-24 に得られた焼結体のビッカース硬さを示す。ビッカース硬さはいずれの焼成温度においても、CNT 添加量の増加に伴い、若干低下する傾向が見られた。これは 2.3.3 節で示した気孔の増加に伴う相対密度

低下および微構造に依存するものと考えられる。

2.3.5 曲げ強度

Fig. 2-25 に得られた焼結体の曲げ強度を示す。5H0T 系は低い焼成温度ほど、高い曲げ強度を示した。焼成温度 1600°C では、CNT 無添加の焼結体で 1068 MPa 、CNT 添加量 $0.5\text{ wt}\%$ の焼結体でも、 952 MPa の高い曲げ強度を示した。0H5T 系は焼成温度 1600°C では CNT 無添加の焼結体で 1066 MPa 、CNT 添加量 $0.5\text{ wt}\%$ の焼結体で 866 MPa の曲げ強度を示し、5H0T 系の方が高い曲げ強度を示した。同様の傾向は焼成温度 1650 、 1700°C の焼結体の曲げ強度でも見られた。これより、 HfO_2 が低温での緻密化を促進する焼結助剤として有効であり、CNT 分散窒化ケイ素セラミックスの機械的特性を向上させると考えられる。 HfO_2 が炭素材料の耐酸化性を向上させると報告されている³⁾⁴⁾ことを考慮すると、このような特性の向上は HfO_2 が低温焼結を促進したことと、炭素材料と親和性のよい HfO_2 が CNT を高温での反応から保護したことに起因すると考えられる。

1.5H3.5T 系は CNT 無添加では、焼成温度 1700 、 1750°C の焼結体ともに 1000 MPa 以上の高い強度を示した。しかし、CNT 添加量が $0.5\text{ wt}\%$ 増加するにつれて、曲げ強度もおおよそ 100 MPa ずつ低下した。これは CNT が焼成過程において反応や消失を起こし気孔を生成するため、CNT の凝集や CNT 生成時の触媒が破壊源となるためと考えられる。また、0H5T 系が CNT 添加量 $0.5\text{ wt}\%$ 、 $1.0\text{ wt}\%$ とともに 1600°C で 800 MPa 以上の曲げ強度を示しているのに対し、1.5H3.5T 系の試料は 1600°C では CNT 添加量 $1.0\text{ wt}\%$ のものが 602 MPa と低強度であった。焼成温度 1750°C においては、1.5H3.5T 系が CNT 添加量 $0.5\text{ wt}\%$ 、 $1.0\text{ wt}\%$ それぞれ順に 985 MPa 、 814 MPa と 0H5T 系に比べ 100 MPa 程高い曲げ強度を示した。

2.3.6 導電率

Fig. 2-26 に得られた焼結体の導電率を示す。5H0T 系は CNT 添加量 0.5 、 $1.0\text{ wt}\%$ とともに焼成温度 1600°C という低温からそれぞれ順に 10 S/m 、 59 S/m と高い導電率を示した。これに対して 0H5T 系は CNT 添加量 $0.5\text{ wt}\%$ では焼成温度によらず絶縁体であった。CNT 添加量 $1.0\text{ wt}\%$ の焼結体では、焼成温度の上昇とともに導電率の値も増加したが、焼成温度 1700°C

のときに示した最大値も 17 S/m と 5H0T 系の 1/3 程度の値であった。また、1.5H3.5T 系、0H5T 系ともに焼成温度の上昇に伴い、導電率が向上する傾向が見られた。CNT 添加量 1.0 wt% の試料では、1700°C 焼成のときに導電率は最大となり、それぞれ順に 48 S/m, 17 S/m の値を示した。また、0H5T 系では、0.5 wt% の CNT 添加量ではほとんど電気が流れず絶縁体であったのに対し、1.5H3.5T 系では 1600°C で 0.15 S/m, 1700°C で 4.1 S/m の導電率を示した。5H0T 系は 1.5H3.5T 系、0H5T 系よりも、低温から高い導電率を示した。これは HfO_2 添加系が TiO_2 添加系よりも低温から緻密化することにより、CNT が多く残存したためと考えられる。1750°C で焼成した試料の導電率の値が、1700°C で焼成した試料のものよりも低いのは、Fig. 2-7~Fig. 2-9 に示したように相対密度が CNT の消失により下がることに起因するものであると考えられる。

次に CNT を 0.1 wt% ずつ添加し、1750°C で焼成した 1.5H3.5T 系の導電率を Fig. 2-27 に示した。導電率は CNT 添加量の増加にともない向上した。また HfO_2 添加系の試料の方が従来の TiO_2 添加系のものよりも高い導電率を示した。このことから、 HfO_2 を含む液相は低温から緻密化することによって、高温での CNT の反応や消失を抑制する役割を示すことが明らかとなった。また、 HfO_2 添加系での導電率発現のための CNT 添加量の閾値はおよそ 0.3 wt%(0.5 vol%)であった。

導電率と曲げ強度の相関を Fig. 2-28 に、1600°C 焼成における各組成ごとの相対密度、曲げ強度、導電率を Table 2-1 にまとめた。これより、本研究で比較した中で 5H0T 系が導電率と曲げ強度の両立に最も近いことが確認された。

2.4 結言

本章では低温焼結助剤として HfO_2 を添加した CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスを作製し、その電氣的・機械的特性の評価を行った。その結果、従来の TiO_2 添加系と比較して、本章で用いた HfO_2 添加系では高い強度と導電率の試料が得られた。また、より低温での焼成による CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスの作製も試みたところ、1600°C での焼成により緻密で高い導電性を有する CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスを作製できることを見出した。

参考文献

- 1) H. Li, K. Komeya, J. Tatami, T. Meguro, Y. Chiba and M. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 109 [4], 342-346 (2001).
- 2) D. Horikawa, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya and T. Meguro, *Key Eng. Mater.*, 403, 35-38 (2009).
- 3) S. Shimada and T. Sato, *Carbon*, 40 2469-2475 (2002).
- 4) S. Shimada and T. Aketo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [4] 845-849 (2005).
- 5) J. Tatami, M. Toyama, K. Noguchi, K. Komeya, T. Meguro and M. Komatsu, *Key Eng. Mater.*, 247, 83-86 (2003).
- 6) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.*, 13-16 (1982).

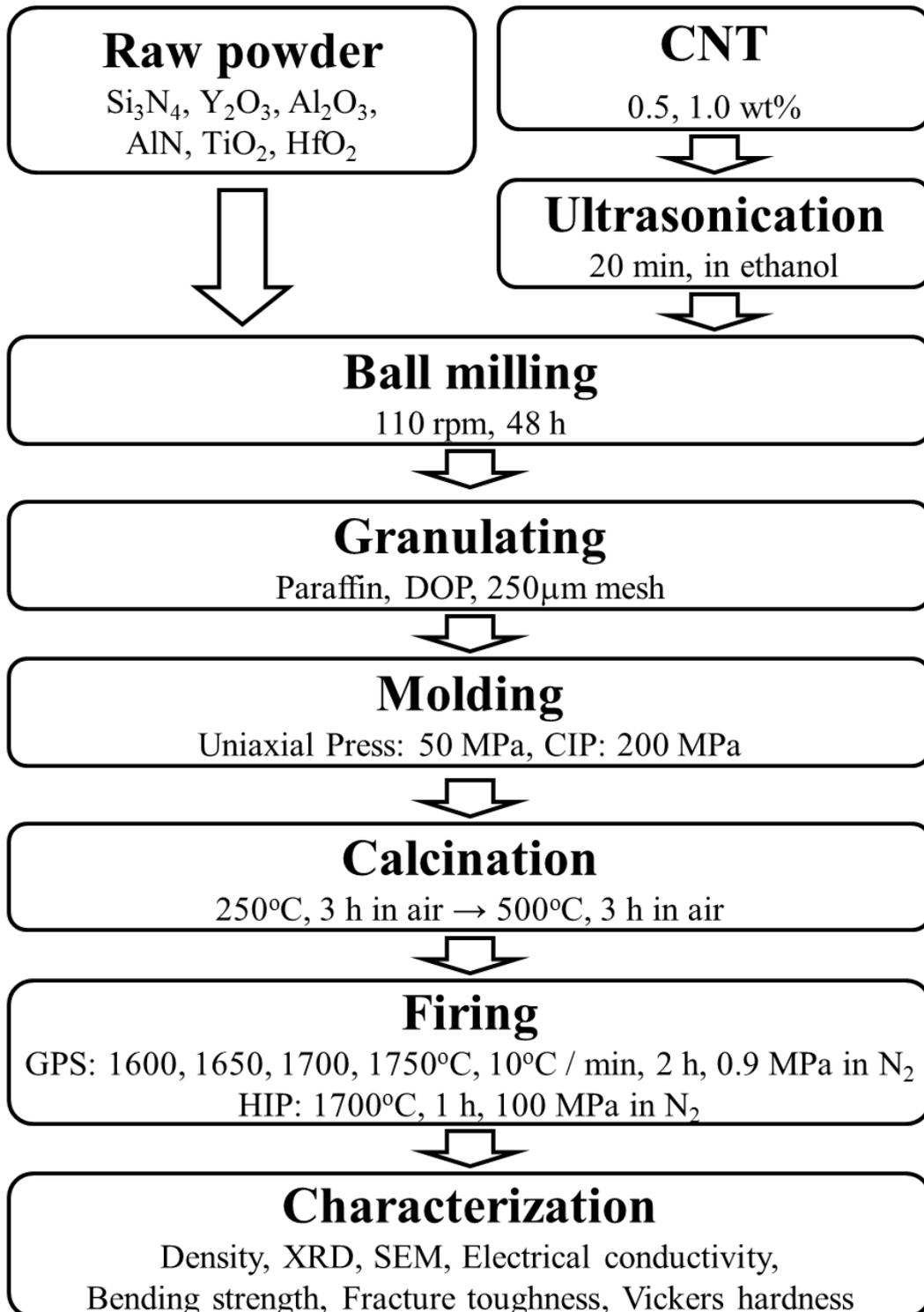


Fig. 2-1 Flow chart of experimental procedure.

第 2 章

低温焼結助剤として HfO_2 を用いた CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスの高導電率化

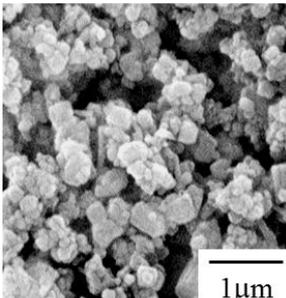
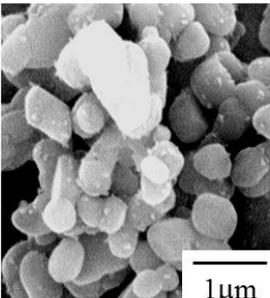
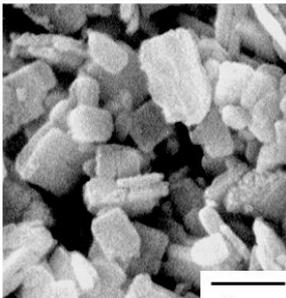
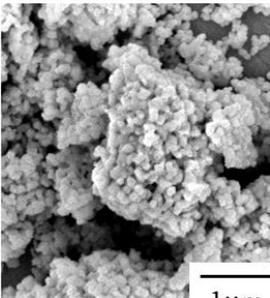
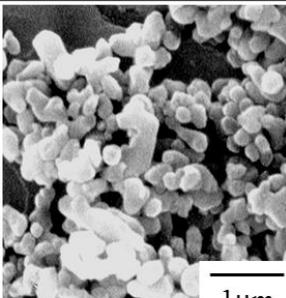
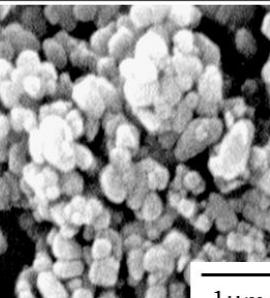
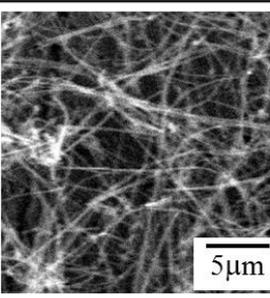
<p>Si_3N_4 Ube Co. Ltd., Japan SN-E10 Purity: >98 % Average particle size: 0.6 μm</p>		<p>AlN Tokuyama Co., Japan F grade Purity: >98 % Average particle size: 1.29 μm</p>	
<p>Y_2O_3 Shinetsu Chemical Co., Japan RU-P Purity: >99.9 % Average particle size: 1.1 μm</p>		<p>HfO_2 Koujundo Chemical Lab. Co., Japan Purity: >98 % Average particle size: 0.2 μm</p>	
<p>Al_2O_3 Sumitomo Chemical Co., Japan AKP-30 Purity: >99.9 % Average particle size: 0.38 μm</p>		<p>TiO_2 Sakai Chemical Co., Japan R-11-P Purity: >95 % Average particle size: 0.18 μm</p>	
		<p>CNT Ube Co. Ltd., Japan VGCFs Length: 6 μm Diameter: 60 nm</p>	

Fig. 2-2 Characteristics and SEM images of the raw powders.

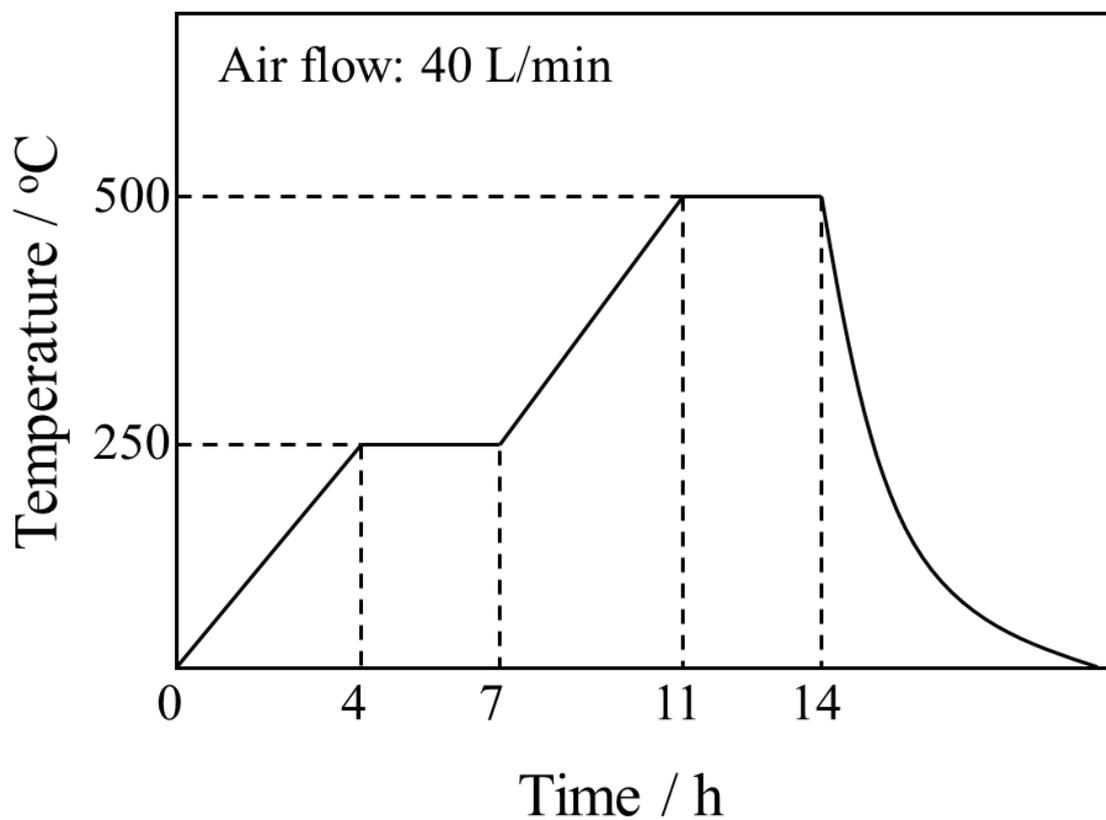


Fig. 2-3 Firing profile for calcination of the samples.

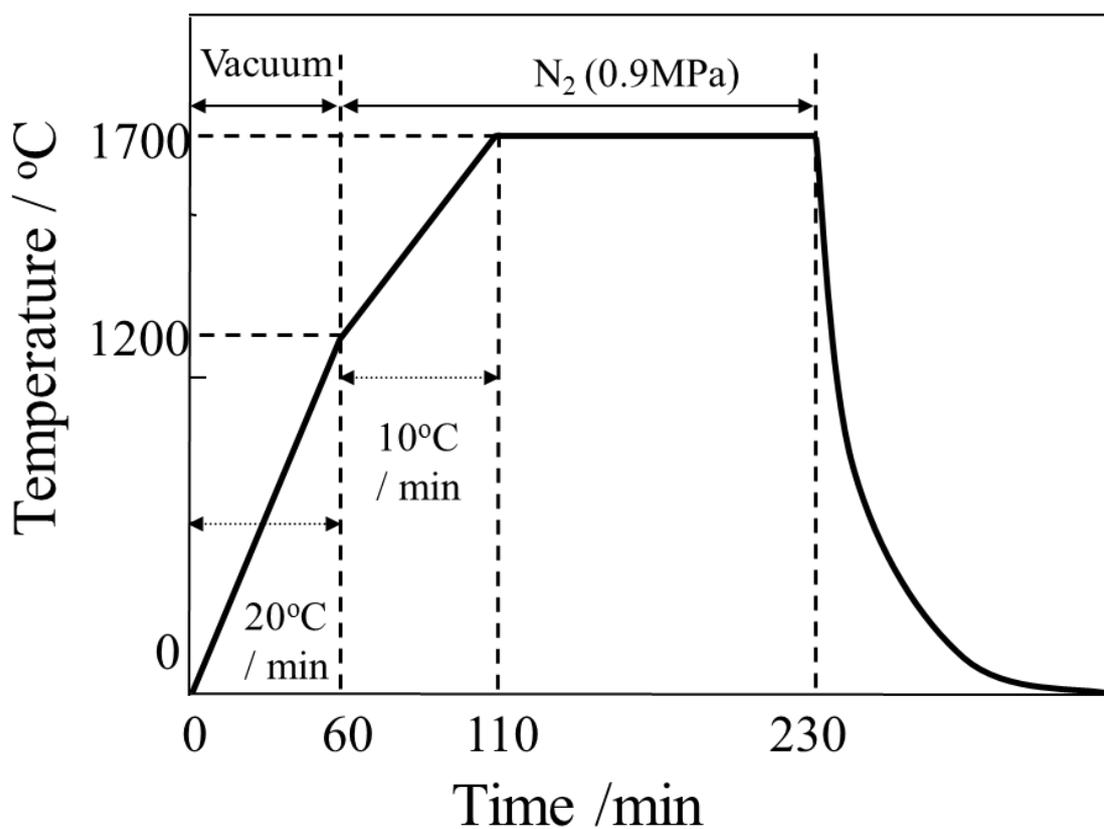


Fig. 2-4 Firing profile for gas pressure sintering of the samples.

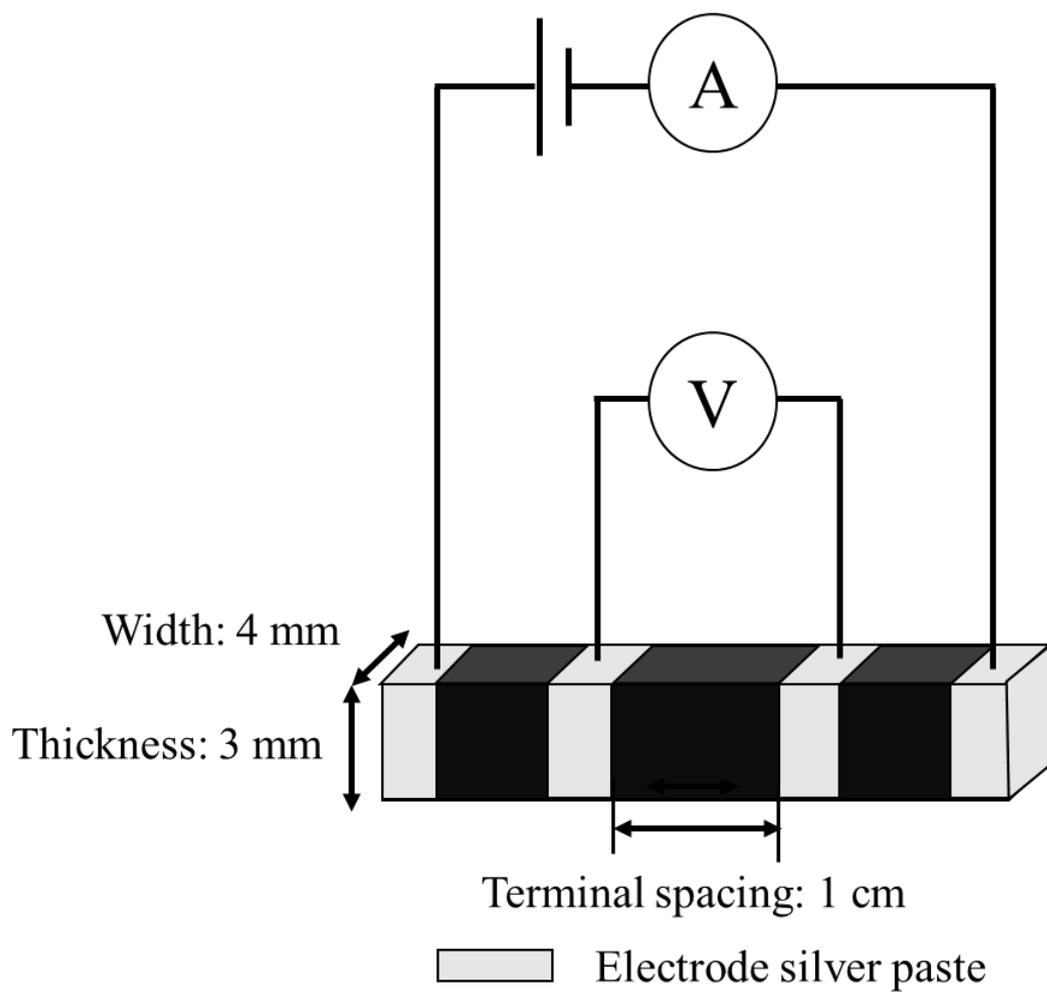


Fig. 2-5 Schematic illustration of 4-terminal method to measure electrical conductivity.

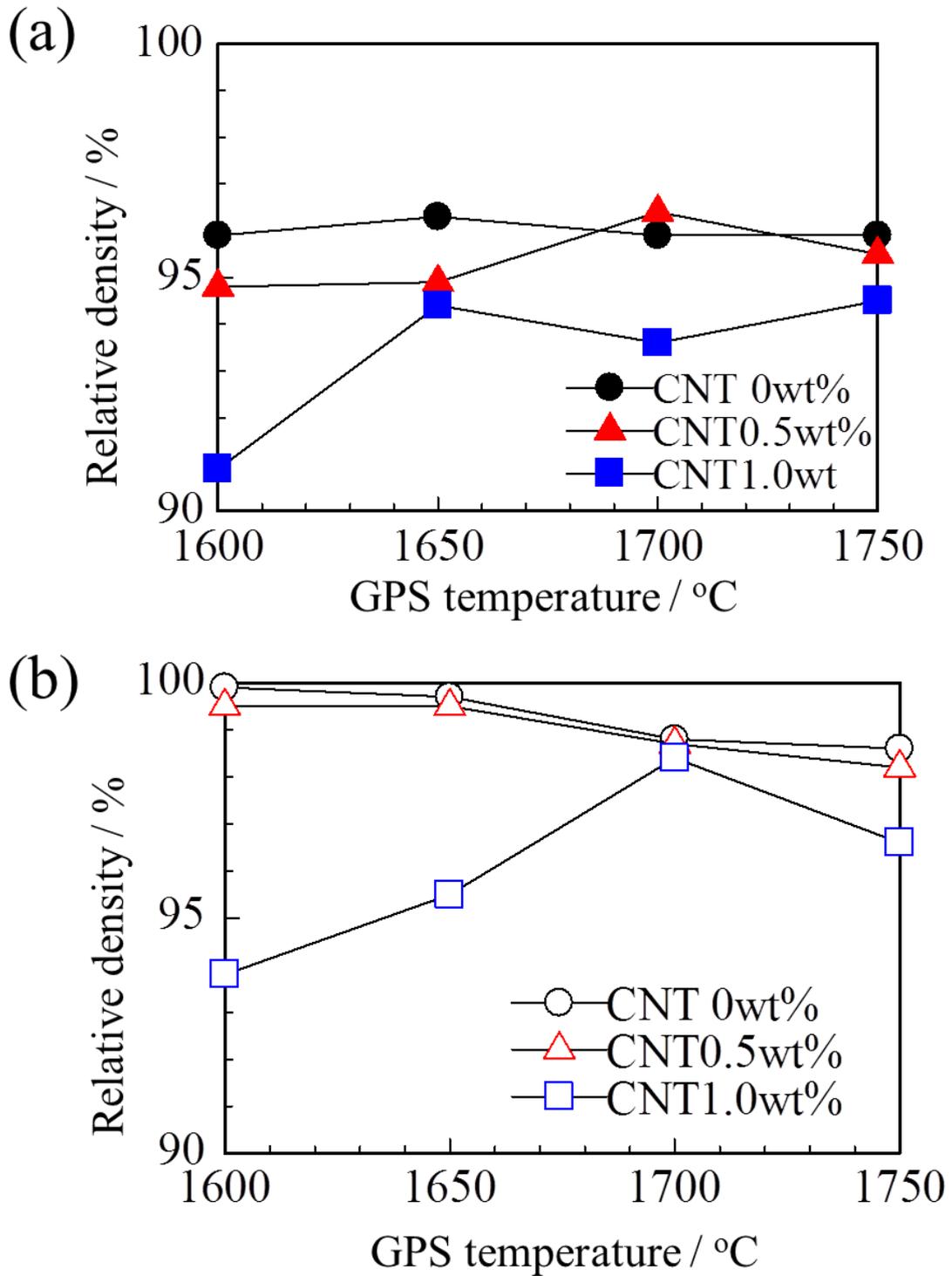


Fig. 2-6 Relative densities of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics (sample 5H0T) after (a)GPS and (b)HIP.

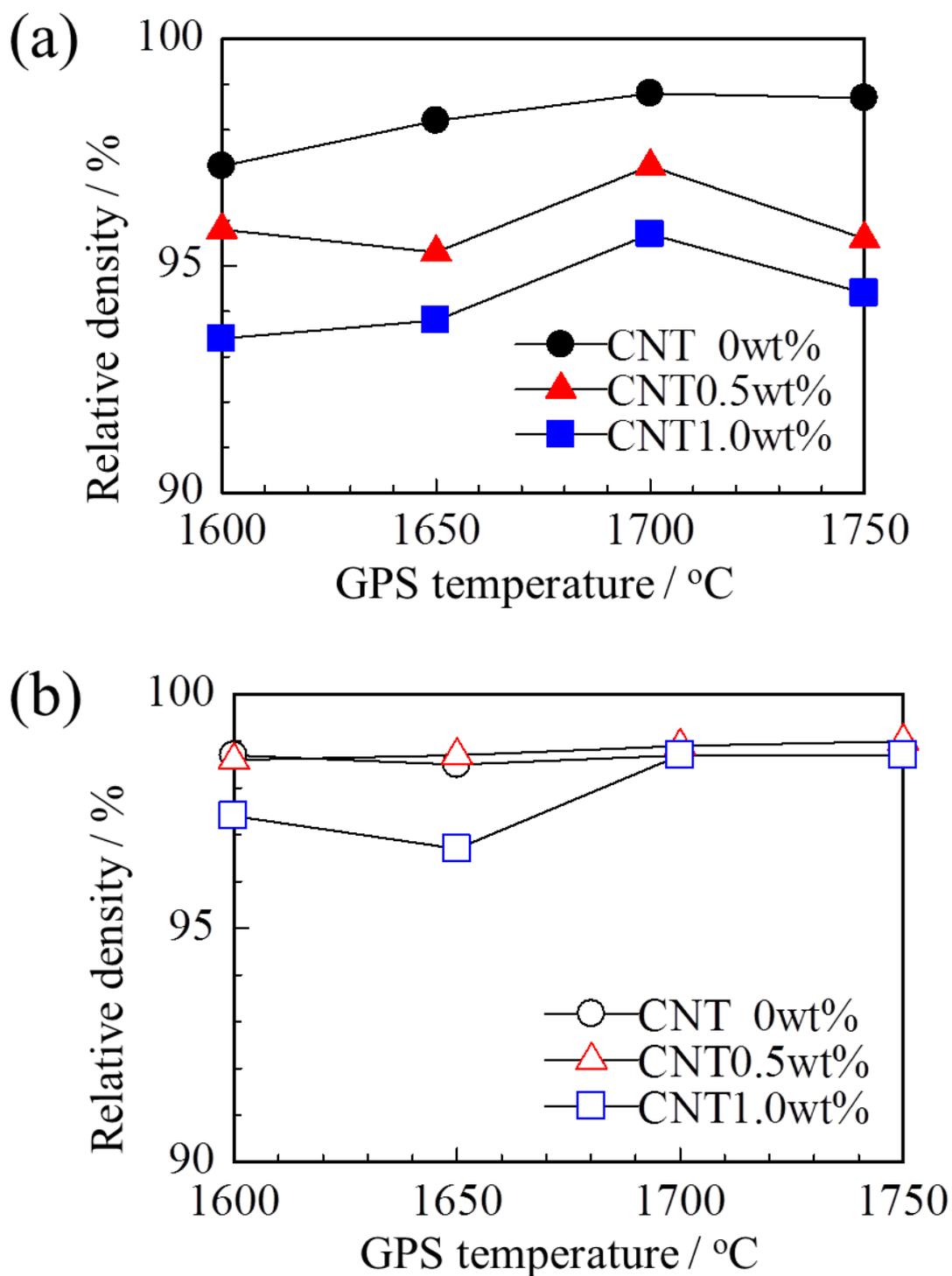


Fig. 2-7 Relative densities of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics (sample1.5H3.5T) after (a)GPS and (b)HIP.

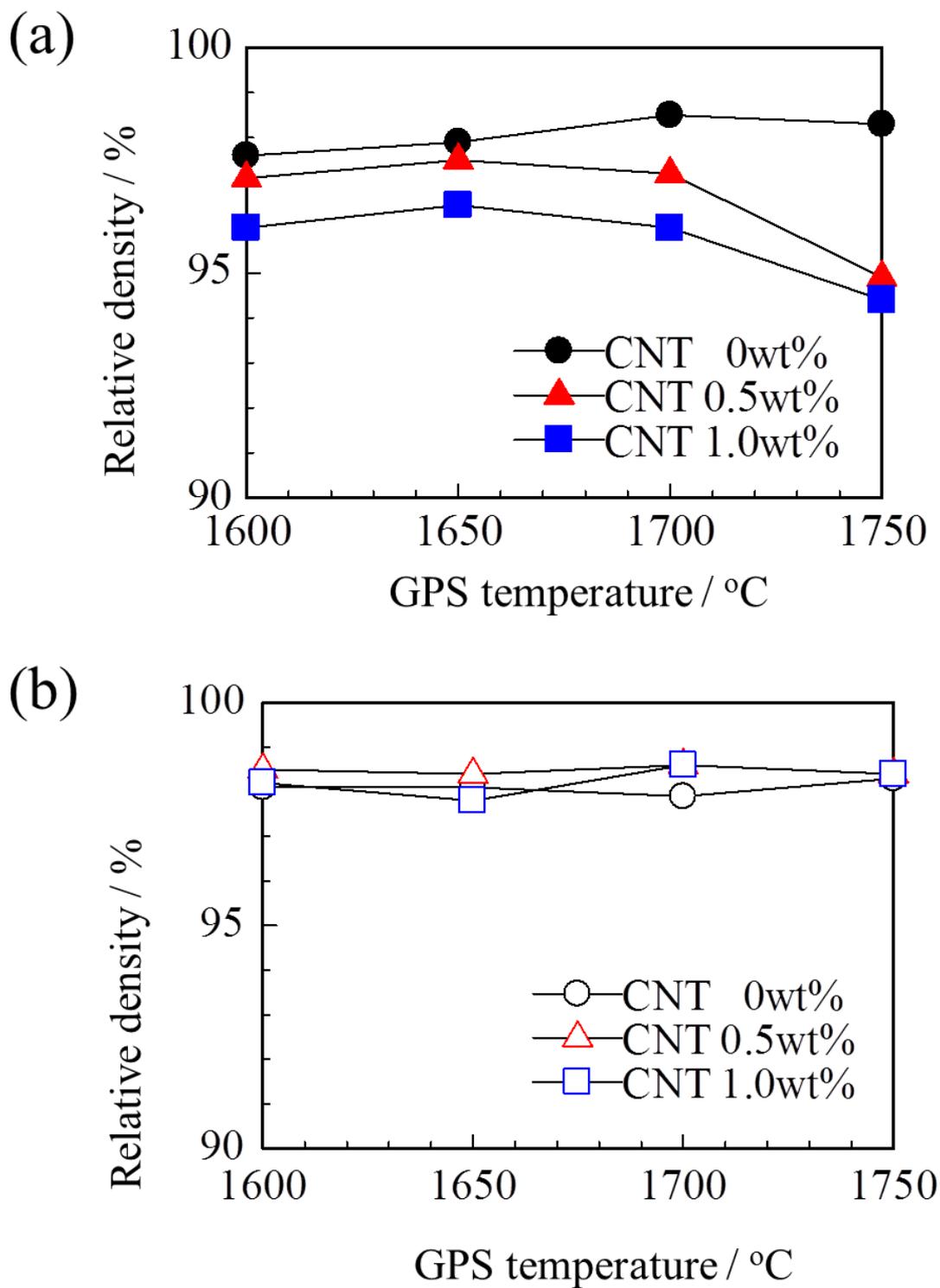


Fig. 2-8 Relative densities of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics (sample 0H5T) after (a)GPS and (b)HIP.

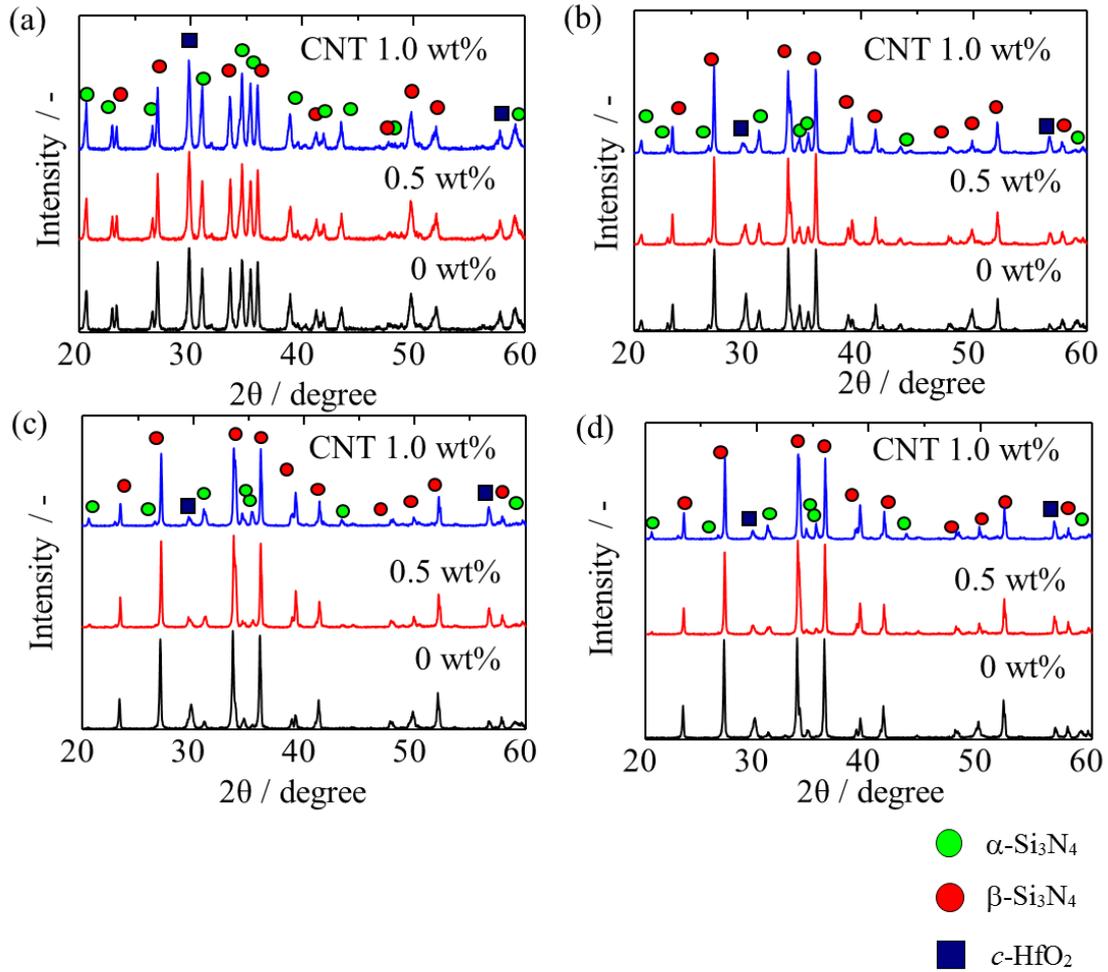


Fig. 2-9 XRD profiles of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics fired at (a)1600°C, (b)1650°C, (c)1700°C and (d)1750°C after GPS (sample 5H0T).

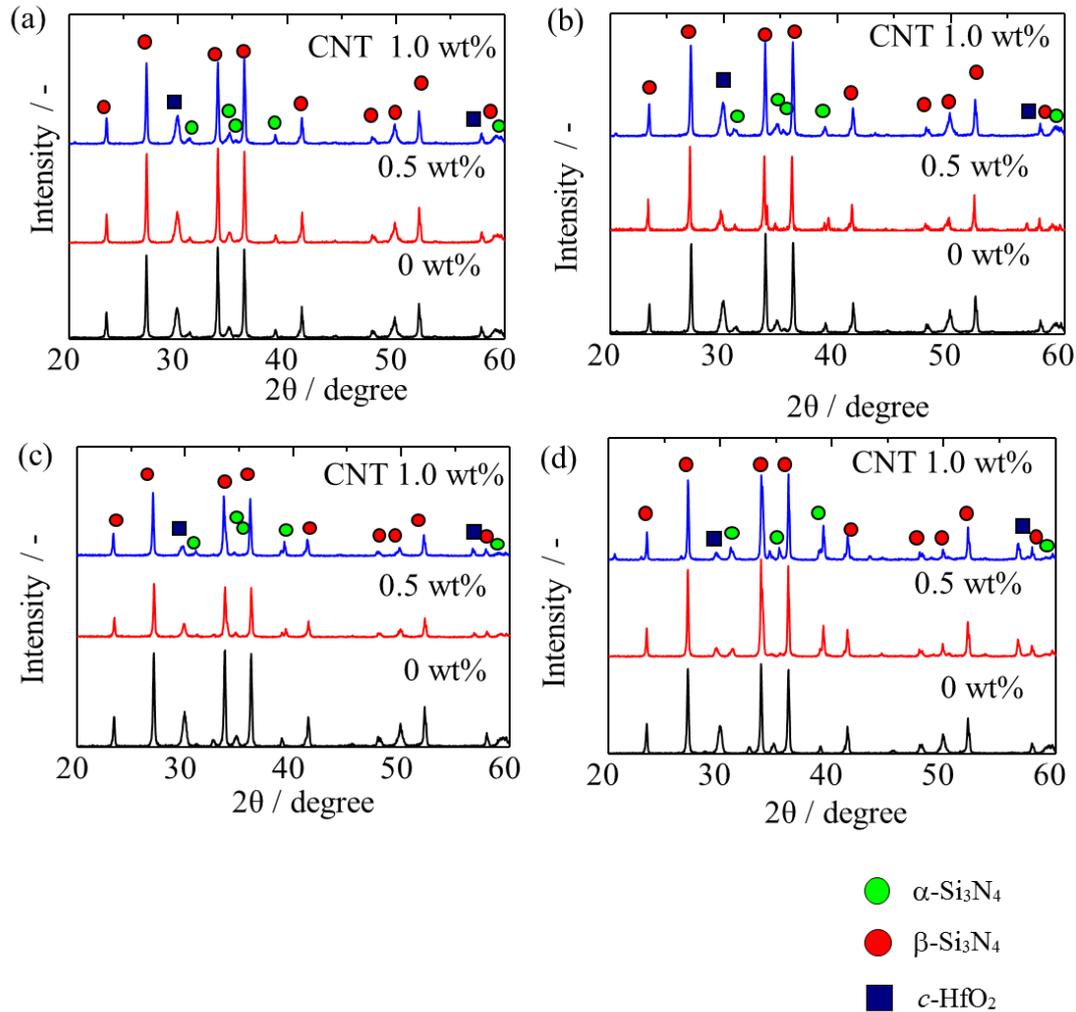


Fig. 2-10 XRD profiles of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics fired at (a)1600°C, (b)1650°C, (c)1700°C and (d)1750°C after HIP (sample 5H0T).

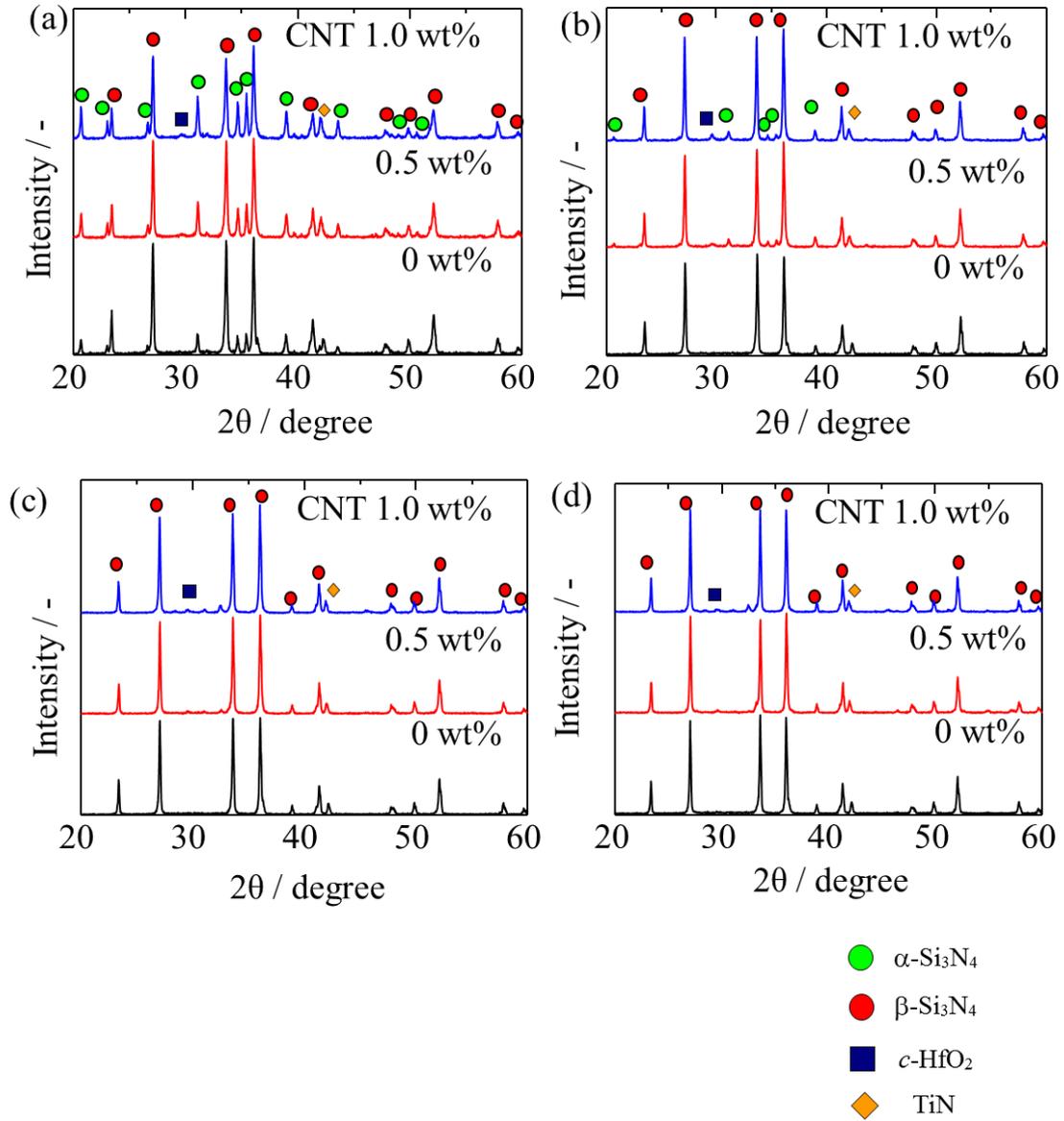


Fig. 2-11 XRD profiles of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics fired at (a)1600°C, (b)1650°C, (c)1700°C and (d)1750°C after GPS (sample 1.5H3.5T).

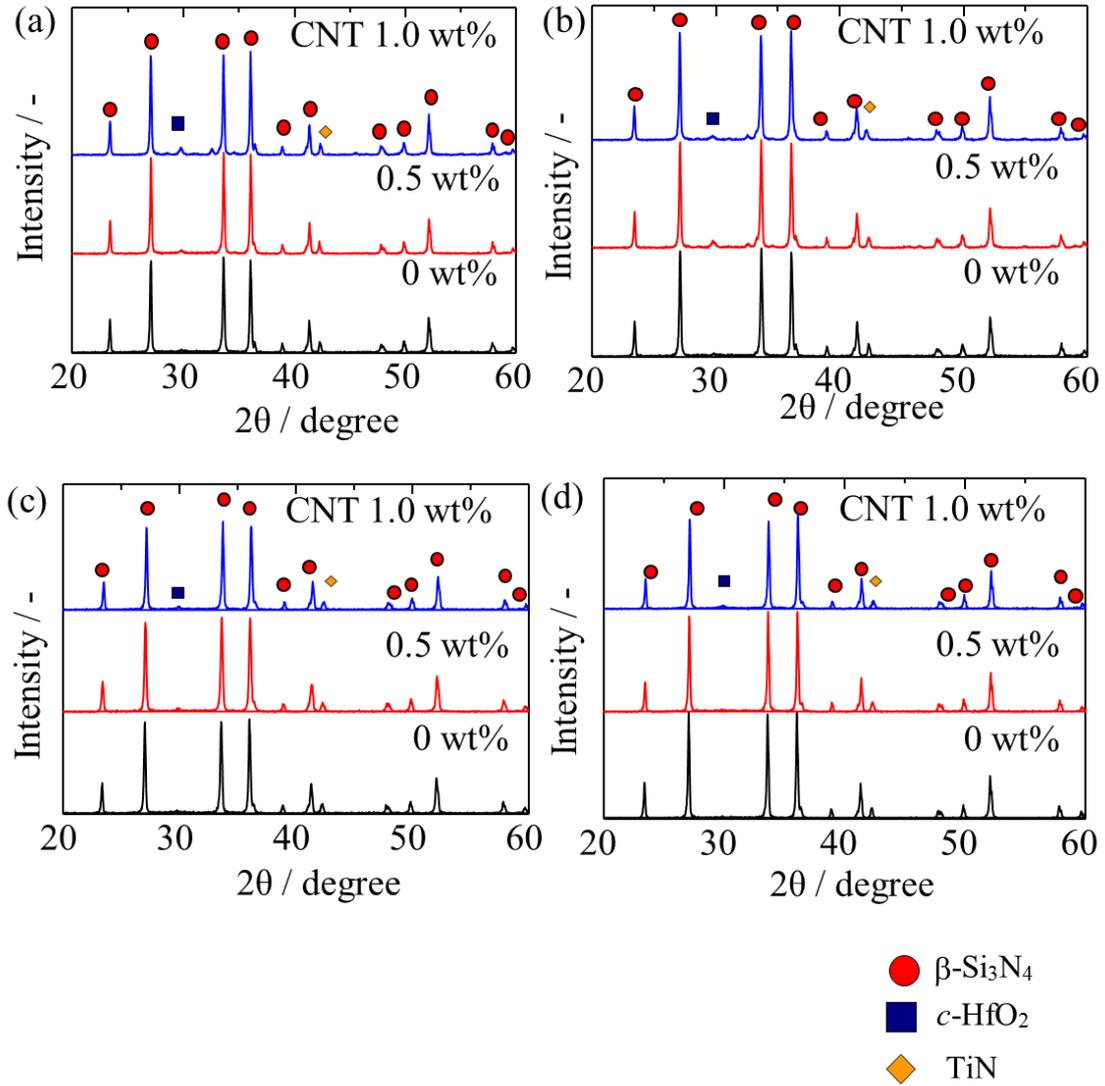


Fig. 2-12 XRD profiles of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics fired at (a)1600°C, (b)1650°C, (c)1700°C and (d)1750°C after HIP (sample 1.5H3.5T).

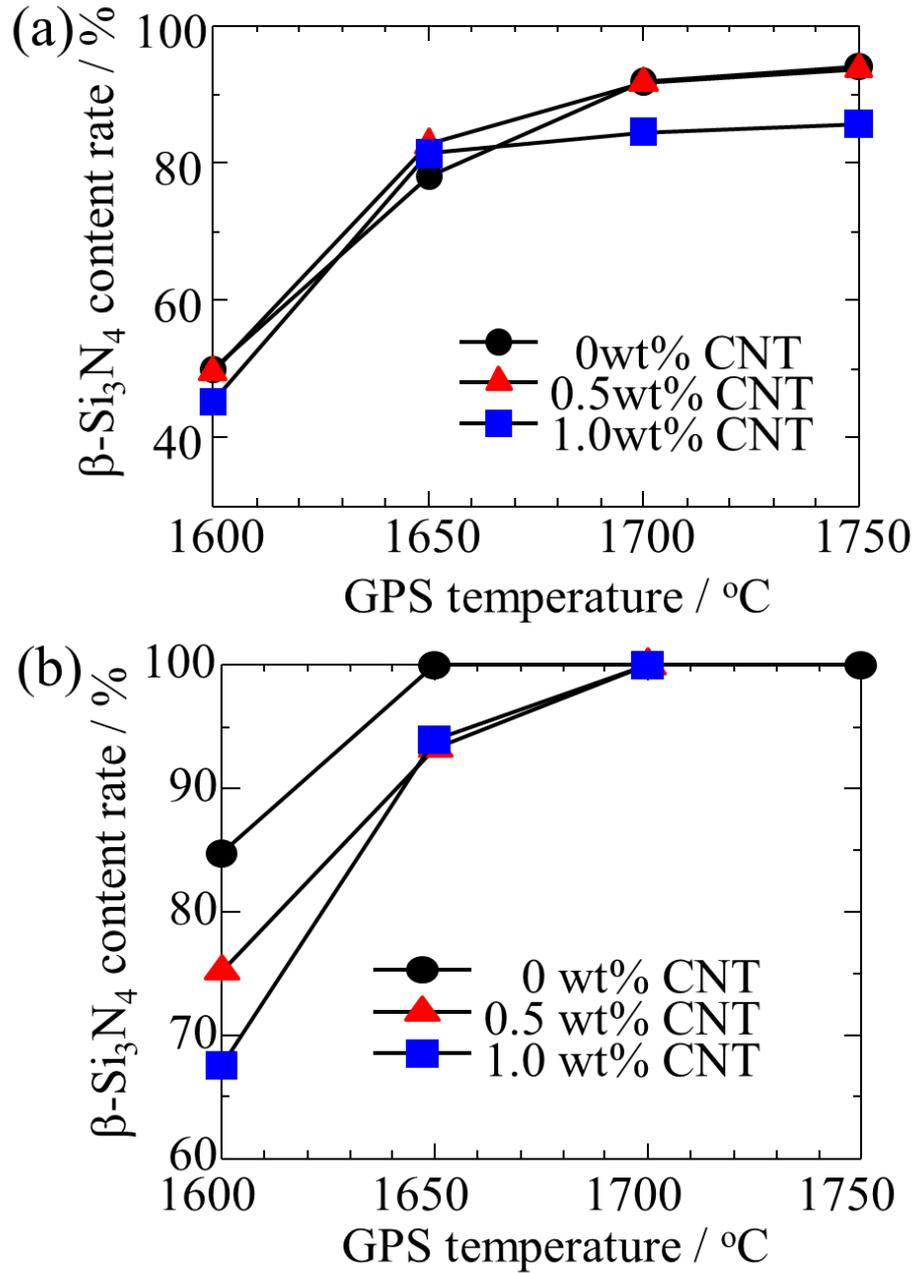


Fig. 2-13 Relationship between $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ content and GPS temperature of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics after GPS (a)5H0T and (b)1.5H3.5T.

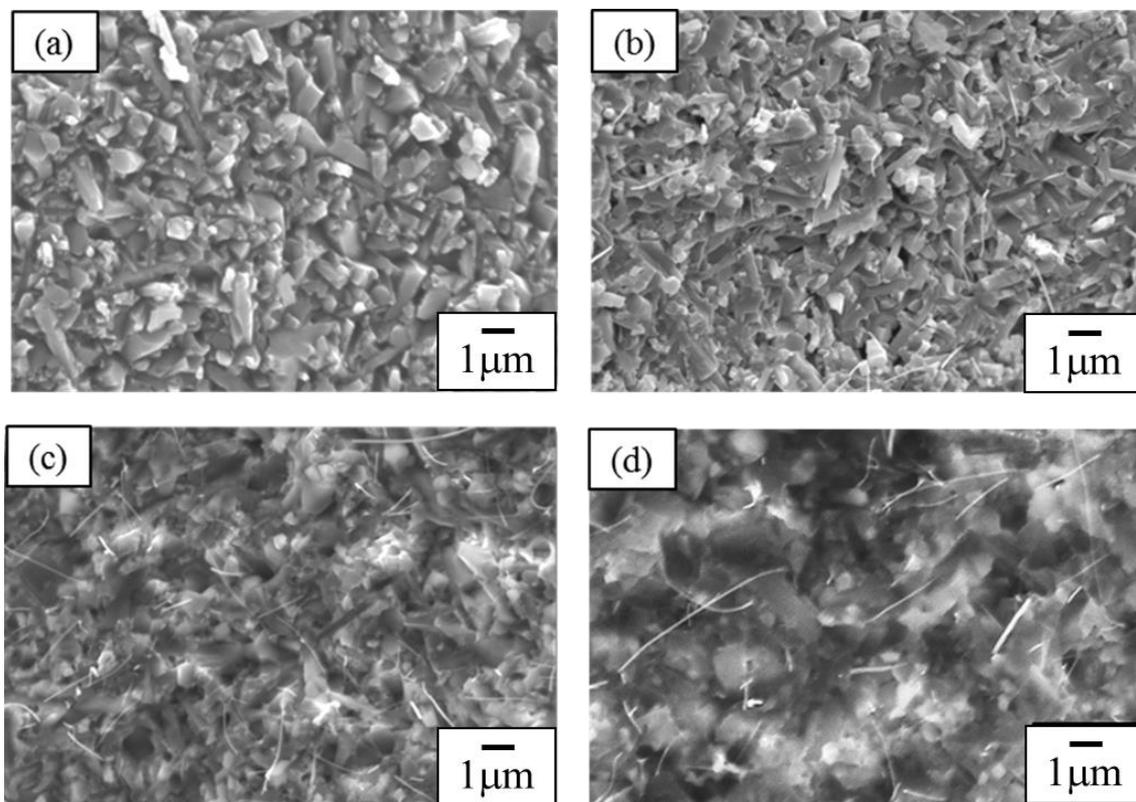


Fig. 2-14 SEM images of fracture surface of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics fired at 1750°C with (a)0, (b)0.5, (c)1.0wt% CNTs (sample 5H0T) and (d)1.0 wt% CNTs (sample 1.5H3.5T).

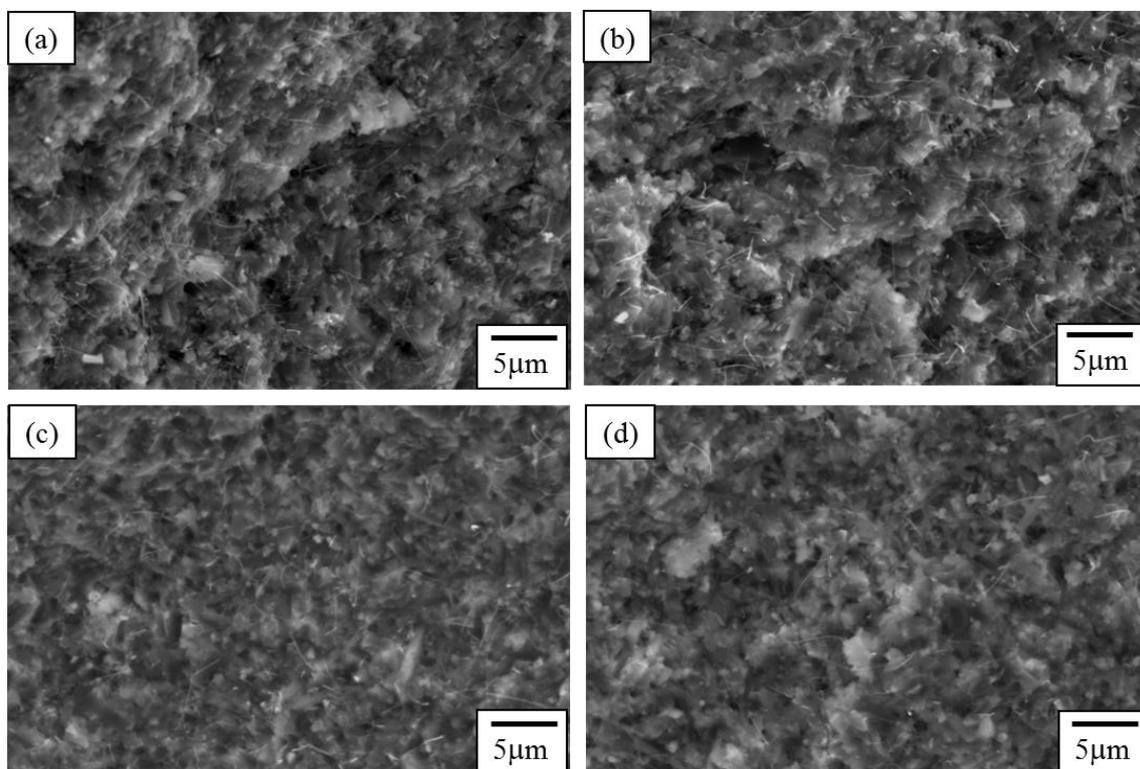


Fig. 2-15 SEM images of fracture surface of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics with 1.0 wt% CNTs fired at (a)1600, (b)1650, (c)1700 and (d)1750°C (sample 5H0T).

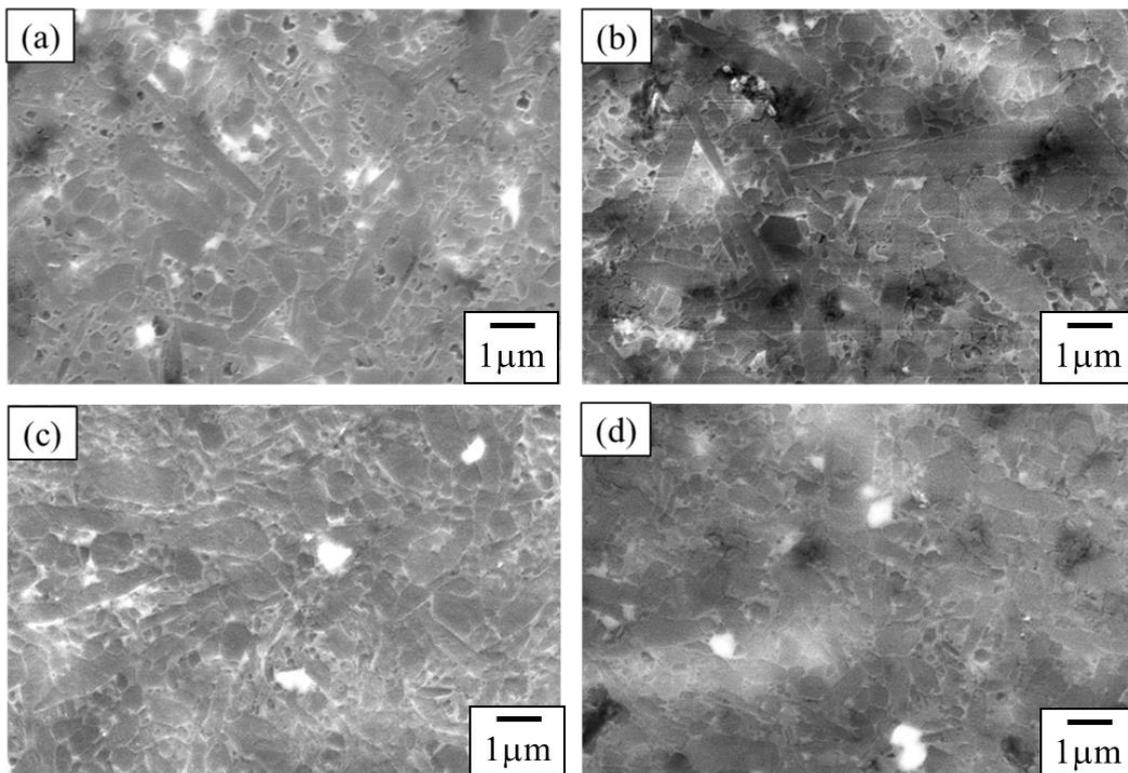


Fig. 2-16 SEM images of plasma-etched surface of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics with 1.0 wt% CNTs fired at (a)1600, (b)1650, (c)1700 and (d)1750°C (sample 5H0T).

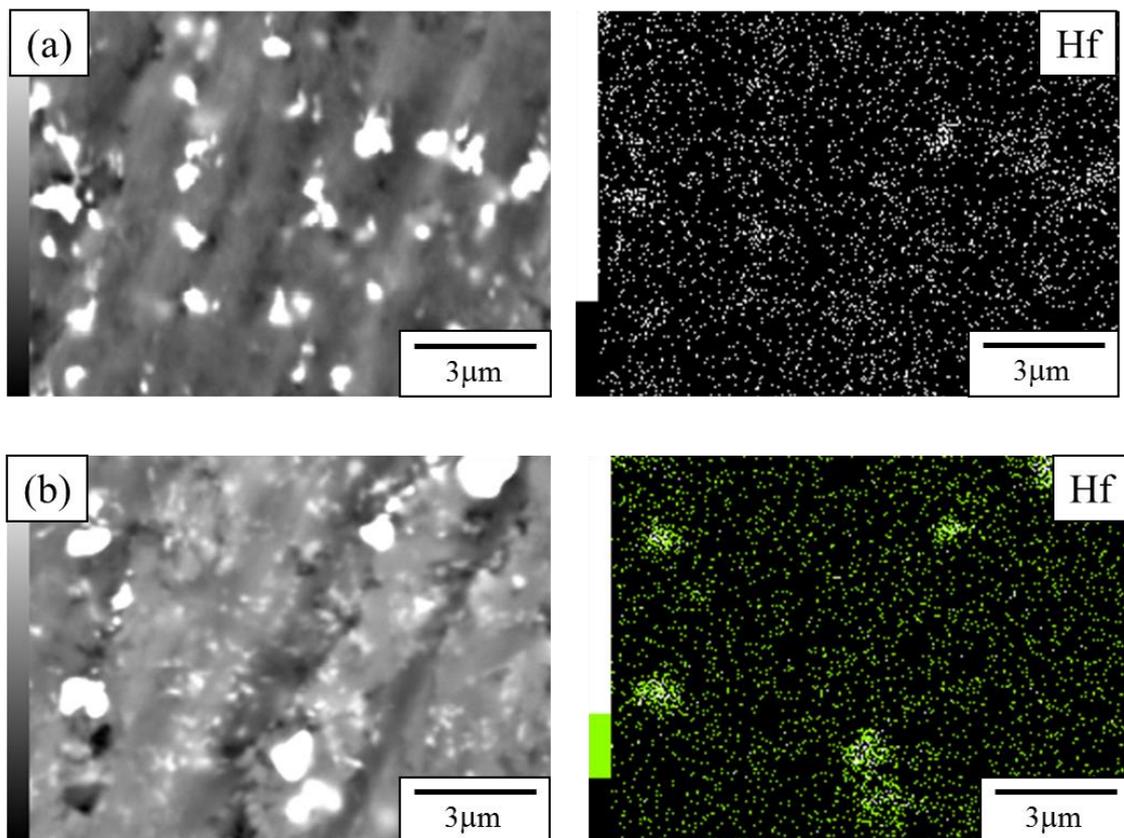


Fig. 2-17 EDS analysis of fracture surface of 1.0 wt% of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics fired at (a)1600 and (b)1750°C (sample 5H0T).

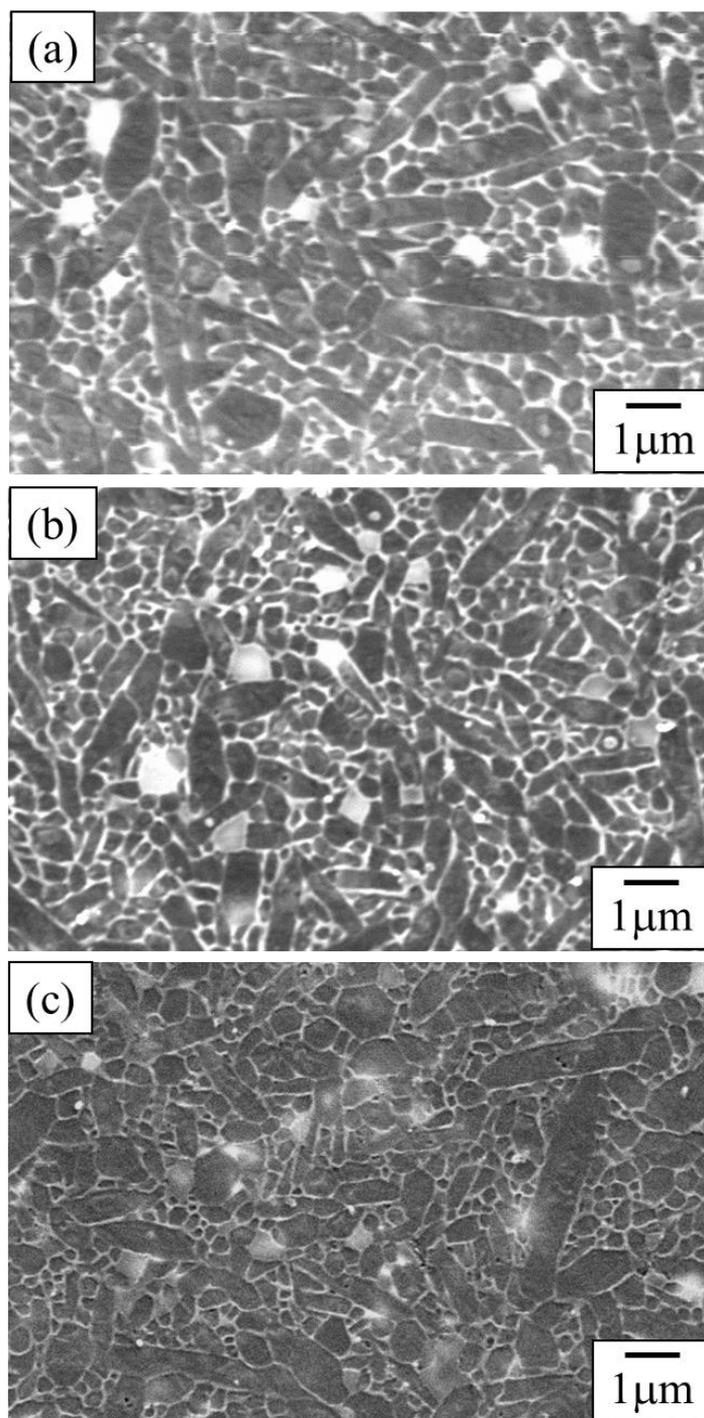


Fig. 2-18 SEM images of plasma-etched surfaces of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics with (a)0, (b)0.5 and (c)1.0wt% CNT fired at 1750°C (sample 1.5H3.5T).

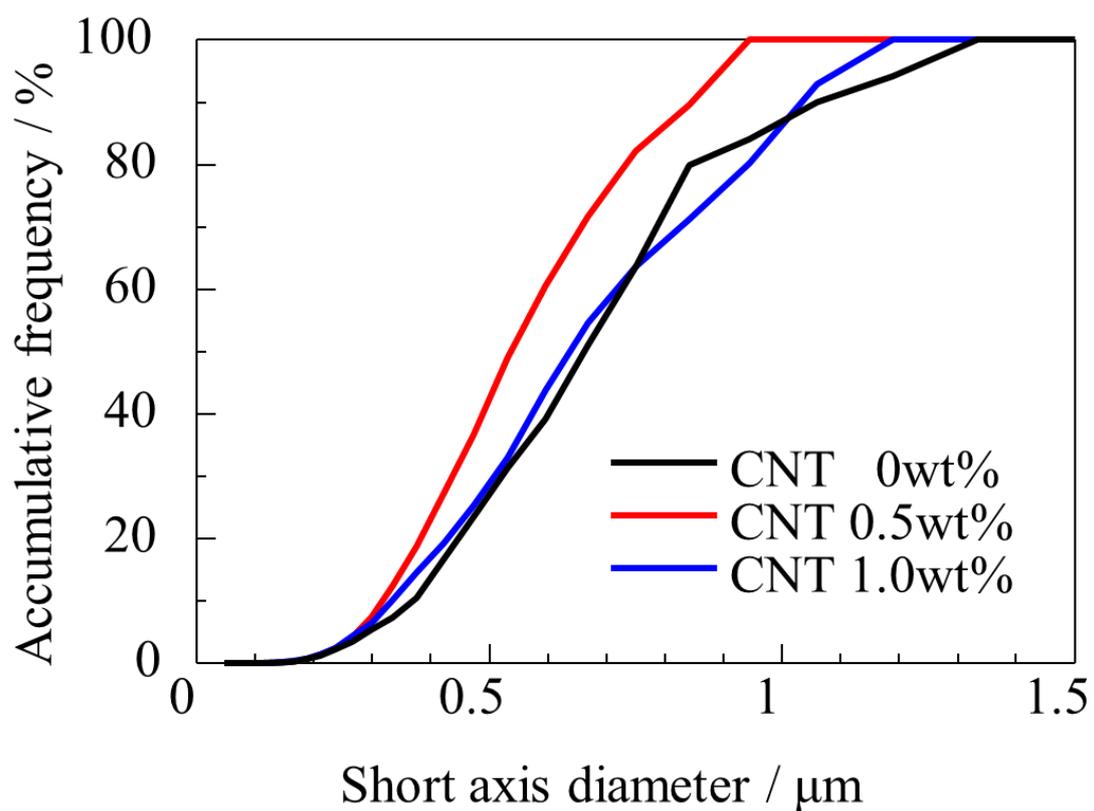


Fig. 2-19 Grain size distribution of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics fired at 1750°C (sample 1.5H3.5T).

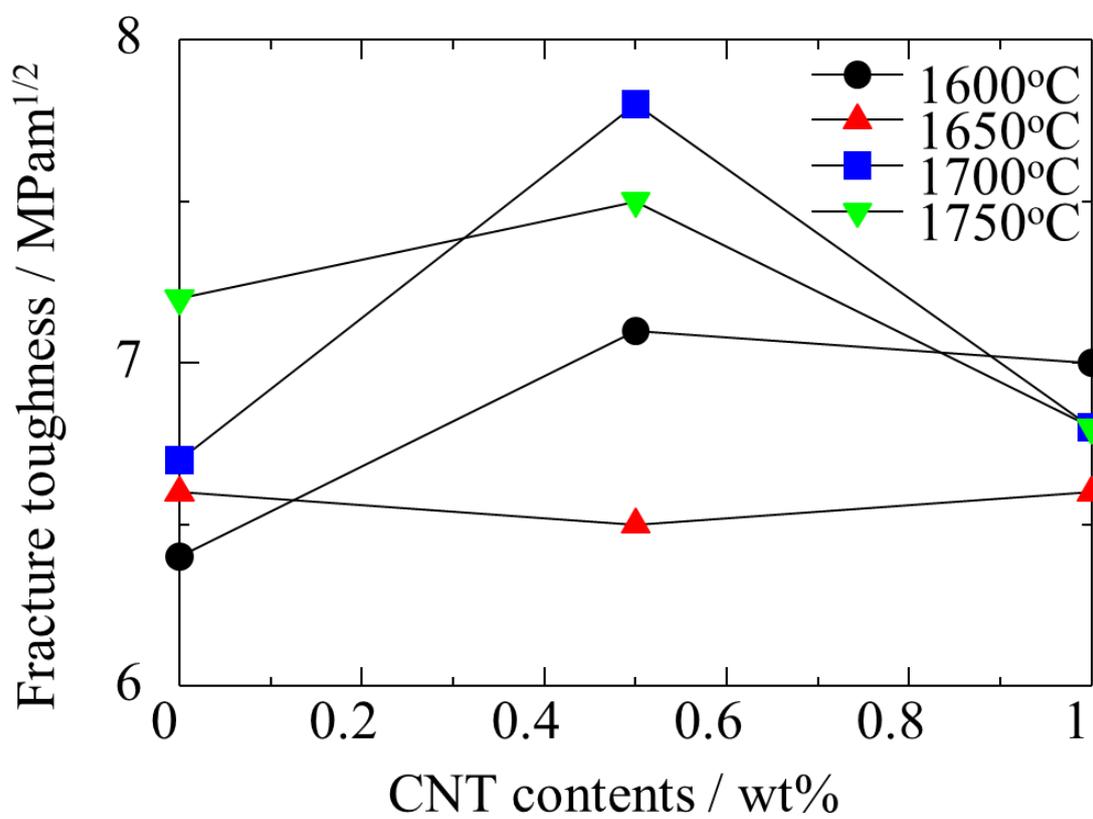


Fig. 2-20 Fracture toughness of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics (sample 1.5H3.5T).

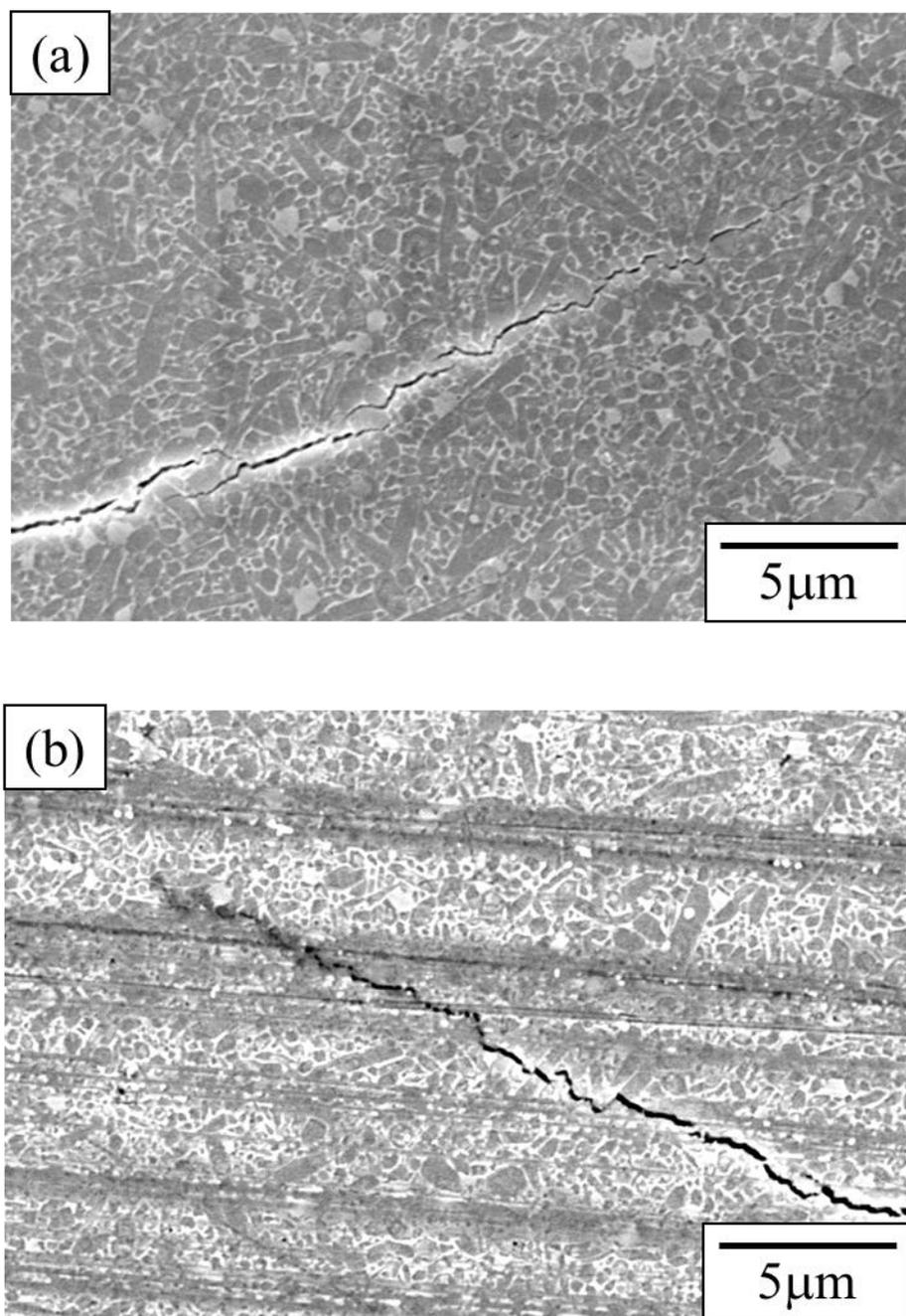


Fig. 2-21 SEM images of cracks on plasma-etched surface of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics with CNT (a)0wt%, (b)0.5wt% (sample 1.5H3.5T).

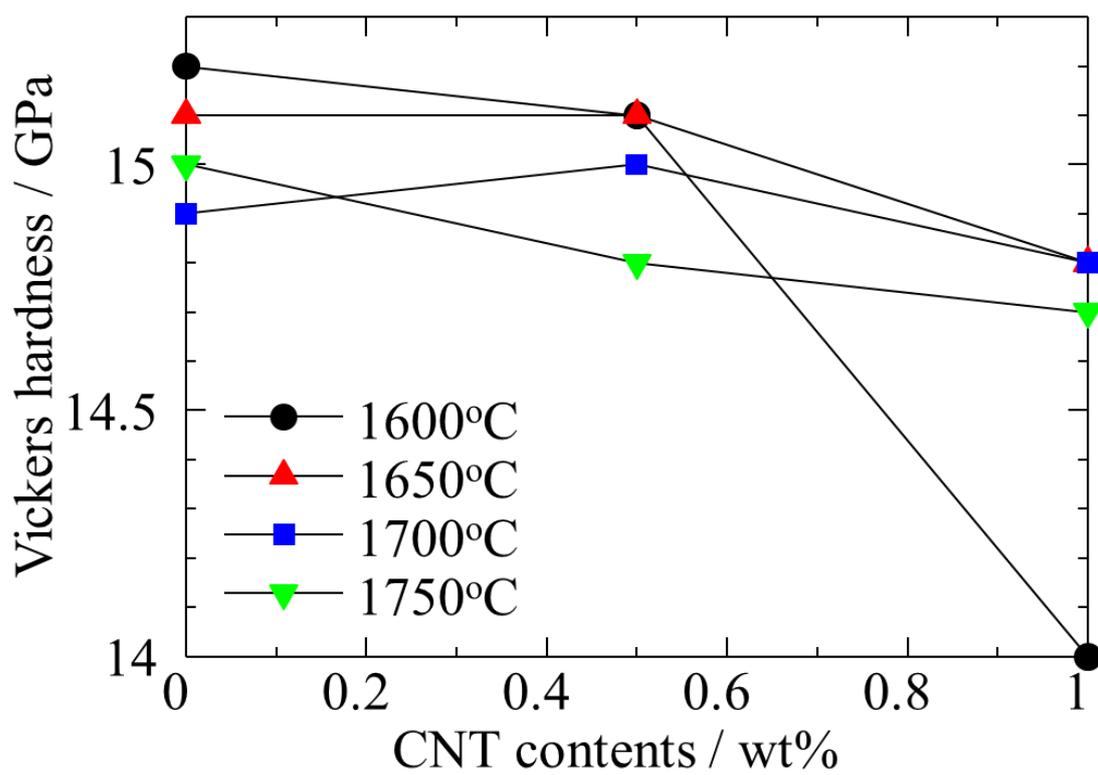


Fig. 2-22 Vickers hardness of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics (sample 1.5H3.5T).

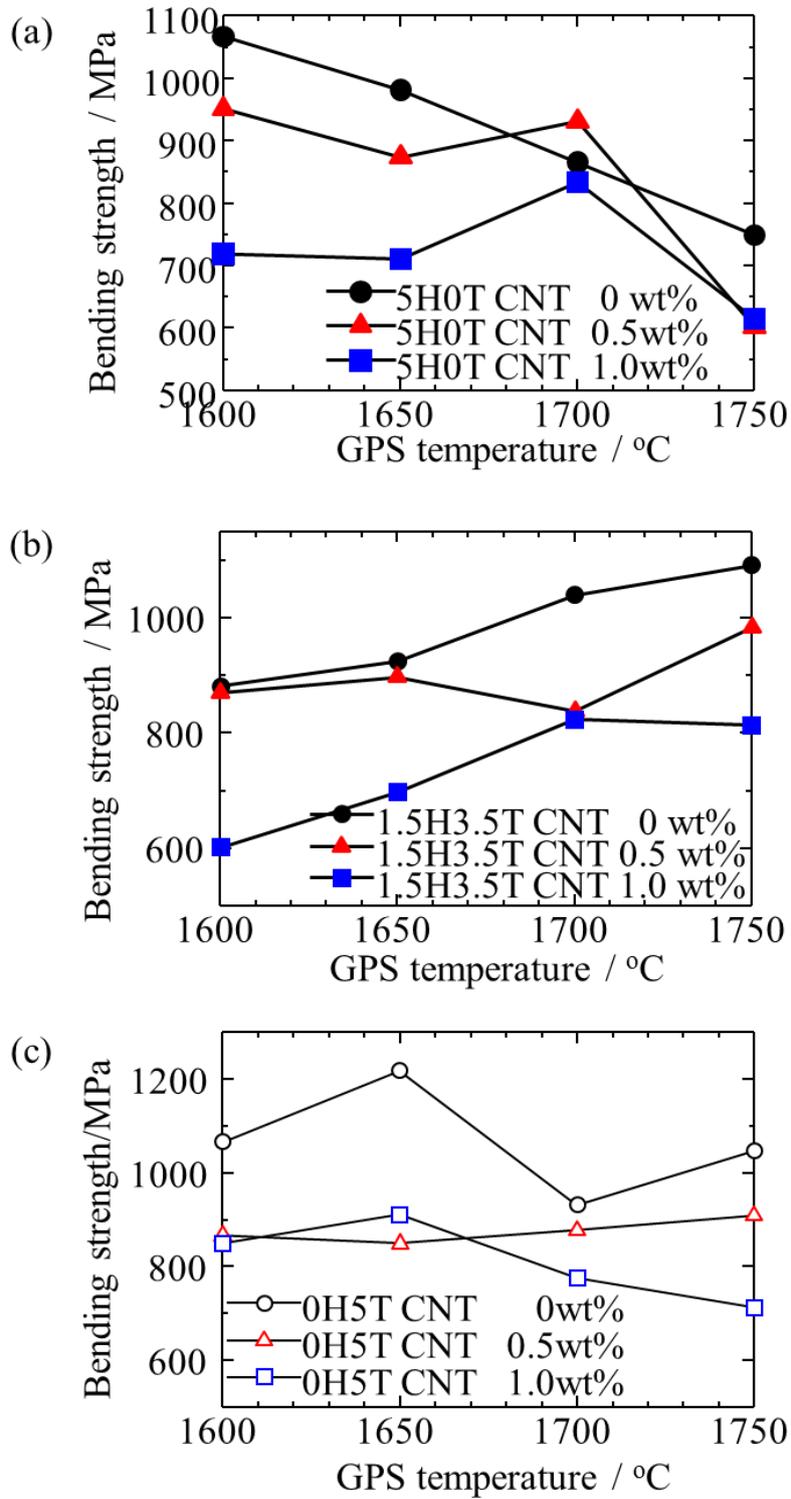


Fig. 2-23 Bending strength of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics (a)5H0T, (b)1.5H3.5T and (c)0H5T.

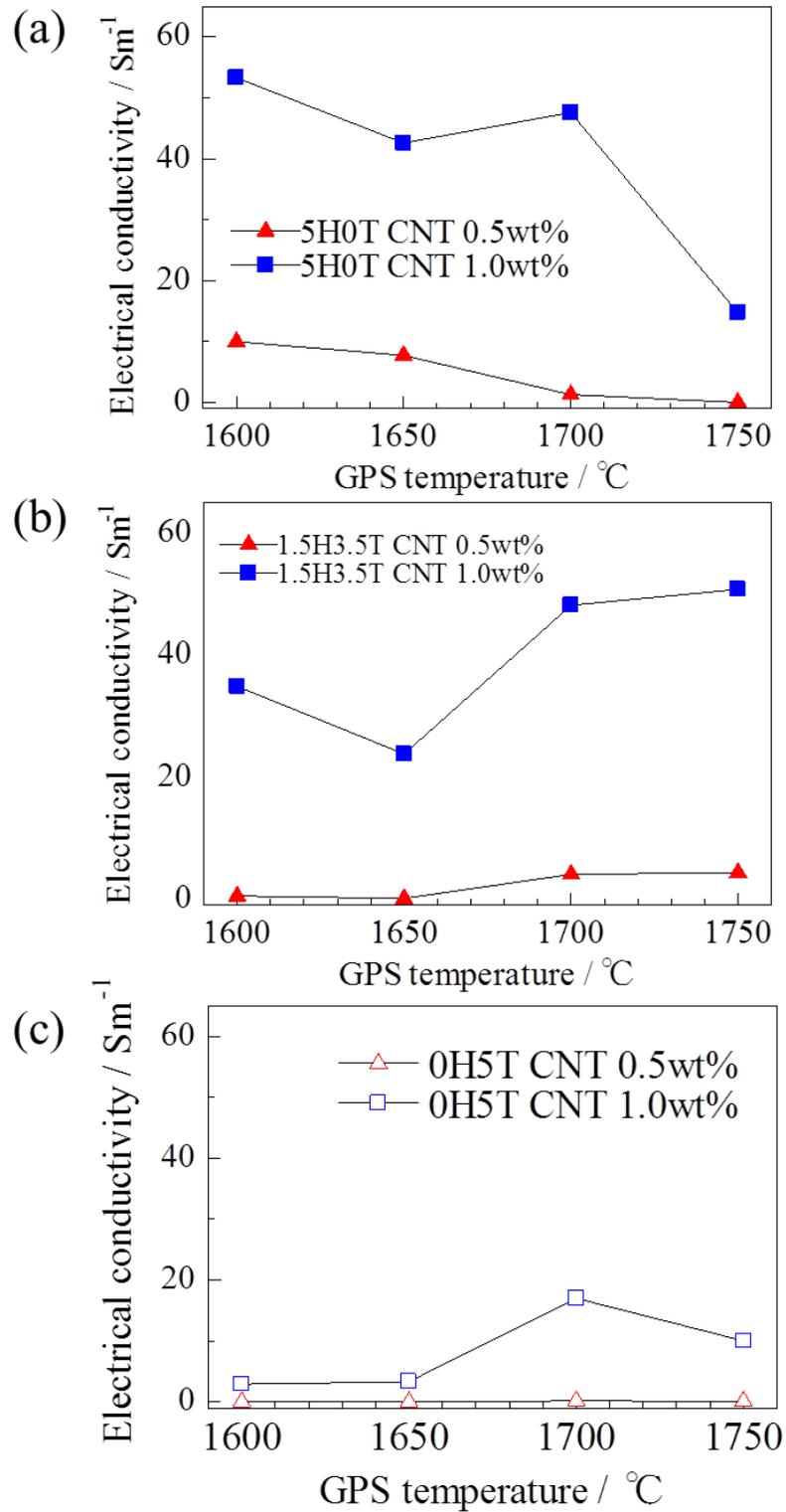


Fig. 2-24 Electrical conductivity of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics (a)5H0T, (b)1.5H3.5T, and (c)0H5T.

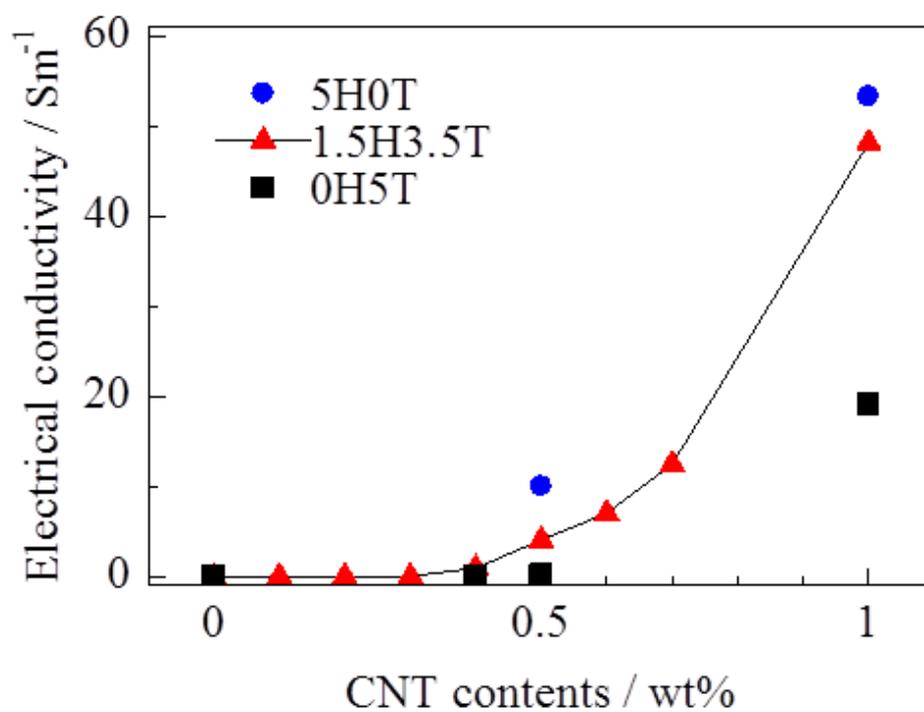


Fig. 2-25 Electrical conductivity of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics (sample 5H0T, 1.5H3.5T and 0H5T).

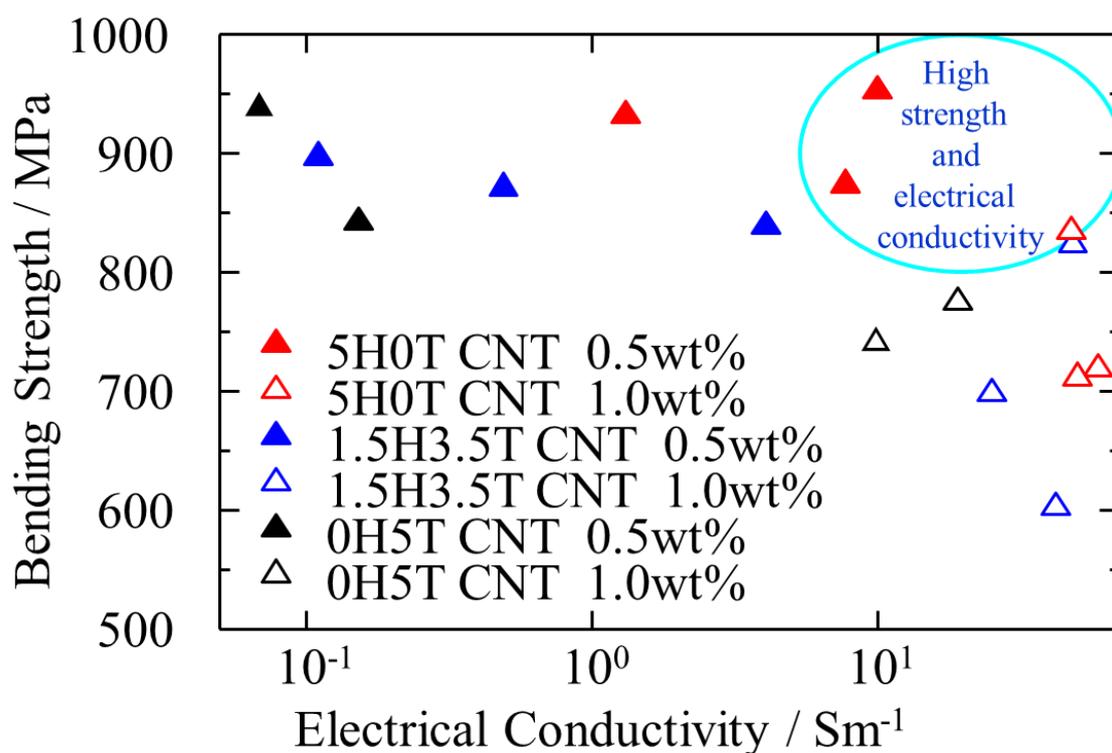


Fig. 2-26 Relationship between electrical conductivity and bending strength of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics.

Table 2-1 Properties of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics fabricated by various composite fired at 1600°C .

Composite	CNT content (wt%)	Relative density (%)	Bending strength (MPa)	Electrical conductivity (S/m)
5H0T	0	99.9	1068	-
	0.5	99.5	953	10
	1.0	93.8	719	59
1.5H3.5T	0	98.7	882	-
	0.5	98.6	871	0.5
	1.0	97.4	602	42
0H5T	0	98.1	1066	-
	0.5	98.5	866	Insulator ($< 10^{-14}$)
	1.0	98.2	849	2.9

第3章

CNTの均一分散化に基づくCNT分散Si₃N₄セラミックスの高強度化

3.1 緒言

前章ではHfO₂をSi₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃-AlN系に添加して作製したCNT分散Si₃N₄セラミックスがこれまでに報告されているTiO₂を添加した場合と比較して高い導電率となることを示した。しかし、CNTの凝集体が焼結体中で欠陥として残存し、破壊源として作用して強度が低下することも明らかにした。従ってCNT分散Si₃N₄セラミックスの高強度化のためには、このような凝集体の解砕、すなわちCNTの均一分散が必要である。そこで本章ではナノ粒子の分散において有効性が報告されているビーズミル¹⁾²⁾によりCNTの均一分散化を図り、これと前章で見出した低温焼結可能なHfO₂を焼結助剤として添加して高強度CNT分散Si₃N₄セラミックスを作製することを目的とした。

3.2 実験方法

3.2.1 CNT分散スラリーの調製

Fig. 3-1に、CNT分散スラリー調製のフローチャートを示す。CNT分散スラリーの調製は、ビーズミル(アシザワ・ファインテック(株)製, Mini Cer)を用いて処理した。このビーズミルを用いてCNTの形状を維持したまま、CNTを液中に均一分散できることがYoshioらによって報告されている¹⁾。CNTは前章同様に直径約60 nm、長さ約6 μmのMWCNT(昭和電工(株)製, VGCFs)を用いた。溶媒にはエタノールを用いた。分散剤にはカチオン系分散剤である分子量250のポリエチレンジイミン(株)日本触媒製, エポミン SP-103)(以下PEI)を使用した。

まず、400g(約500ml)のエタノールとPEIをビーズミル内に投入した。ただし、CNT添加量を溶媒であるエタノールに対して0.2 wt%とし、分散剤の添加量を1.0 wt%とした。ビーズミルのポンプを稼働させ、ローターを回転させないままエタノールをビーズミル内を10回通過させエタノールとPEIを混合した。次にエタノールに対して0.2 wt%となるように秤量したCNTにビーズミル内で調製した分散剤を添加したエタノールを200ml加えて混合した。このスラリーに対して超音波ホモジナイザー(Sonics & Materials, Inc. 製, VCX600)にて出力40%, 1秒照射, 1秒休止のパターンにて20分間処理を施した。この超音波分散処理を施したCNT

スラリーを少量ずつビーズミル内に投入した。粉砕メディアは直径300 μ mのAl₂O₃ビーズ(株ニッカトー製, SSA-999S)を用い, 回転数3000rpm, 2hの条件でビーズミル処理を施した。

3.2.2 原料粉体の調製

Fig. 3-2に, 前節で調製したCNT分散スラリーを用いたCNT分散Si₃N₄セラミックス作製のフローチャートを示す。原料組成は前章で最も高い特性を示したSi₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃-AlN-HfO₂系を選択した。本章では原料粉体としてイミド分解法で合成されたSi₃N₄(宇部興産(株)製, SN-E 10, 純度>98%, 平均粒径: 0.6 μ m)を用いた。焼結助剤としてY₂O₃(信越化学工業(株)製, RU-P, 純度>99.9%, 平均粒径: 1.1 μ m), Al₂O₃(住友化学(株)製, AKP-30, 純度>99.99%, 平均粒径: 0.38 μ m), AlN(株トクヤマ製, Fグレード, 純度>98%, 平均粒径: 1.29 μ m), HfO₂(株高純度化学研究所製, 純度>98%, 平均粒径: 0.18 μ m)を用いた。CNTは径60nm, 長さ6 μ m, アスペクト比100のMWCNT(昭和電工(株)製, VGCFs)を用いた。

CNT以外の原料粉体であるSi₃N₄, Y₂O₃, Al₂O₃, AlN, HfO₂の重量比は92:5:3:5:5とした。これらの組成となるように秤量した原料粉体を前述のCNTスラリーに添加した。ただし, エタノールの量は粉体100gに対して155.7 mlとした。これを ϕ 5 mmのSiAlONボール1400個とともにSi₃N₄ポット(内容積: 400 ml)に投入した。さらに分散剤としてセルナE503(中京油脂(株)製, ポリカルボン酸系)を粉体量に対して2 wt%添加した。得られた粉体スラリーと前節で得られたビーズミルにより調製されたCNT分散スラリーをSi₃N₄ポットにて湿式混合した。ビーズミルにより調製したCNT分散スラリー中のCNTがSi₃N₄, Y₂O₃, Al₂O₃の総量に対して0.5, 1.0wt%となるように秤量した。ボールミルの条件は, 回転速度110 rpm, 48 hとした。湿式混合後のスラリーとボールを分離するために, まずポットの蓋を外した後に口の部分の不純物をふき取り, #30(呼び寸法: 500 μ m)の篩に通し, 大型磁製皿にスラリーを採取した。得られたスラリーをマントルヒーター(100~150 $^{\circ}$ C)を用いて蒸発皿中で攪拌しながら十分にエタノールを蒸発させた後, 目開き500 μ mおよび300 μ mのナイロン製篩を用いて強制通篩して造粒した。次に磁製皿にバインダーとしてパラフィン(純正化学(株)製, 融点: 46~48 $^{\circ}$ C)を混合粉体の総量に対して4 wt%秤量し, これを十分に融解してから滑剤として2wt%のDOP(フタル酸ビス(2-エチルヘキシル), 和光純薬工業(株)製, 純度:

97.0 %)と、粉体 100g に対して 40 ml のシクロヘキサン(和光純薬工業(株)製, 純度: 99.5 %)を溶媒として共に加えて、良く攪拌した。この中に得られた混合粉体を投入し、均等に溶液が染み渡るように薬匙で攪拌しながらマントルヒーターで加熱してシクロヘキサンを蒸発させた。十分に乾燥した後、目開き 250 μ m のナイロン製篩を用いて通篩して造粒した。

3.2.3 成形

ϕ 15 mm もしくは 35 mm \times 45 mm の内張りが超合金のステンレス製金型にて成形後の試料厚さが 7 mm になるように造粒粉体を秤量し、一軸成形機(株)マルトー製, MP-500H)を用いて 50 MPa の圧力で 15 秒間加圧して一軸成形した。得られた成形体の角を面取りした後、ビニール製の袋に真空封入した。これを冷間静水圧加圧装置(エヌピーエーシステム(株)製, CPA-50)を用いて 200 MPa の圧力で 60 秒間加圧して CIP 成形した。

3.2.4 脱脂

成形体に含まれる有機物を除去するために脱脂を行った。3.2.3 で得られた成形体をステンレス製ボートに並べて、管状電気炉内に挿入した。このときの昇温プログラムは前章と同様(Fig. 2-3)である。このプログラムに従って昇温し、40 l/min の空気気流中、250 $^{\circ}$ C, 3 h で保持した後、さらに 500 $^{\circ}$ C, 3 h 保持することにより脱脂した。得られた成形体の直径と厚さをマイクロメータ(株)ミットヨ製, 外側マイクロメータ)で測定し、成形体重量を上皿電子分析天秤(株)島津製作所製, AEG-120)で秤量し、次式により成形体密度を算出した。

$$D_g = \frac{W}{\pi r^2 t} \quad (3-1)$$

ここで r は成形体半径, t は成形体厚さ, W は成形体重量, D_g は成形体密度である。

3.2.5 焼成

焼結体の作製には多目的高温炉(富士電波工業(株)製, ハイマルチ 5000)を用いた。カーボン製のるつぼの内側に反応焼結製の多孔質 Si₃N₄ るつぼを、さらにその内側に緻密質 Si₃N₄ るつぼを設置した。緻密質

Si₃N₄ 管つぼ内の Si₃N₄ 板の上に脱脂体を置いてガス圧焼結(以下 GPS)を行った。GPSは最高温度 1600~1750°C, 保持 2h, 0.9MPa, N₂ 中の条件で行った。焼成時の昇温プロファイルは前章と同様(Fig. 2-4)である。1200°C までは真空下で約 20°C/min の昇温速度で昇温し, 1200°C で 4 l/min の流量で N₂ を導入し始め, 最高温度まで 10°C/min で昇温した。所定の保持時間後は室温まで自然放冷した。ガス圧焼結後, 1700°C, 100MPa, N₂ 雰囲気下で 1 時間保持の条件で熱間等方加圧(以下 HIP)処理した。

3.2.6 研削・鏡面研磨

平面研削盤(株)ワシノエンジニアリング製, SG-45FⅡH)を用いて, 焼結後の試料に研削加工を施した。ペレット状の試験片を鉄板にワックスで接着し, 試料両面を 140 番および 400 番のダイヤモンド砥石を用いて研削した。板状試験片については, 加工後厚さ 3 mm になるように試料両面を均等に研削した。研削後, 鉄板の上に Al₂O₃ 板をワックスで固定し, さらにその上に研削した試料を同様に固定した。その後, その試料を同様に固定し, 一つ辺りの試験片が幅 4 mm になるようにダイヤモンドカッターで切り出した。

研削後の試料について, セラミックス研磨機(Buehler 製, Ecomet)を用いて鏡面研磨処理を施した。試験片を試料台にワックスで接着, ホルダーに試料台を固定した後, 粒径 15 μm ダイヤモンド研磨ディスク(Buehler 製, 15-6215)により回転速度を 120 rpm, 研磨時間を 10~20 min の条件で各試料の面出しを行った。この後, 研磨用バフ(Buehler 製, 40-1112)に粒径 9 μm のダイヤモンドサスペンション(Buehler 製, 40-6533)を噴霧間隔を 15 sec, 噴霧時間を 0.2 sec として噴霧しながら回転速度を 120 rpm, 研磨時間を 40~60 min の条件で一次研磨を行い, 次に研磨用バフ(Buehler 製, 40-7452)に粒径 6 μm のダイヤモンドサスペンション(Buehler 製, 40-6532)を噴霧間隔を 15 sec, 噴霧時間を 0.2 sec として噴霧しながら回転速度を 120 rpm, 研磨時間を 40~60 min にて二次研磨を行った。最後に研磨用バフ(Buehler 製, 40-8022)に粒径 3 μm のダイヤモンドサスペンション(Buehler 製, 40-6531)を噴霧間隔を 15 sec, 噴霧時間を 0.2 sec として噴霧しながら回転速度は 120 rpm, 研磨時間は 40~60 min の条件で仕上げの研磨を行い鏡面状に加工した。

3.2.7 エッチング処理

SEMによる微構造観察を行うために、試料の鏡面研磨面にプラズマエッチング処理を施した。エッチング処理ではCF₄ガスを用いた。Si₃N₄粒子と粒界のエッチングレートの差異を利用して、粒界の際立った微構造を観察することができる。CF₄ガスとSi₃N₄の反応式を次式に示す。



生成するSiF₄は揮発性であることから、Si化合物をエッチングすることができる。プラズマエッチングはプラズマ表面処理装置(神港精機(株)製, Poem)を使用し、100W, CF₄ガス 30 ml/min, 処理時間 120 sec の条件にてエッチング処理した。

3.2.8 評価

得られた各焼結体に対して相対密度の測定、構成相の同定、微構造観察、内部構造観察、導電率、3点曲げ強度、破壊靱性、ビッカース硬さの測定を行った。

(1) 相対密度の測定

アルキメデス法により、焼成後の試料における嵩密度の測定を行った。その際、嵩密度は次式を用いて算出した。

$$D_v = \frac{W_D}{W_w - W_H} \times \rho_w \quad (3-3)$$

ここで D_v は嵩密度、 W_D は乾燥重量、 W_w は含水重量、 W_H は水中重量、 ρ_w は測定時の水温での水の密度である。

(2) 構成相の同定

各焼結体の研削加工した面に対して、X線回折装置(株リガク製, Multi Flex)を用いて構成相の同定を行った。測定条件は、CuK α 線、加速電圧を40 kV、管電流を20 mA、受光スリットを0.15 mm、範囲を 2θ で $20^\circ \sim 70^\circ$ とした。構成相の同定のためのデータベースには、粉体回折標準委員会(JCPDS)のInorganic Phasesを使用した。

(3) 微構造観察

得られた焼結体を鏡面研磨した後、イオンスパッタリング装置(日本電子(株)製, JFC-1100)を用いて金蒸着を施した。そのときの条件は電圧 1.2 kV, 電流 20 mA, 保持時間 160 sec で金が 30 nm 着く程度で処理した。走査型顕微鏡(日本電子(株)製, JSM-6390LV)を用いて作製したサンプルを観察した。SEM 観察と同時にエネルギー分散型 X 線分析装置(Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDS(日本電子(株)製, JED-2300))を用いて元素分析も行った。

(4) 内部構造観察

得られた焼結体を約 100 μ m まで薄くし、鏡面研磨を施して赤外線顕微鏡(オリンパス(株)製, BX51-IRN1)および近赤外カメラ(浜松ホトニクス(株)製, C10633-13)の透過モードにより焼結体内部のCNTの凝集体の分布や気孔のサイズを観察した。

(5) 導電率の測定

3 × 4 × 35 mm に加工した試験片に銀ペーストを塗布して前章と同様(Fig. 2-5)に端子を作製した。これにデジタルマルチメーター(株東陽テクニカ製, MODEL2001 および Hewlett Packard 製, 34401A)と直流安定化電源装置(菊水電子工業(株)製, PMC160-0.4A)を接続し、直流四端子法にて導電率を測定した。直流四端子法では、電極と試料間の接触抵抗を無視できる。導電率は次式で算出した。

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{a}{b} \quad (3-4)$$

ここで σ は導電率, V は端子間の電圧, I は試料に流れた電流, a は電圧測定のための端子間距離, b は試料断面積である。

(6) 曲げ強度の測定

各試料の曲げ強度を万能試験機(島津製作所(株)製, オートグラフ AG-X)を用いて 3 点曲げ試験により測定した。測定は各組成に対して 5 本以上行い、平均値を求めた。3 点曲げ試験は、3 × 4 × 35 mm の試験片を用い、支点間のスパンを 30 mm, クロスヘッドスピードを 0.5 mm/min と

して行った。得られた破壊荷重 P_f から次式により曲げ強度 σ_f を算出した。

$$\sigma_f = \frac{3P_f L}{2bh^2} \quad (2-5)$$

ここで、 P_f は破壊荷重(N)、 b は試験片の幅(mm)、 h は試験片の厚さ (mm)、 L は下部スパン長さ(mm)である。また、3点曲げ試験を行った後、各試料について SEM を用いて破面組織の観察を行った。

(7)破壊靱性 K_{IC} およびビッカース硬さの測定

各試料試験片の研磨面にビッカース硬度計(株明石製作所製, AVK-A)のダイヤモンド圧子を圧入し、圧痕の対角線とクラックの長さを光学顕微鏡で測定することにより得られたデータから JIS R1607 に準じて IF(Indentation Fracture)法により室温で焼結体の破壊靱性 K_{IC} の算出を行った。測定は各試料に対して5点以上行い、平均値を求めた。ビッカース圧子圧入荷重は 196 N、圧入時間は 10 sec とした。計算には次式に示される Niihara の式³⁾を用いた。なお、ヤング率は 294.2 GPa とした。

$$\left(K_{IC} \phi / Ha^{1/2} \right) (H/E\phi)^{2/5} = 0.129(c/a)^{-3/2} \quad (3-6)$$

ここで、 ϕ は定数で 0.082、 E はヤング率(Pa)、 H はビッカース硬度(Pa)、 a は圧痕の対角線の半分(m)、 c はき裂長さの平均(m)である。ただし、ビッカース硬度 H は次式で表される。 P は押込荷重(N)である。

$$H = 1.854 \left(\frac{P}{(2a)^2} \right) \quad (3-7)$$

3.3 実験結果と考察

3.3.1 CNT 分散スラリーの光学顕微鏡観察

Fig. 3-3 に、ビーズミル後とボールミル後の CNT 分散スラリーの光学顕微鏡写真を示す。Fig. 3-3(a)に示すボールミル後のエタノール溶媒中における CNT の分散の様子は、数十 μm の粗大な凝集体が残存しており、前章 2.3.6 節の破面観察により破壊源として見られた CNT の凝集体と同

等のサイズであった。このことから、ボールミルではCNTの強い凝集性に起因する凝集体は解砕されず、焼成後もそのまま残存して破壊源として働くと考えられる。一方、Fig. 3-3(b)に示すビーズミル後のエタノール溶媒中におけるCNTの分散の様子は、Fig. 3-3(a)で見られたようなCNTの粗大な凝集体はまったく見られず、ビーズミルによりエタノール溶媒中にCNTは均一に分散していることがわかる。これは、ナノ粒子の分散に関する既往の研究¹⁾²⁾と同様に、ビーズミルによる強いせん断応力によるものと考えられる。ビーズミルはボールミルの十分の一以下のサイズのメディアを用いており、ボールミルよりも高いせん断応力がCNTに作用してCNTの高分散化ができたと考えられる。また、本章で分散剤として用いたポリエチレンジアミンは、負の電位を有する表面に吸着するカチオンタイプの分散剤であり、カルボキシル基などの官能基を有するCNT表面によく吸着し、静電相互作用および立体障害効果によってCNTの分散状態は時間に依存せず維持されていたと考えられる。

3.3.2 CNT分散Si₃N₄セラミックスの微構造観察

得られた焼結体の破面のSEM写真をFig. 3-4に示す。焼成温度は1600°C、CNT添加量は1.0 wt%である。矢印で指し示すように白い柱状粒子がCNTである。ビーズミル処理したCNT分散Si₃N₄セラミックスの破面(Fig. 3-4(b))にはボールミル処理後の破面(Fig. 3-4(a))と同じように多数のCNTが確認された。また、CNTの引き抜け長さはビーズミル後とボールミル後で変わっておらず、ビーズミルの高いせん断応力によっても、CNTが有する高いアスペクト比という特異な形状は維持されていた。Yoshio¹⁾もCNTの形状がビーズミルにより変化しないことを報告している¹⁾。このことより、ビーズミル処理はその高いせん断応力により、CNTの凝集体を解砕し、CNTを溶媒中に均一に分散するがCNTへのダメージは与えないものと考えられる。

次にプラズマエッチング処理した研磨面のSEM写真をFig. 3-5に示す。ボールミルで作製したCNT分散Si₃N₄セラミックスはβ-Si₃N₄柱状粒子が多数発達した微構造を有していた。これに対して、ビーズミル処理したCNT分散Si₃N₄セラミックスではβ-Si₃N₄柱状粒子が確認されるものの、その粒径はボールミルよりも小さい様子が観察された。本章で得られたビーズミル処理によるCNT分散Si₃N₄セラミックスの微構造への影響を定量的に評価するために焼結体中のSi₃N₄粒子の粒径を測定した。

Si₃N₄粒子の粒径はFig. 3-5のSEM写真を用いて線形インターセプト法で評価した。ボールミル処理後のSi₃N₄粒子の粒径は0.62 μm、ビーズミル後のSi₃N₄粒子の粒径は0.55 μmであり、ビーズミルによってSi₃N₄粒子の粒径は小さくなっていた。ビーズミルではCNTの凝集体が解砕され、粒界中にCNTがより均一かつ多く存在しており、単位粒界面積辺りのCNT量が増加したものと考えられる。これに起因してビーズミル後の試料ではボールミル後の試料よりも粒界の移動が抑制され、その結果β-Si₃N₄粒子がより微細になったものと考えられる。

3.3.3 CNT分散Si₃N₄セラミックスの相対密度

Table 3-1に得られた焼結体の相対密度を示す。ビーズミル処理した試料はいずれの焼成温度においても、CNT添加量0.5wt%、1.0wt%ともに94%以上の高い相対密度を示した。HIP処理後はいずれの試料も99%以上の高い相対密度を示した。これらはボールミル処理後の試料の相対密度よりも高い値であった。CNTはセラミックスの焼成時における収縮過程に寄与しないため、緻密化を阻害すると考えられるが、ビーズミルによりCNTが均一分散化し、その緻密化阻害の影響が少なくなったため、ボールミル処理のものよりも緻密化したと考えられる。

また、これまでにYoshioらにより報告されているビーズミル処理して作製したCNT分散Si₃N₄セラミックス²⁾と比較して高い密度となった。これは前章で示したとおり、HfO₂を焼結助剤として用いたことに起因していると考えられる。

3.3.4 CNT分散Si₃N₄セラミックスの機械的特性

Table 3-1に得られた焼結体の強度と破壊靱性を併せて示す。いずれの組成、焼成温度においてもビーズミルにより強度が向上した。さらに、CNT添加量0.5wt%の試料はCNT無添加の試料と同等の高い強度を示した。特に焼成温度1600°Cにおける強度はCNT添加量0.5wt%が1086 MPa、CNT添加量1.0wt%が980 MPaであった。これはYoshioらがビーズミル処理で作製したCNT分散Si₃N₄セラミックス²⁾の強度よりも高い値であり、ビーズミルによるCNTの均一分散化と低温焼結助剤の添加による緻密化は、CNT分散Si₃N₄セラミックスの高強度化に寄与すると考えられる。また、破壊靱性はCNT添加の有無で大きな変化はなかった。

3.3.5 CNT分散Si₃N₄セラミックスの破壊源観察

Fig. 3-6 にビーズミル処理したCNT分散Si₃N₄セラミックスの破壊源のSEM写真を示す。3.3.1節で示したようにボールミル処理では30 μm程度の粗大なCNTの凝集体は解砕されず、焼結体においても同程度のサイズのまま残存し、破壊源として作用したと考えられる(Fig. 3-6(a))。一方、ビーズミル後のCNT分散Si₃N₄セラミックスの破壊源はCNTの凝集体ではなく、いずれの試料も一般的なSi₃N₄セラミックスの破壊源として見られるような気孔や未焼結部、異常粒成長した領域であった。曲げ強度は破壊源寸法の減少とともに増加するため、ビーズミルにより粗大なCNTの凝集体が解砕され破壊源が小さくなったために高強度化が達成されたものと考えられる。

3.3.6 CNT分散Si₃N₄セラミックスの内部構造観察

焼結体中におけるCNTの分散状態を評価するために、内部構造を観察した。Uematsuらは透過光による内部構造観察がセラミックスの強度を支配する粗大な欠陥の発見に非常に効果的であることを報告している⁴⁾。しかし、CNT分散Si₃N₄セラミックスにおいて、Si₃N₄は高い屈折率を有し、CNTは可視光を吸収するため、可視光で観察はできない。そこで本章では赤外線顕微鏡の透過モードを用いて内部構造観察を行った⁵⁾。

Fig. 3-7 にCNT分散Si₃N₄セラミックスの赤外線顕微鏡写真を示す。Si₃N₄セラミックスは赤外線を透過し白色、CNTや気孔は赤外線を吸収・散乱し黒色の像として観察される。ボールミル処理後の写真では、色の暗い領域が観察された(Fig. 3-7(a))。この暗い領域、すなわちCNTの凝集領域のサイズはFig. 3-6(a)で見られた破壊源であるCNTの凝集体と同程度の大きさであり、破壊源以外にも同程度のサイズのCNTの凝集体が多数存在していた。一方、ビーズミル処理した試料の赤外線顕微鏡写真は全体に均一なコントラストを示しており、CNTの凝集体は見られなかった。このことから、ビーズミルによるCNTのエタノール中への均一分散化はSi₃N₄セラミックス中にも反映しており、CNT分散Si₃N₄セラミックスの高強度化に寄与したものと考えられる。

3.3.7 CNT分散Si₃N₄セラミックスの電気的特性

Table 3-1 に得られた焼結体の導電率を併せて示す。電気的特性はビー

ズミルにより低下した。焼成温度 1600°C における導電率は CNT 添加量 0.5wt% は 1.5×10^{-4} S/m, CNT 添加量 1.0wt% は 5.6 S/m であった。ボールミル処理による同組成の試料の導電率は順に 10 S/m, 59 S/m であり、ビーズミルによる導電率低下の傾向が見られた。これはビーズミルによる CNT の均一分散化によって、焼結体中における CNT の導電パスが形成されにくくなったことに起因していると考えられる。破面観察の結果より、CNT の引き抜け長さに変化は見られなかったため、導電率低下は CNT のアスペクト比の低下が要因とは考えられない。CNT 分散 Si₃N₄ セラミックスの高強度化と高導電率化の両立のためには、ビーズミルによる CNT の均一分散化後の、粗大な CNT の凝集体に依存しない導電パスの形成による高導電率化が課題である。

3.4 結言

本章では、CNT 分散 Si₃N₄ セラミックスの破壊源である CNT の凝集体を解砕するため、ナノ粒子の分散において有効性が報告されているビーズミルにより CNT の高分散化を図り、これと第2章で見出した低温焼結可能な HfO₂ を焼結助剤として用いて低温から CNT 分散 Si₃N₄ セラミックスを作製し、その電氣的・機械的特性を評価した。CNT 分散スラリーの光学顕微鏡観察では CNT はエタノール溶媒中に均一分散していた。微構造観察より、CNT 分散 Si₃N₄ セラミックスはビーズミルにより微細な微構造が得られた。相対密度および強度はビーズミルにより向上した。破壊源観察より、CNT の凝集体がビーズミルにより解砕されて破壊源寸法が低減していることがわかった。内部構造観察では、ビーズミル処理後の焼結体内部には CNT の凝集体がまったく存在しないことが確認された。CNT 分散セラミックスの高強度化と高導電率化の両立には、ビーズミルによる高強度化後の CNT 同士の導電パスの形成が課題であることが示された。

参考文献

- 1) M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan Jr. and K. Okuyama, *J. Colloid Interface sci.*, 304, 535-540 (2006).
- 2) S. Yoshio, J. Tatami, T. Yamakawa T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, K. Aramaki and K. Yasuda, *Carbon*, [26] 4131-4137 (2011).
- 3) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.*, 13-16 (1982).
- 4) N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito, K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [7] 1633-1640 (2000).
- 5) S. Nakamura, S. Tanaka, R. Furushima, K. Sato, K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, 117 [6] 742-747 (2009).
- 6) K. Uematsu, N. Uchida, Z. Kato, S. Tanaka, T. Hotta, M. Naito, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [1] 254-256 (2001).

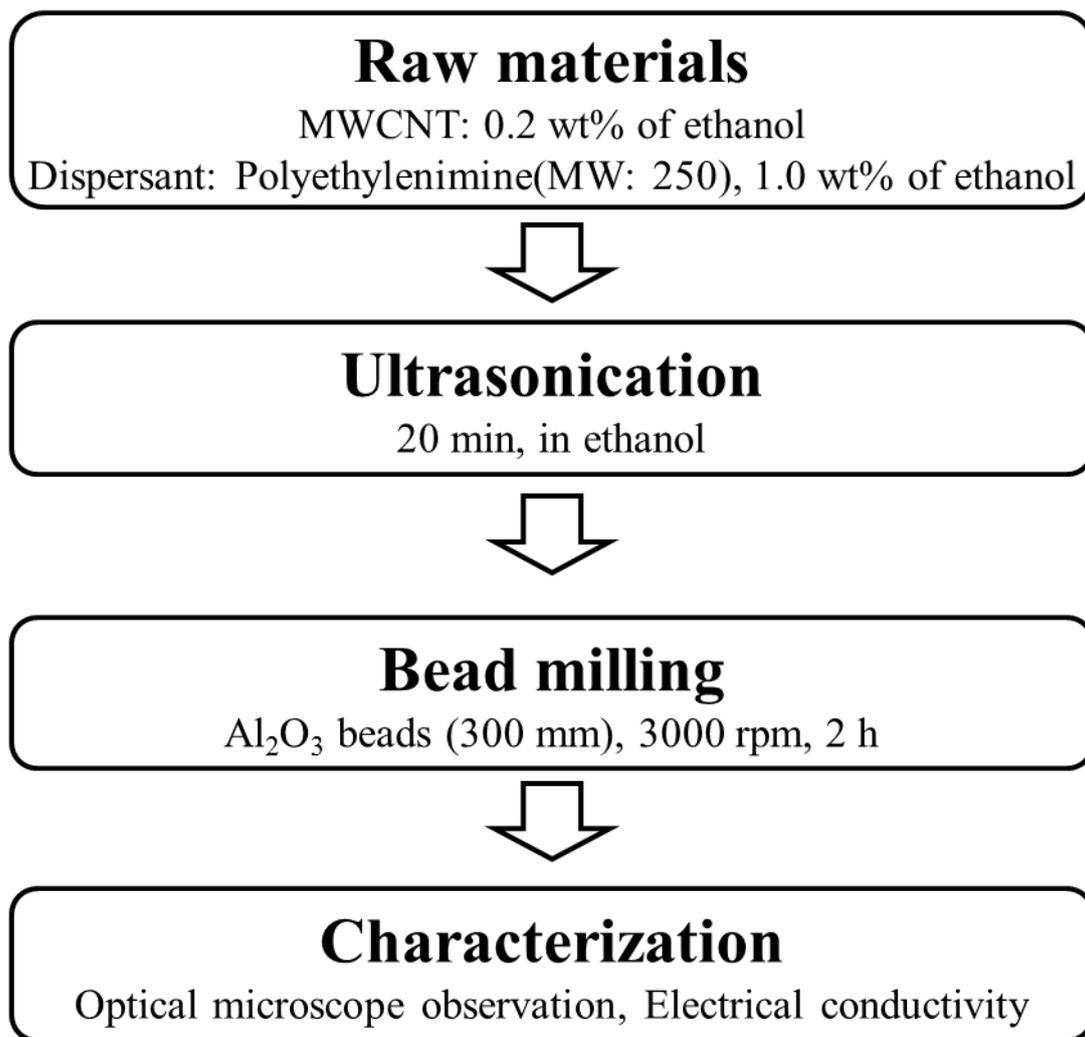


Fig. 3-1 Flow chart of preparation and evaluation of CNT suspensions.

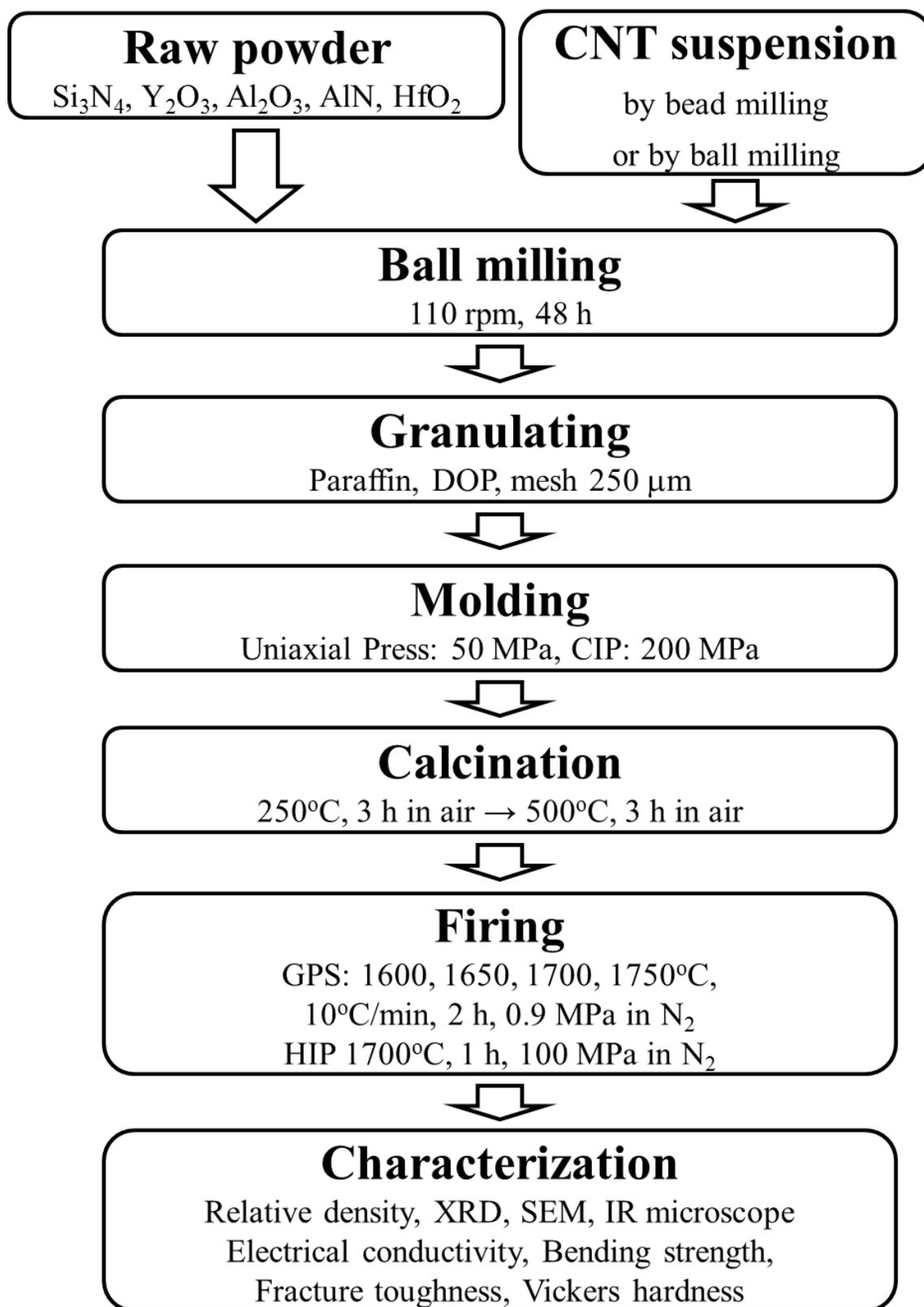


Fig. 3-2 Flow chart of experimental procedure.

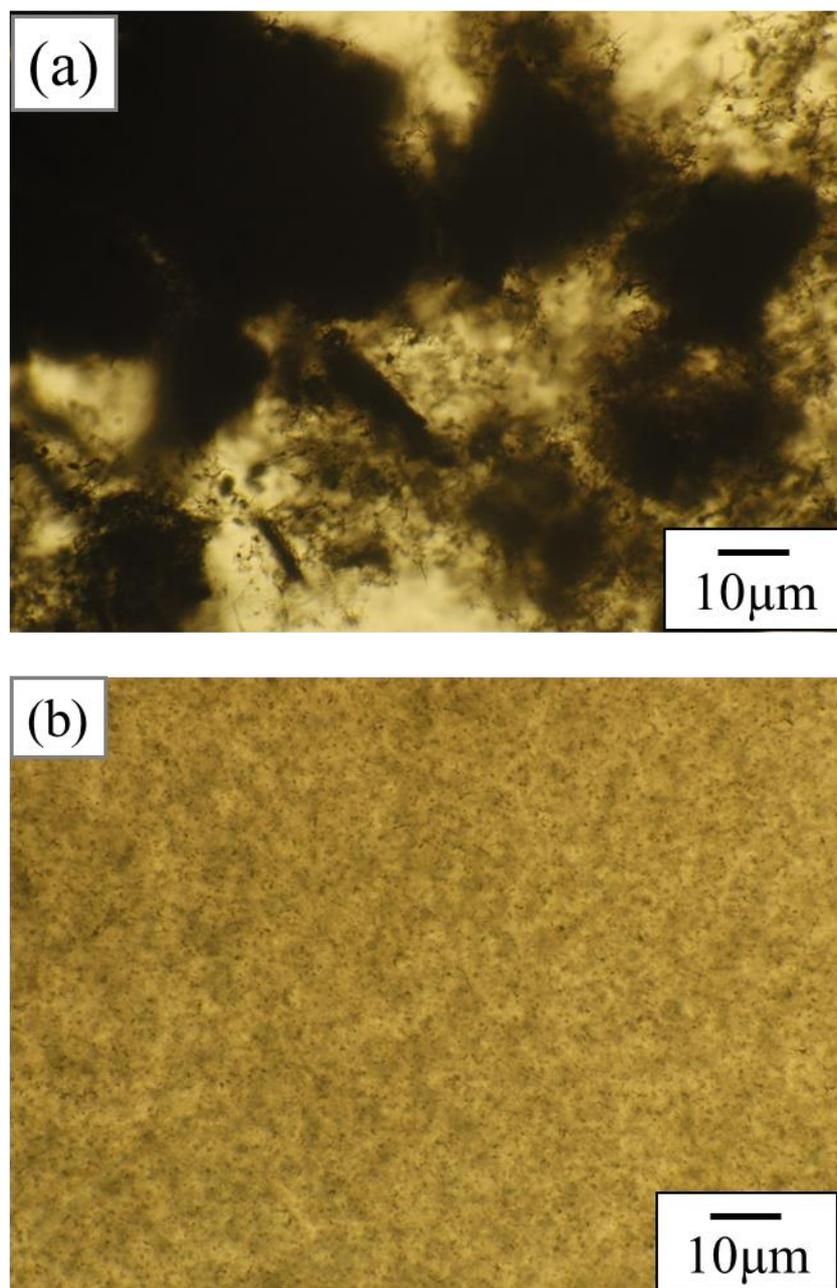


Fig. 3-3 Optical micrographs of the CNT suspensions prepared by (a) ball milling and (b) bead milling.

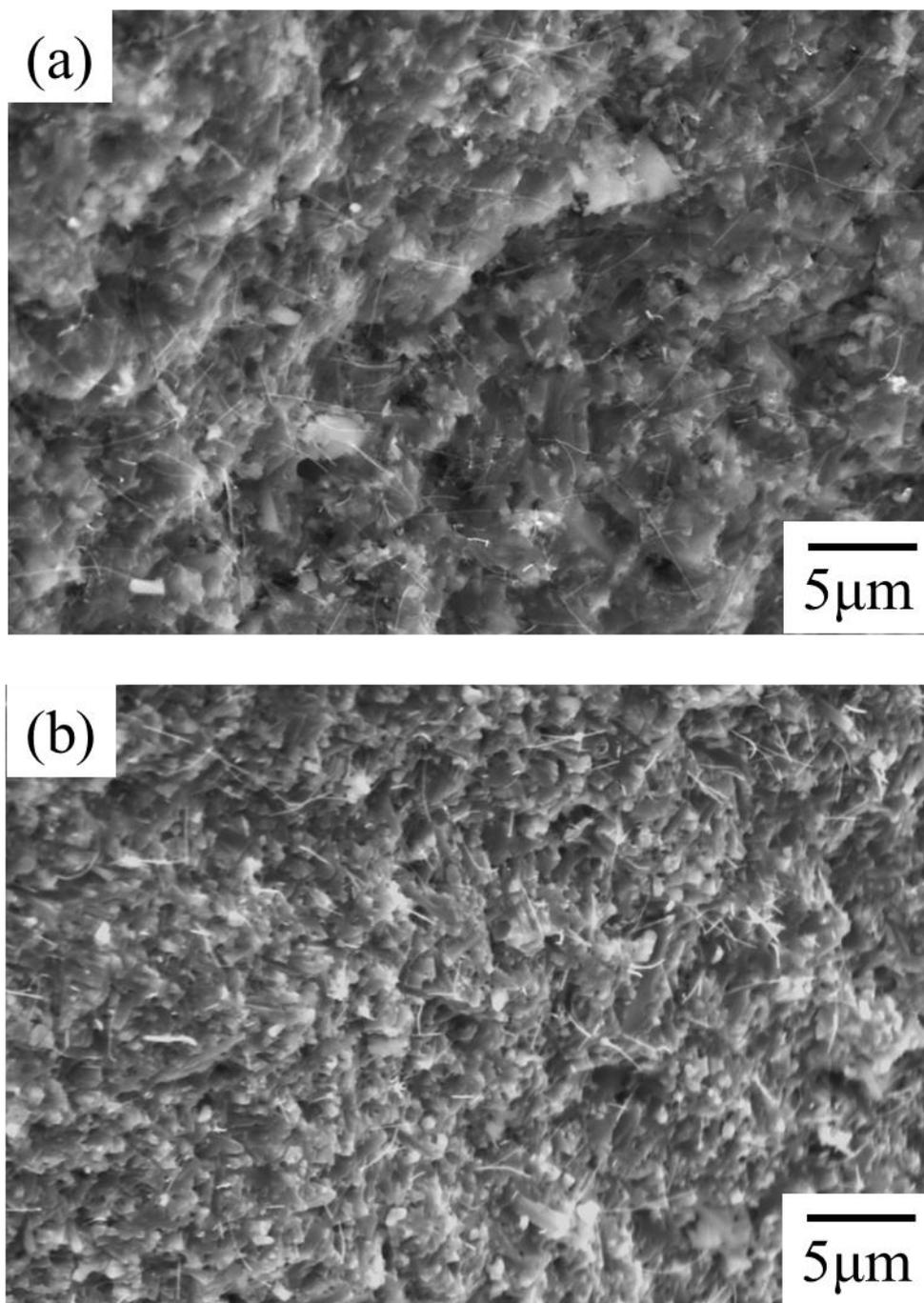


Fig. 3-4 SEM images of fracture surface of CNT-dispersed Si₃N₄ ceramics with 1.0 wt% CNT fired at 1600°C prepared by (a)ball milling and (b)bead milling.

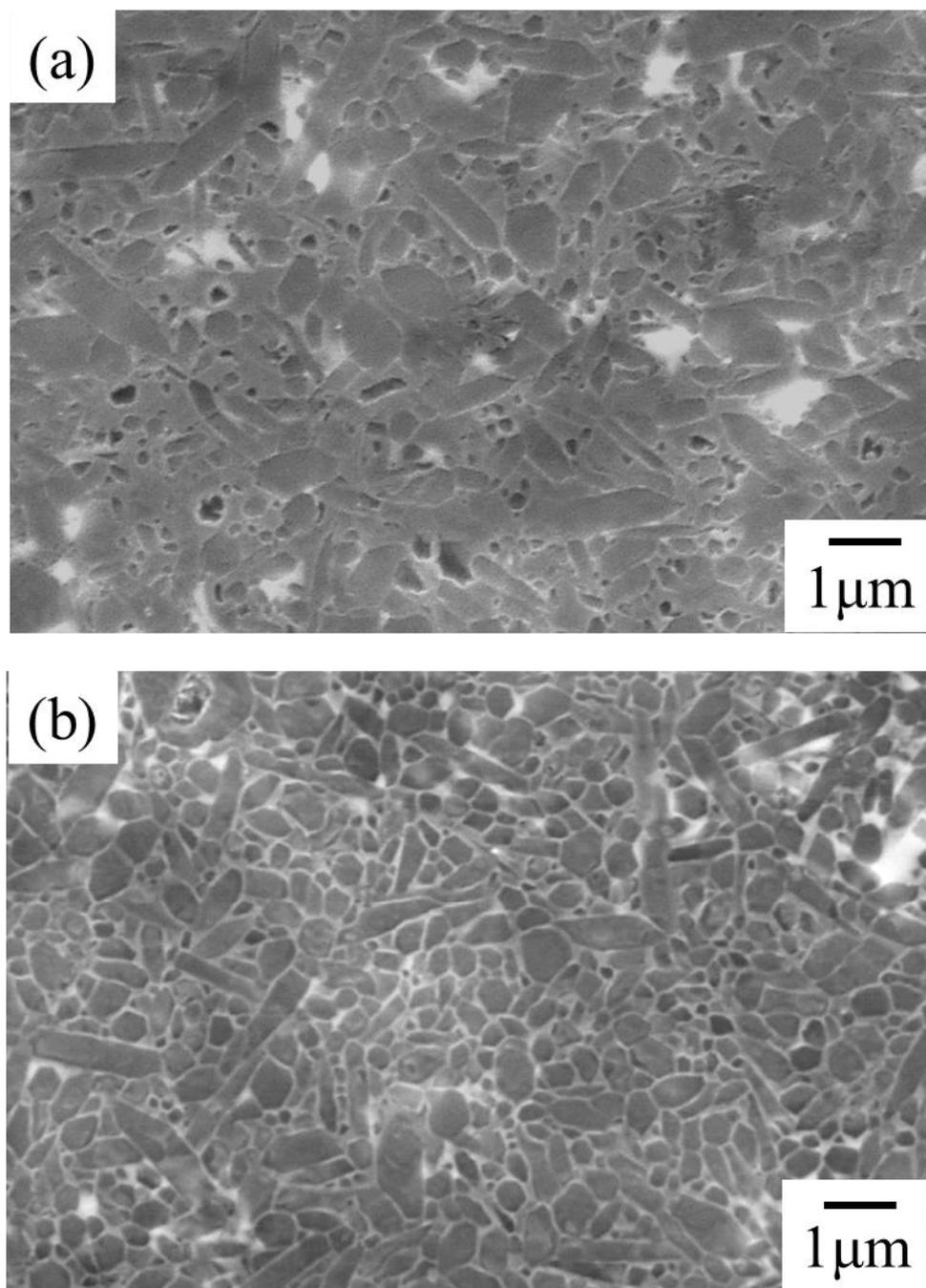


Fig. 3-5 SEM images of etched surface of CNT-dispersed Si₃N₄ ceramics with 1.0 wt% CNT fired at 1600°C prepared by (a)ball milling and (b)bead milling.

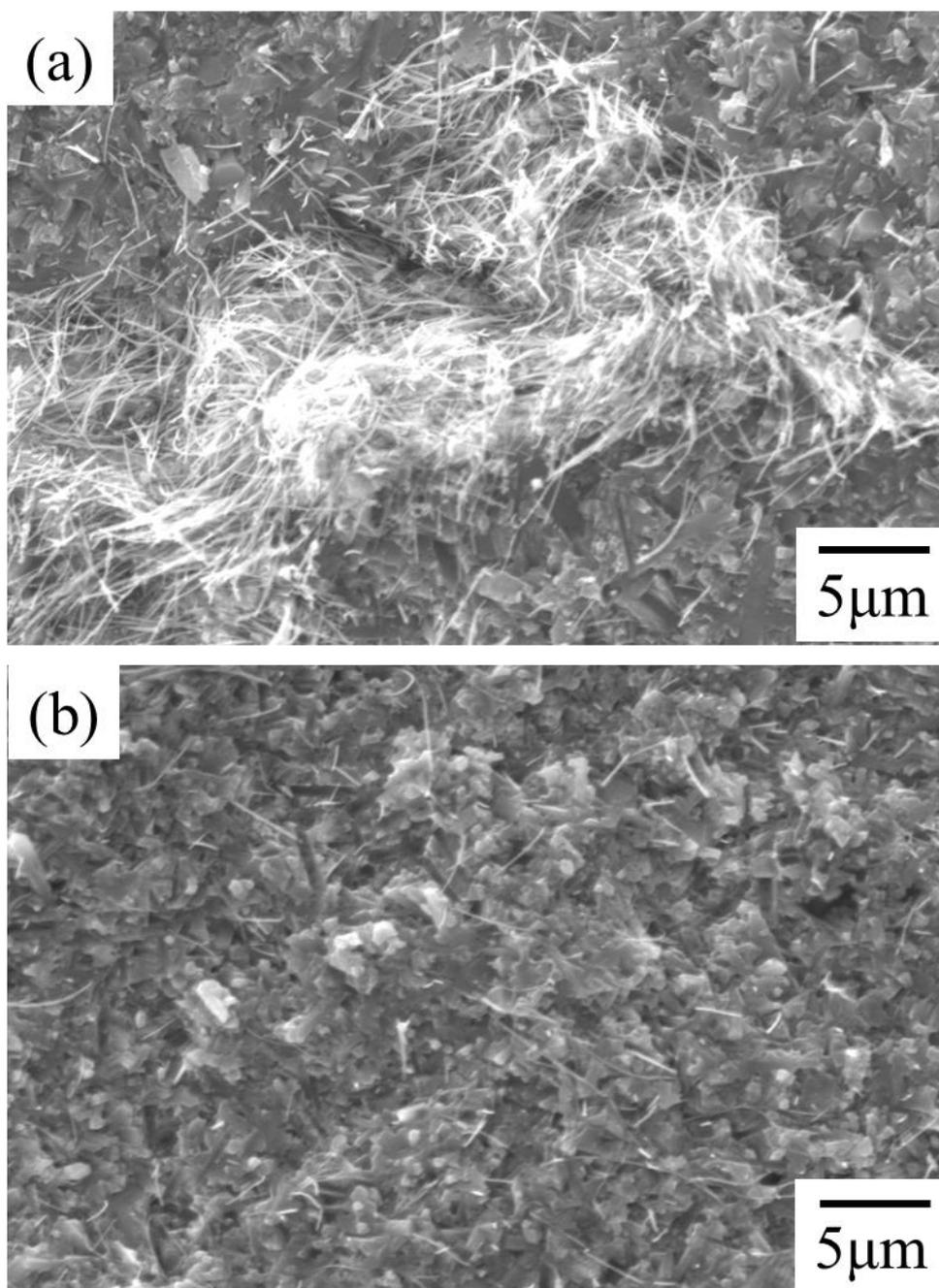


Fig. 3-6 SEM images of fracture origin of CNT-dispersed Si₃N₄ ceramics fired at 1600°C prepared by (a)ball milling and (b)bead milling.

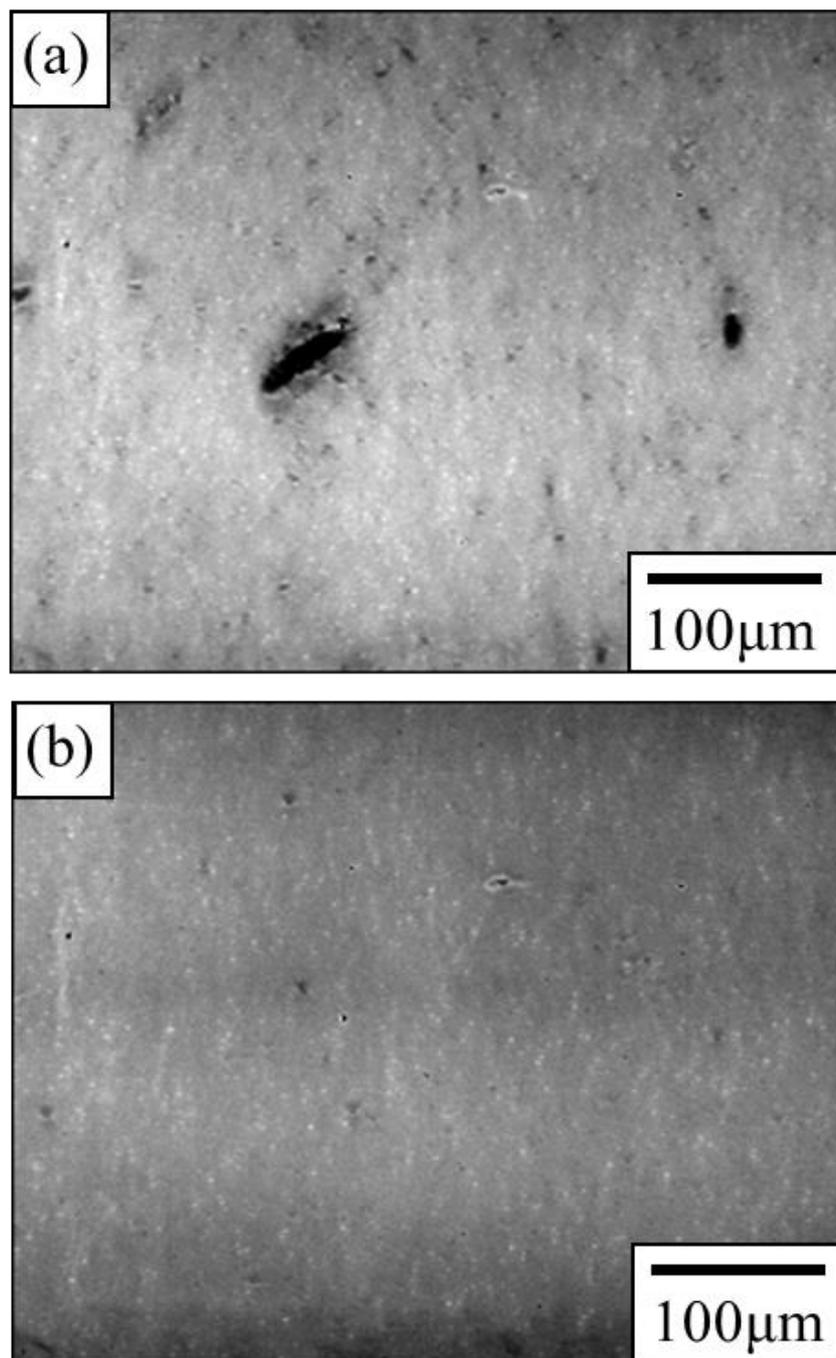


Fig. 3-7 Inner structure images of CNT-dispersed Si₃N₄ ceramics fired at 1600°C prepared by (a)ball milling and (b)bead milling by IR microscopy.

Table 3-1 Characteristics of CNT-dispersed Si₃N₄ ceramics fabricated by various compositions and using bead milling or using ball milling fired at (a)1600°C and (b)1650°C.

(a)

Process	Bead milling		Ball milling		
CNT content (wt%)	0.5	1.0	0.5	1.0	No CNT
Relative density Upper: GPS (Lower: HIP) (%)	97.4 (99.8)	96.5 (99.6)	94.8 (99.5)	90.9 (93.8)	95.9 (99.9)
Bending strength (MPa)	1086	980	953	719	1068
Electrical conductivity (S/m)	1.5 x10 ⁻⁴	5.6	10	59	-
Fracture toughness (MPam ^{1/2})	7.1	7.1	6.8	8.6	6.9
Vickers hardness (kgf/mm ²)	1569	1511	1535	1150	1592

(b)

Process	Bead milling		Ball milling		
CNT content (wt%)	0.5	1.0	0.5	1.0	No CNT
Relative density Upper: GPS (Lower: HIP) (%)	97.1 (99.4)	95.4 (99.3)	94.9 (99.5)	94.5 (95.5)	96.3 (99.7)
Bending strength (MPa)	1083	871	874	711	982
Electrical conductivity (S/m)	1.5 x10 ⁻⁴	6.9	7.7	50	-
Fracture toughness (MPam ^{1/2})	7.5	7.5	7.1	8.1	7.5
Vickers hardness (kgf/mm ²)	1550	1511	1585	1306	1603

Table 3-1 Characteristics of CNT-dispersed Si₃N₄ ceramics fabricated by various compositions and using bead milling or using ball milling fired at (c)1700°C and (d)1750°C.

(c)	Process	Bead milling		Ball milling		
	CNT content (wt%)	0.5	1.0	0.5	1.0	No CNT
	Relative density Upper: GPS (Lower: HIP) (%)	97.8 (99.8)	94.3 (99.4)	96.4 (98.7)	93.6 (98.8)	95.9 (98.8)
	Bending strength (MPa)	983	934	932	834	866
	Electrical conductivity (S/m)	1.5 x10 ⁻⁴	10	1.3	48	-
	Fracture toughness (MPam ^{1/2})	7.5	7.5	7.2	7.3	7.1
	Vickers hardness (kgf/mm ²)	1550	1511	1572	1513	1613

(d)	Process	Bead milling		Ball milling		
	CNT content (wt%)	0.5	1.0	0.5	1.0	No CNT
	Relative density Upper: GPS (Lower: HIP) (%)	97.0 (99.2)	94.2 (99.1)	95.5 (98.2)	94.5 (92.4)	95.9 (98.6)
	Bending strength (MPa)	938	853	602	615	750
	Electrical conductivity (S/m)	1.5 x10 ⁻⁴	11	0.04	15	-
	Fracture toughness (MPam ^{1/2})	6.8	6.9	6.9	7.9	8.3
	Vickers hardness (kgf/mm ²)	1528	1500	1523	1157	1244

第4章

CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく CNT分散 Al₂O₃セラミックスの高強度化

4.1 緒言

前章では、HfO₂添加による低温からの緻密化とビーズミルによるCNTの均一分散化により、緻密なCNT分散 Si₃N₄セラミックスの高強度化を達成した。このCNTの均一分散化に基づくCNT分散セラミックスの高強度化手法が母材に依らず適用可能か検討することはCNT分散セラミックスの発展のために必要である。そこで本章では高強度化に有効であったビーズミルによるCNTの高分散化手法をAl₂O₃にも適用し、緻密で高強度なCNT分散 Al₂O₃セラミックスを作製することを目的とした。Al₂O₃は高強度、高硬度といった優れた機械的特性や耐熱性、耐腐食性といった化学的安定性を有する代表的なファインセラミックスであり¹⁾、Si₃N₄と同様に絶縁性を有するので、CNTの分散により導電性を付与できれば更なる応用拡大が期待できる。しかし、Al₂O₃の焼結は固相焼結であり、緻密な焼結体を得るには液相焼結であるSi₃N₄とは異なる緻密化促進プロセスが必要となる。本章ではAl₂O₃の焼結を放電プラズマ焼結法²⁾(以下SPS)により行った。SPSは黒鉛などの導電性を有するモールドに原料粉体を投入し、パルス状電流を低電圧で直流通電することで急速に昇温して短時間で緻密化する手法であり、CNT分散 Al₂O₃の緻密化もなされている³⁾。ビーズミルによるCNTの高分散化とともに、低温焼結可能な手法として知られているSPSにより、CNT分散 Al₂O₃セラミックスを作製した。

4.2 実験方法

4.2.1 CNT分散スラリーの調製

CNT分散スラリーの調製は前章と同様の手法(Fig. 3-1)で行い、ビーズミル(アシザワ・ファインテック(株)製, Mini Cer)を用いて処理した。このビーズミルを用いてCNTの形状を維持したまま、CNTを液中に均一分散できることがYoshioらによって報告されている⁴⁾。CNTは前章同様に直径約60 nm、長さ約6 μmのMWCNT(昭和電工(株)製, VGCFs)を用いた。溶媒にはエタノールを用いた。分散剤にはカチオン系分散剤である分子量

第 4 章
CNT の均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT 分散 Al₂O₃ セラミックスの高強度化

250 のポリエチレンイミン(株日本触媒製, エポミン SP-103) (以下 PEI) を使用した。

前章と同様にまず, 400g(約 500ml)のエタノールと PEI をビーズミル内に投入した。CNT 分散スラリーの条件は, CNT 添加量を溶媒であるエタノールに対して 0.2 wt%とし, 分散剤の添加量をその 5 倍量である 1.0 wt%とした。ビーズミルのポンプを稼働させ, ローターを回転させないままエタノールをビーズミル内で 10 回通過させエタノールと PEI を混合した。次にエタノールに対して 0.2 wt%となるように秤量した CNT にビーズミル内で調製した分散剤を添加したエタノールを 200ml 加えて混合した。このスラリーに対して超音波ホモジナイザー(Sonics & Materials, Inc. 製, VCX600)にて出力 40 %, 1 秒照射, 1 秒休止のパターンにて 20 分間処理を施した。この超音波分散処理を施した CNT スラリーを少量ずつビーズミル内に投入した。粉砕メディアは直径 300 μ m の Al₂O₃ ビーズ(株ニッカトー製, SSA-999S)を用い, 回転数 3000rpm, 2h の条件でビーズミル処理を施した。

4.2.2 原料粉体の調整

本章では, アルミニウムイソプロポキシド (AIP) の加水分解により生成するアルミナをマトリクスとして, CNT 分散 Al₂O₃ セラミックスを製作した。

Fig. 4-1 にゾル-ゲル法によるアルミナの作製および CNT との複合化のフローチャートを示す。前節で調製した CNT 分散スラリーに, 加水分解後の Al₂O₃ 中の CNT 量が 0.2~4wt%となる量の AIP を溶解させた。その後, 水を加えて加熱することで加水分解を進行させ湿潤ゲルを得た。この湿潤ゲルを 80°C で 24h 保持して乾燥ゲルを得た。得られた乾燥ゲルを 1000 μ m の篩を用いて通篩して目的の粉体を得た。

4.2.3 脱脂

合成した粉体に含まれる有機物を除去するために脱脂を行った。4.2.2 で得られた粉体を Al₂O₃ ボートに入れ, 管状電気炉内に挿入した。このときの昇温プログラムは前章と同様(Fig. 2-3)である。このプログラムに従って昇温し, 40 l/min の空気気流中, 250°C, 3 h の条件で脱脂した後, さらに, 500°C, 3 h の条件で脱脂した。脱脂前後の粉体重量を測定し, 重量変化を調べた。

4.2.4 焼成

焼結体の作製には、短時間で緻密化を進行させるため、放電プラズマ焼結装置（富士電波工機(株)製, SPS-1050)を用いた。脱脂した混合粉体をφ 25 mmの黒鉛モールドに充填し、80MPaで一軸加圧しながら昇温した。Fig. 4-3に焼成温度 1300°Cを例に昇温プロファイルを示す。焼成条件は0.1MPa加圧のAr雰囲気下とし、昇温速度が600°Cまでは200°C/min、600~1200°Cまでは100°C/min、1200°C~は20°C/minとなるように昇温し、収縮が停止したところで1min保持するした。所定の時間だけ保持した後、室温まで自然放冷した。

4.2.5 研削・鏡面研磨

平面研削盤(株)ワシノエンジニアリング製, SG-45FⅡH)を用いて、焼結後の試料に研削加工を施した。ペレット状の試験片を鉄板にワックスで接着し、試料両面を140番および400番のダイヤモンド砥石を用いて研削した。板状試験片については、加工後厚さ3mmになるように試料両面を均等に研削した。研削後、鉄板の上にAl₂O₃板をワックスで固定し、さらにその上に研削した試料を同様に固定した。その後、その試料を同様に固定し、一つ辺りの試験片が幅4mmになるようにダイヤモンドカッターで切り出した。

研削後の試料について、セラミックス研磨機(Buehler製, Ecomet)を用いて鏡面研磨処理を施した。試験片を試料台にワックスで接着、ホルダーに試料台を固定した後、粒径15μmダイヤモンド研磨ディスク(Buehler製, 15-6215)により回転速度を120rpm、研磨時間を10~20minの条件で各試料の面出しを行った。この後、研磨用バフ(Buehler製, 40-1112)に粒径9μmのダイヤモンドサスペンション(Buehler製, 40-6533)を噴霧間隔を15sec、噴霧時間を0.2secとして噴霧しながら回転速度を120rpm、研磨時間を40~60minの条件で一次研磨を行い、次に研磨用バフ(Buehler製, 40-7452)に粒径6μmのダイヤモンドサスペンション(Buehler製, 40-6532)を噴霧間隔を15sec、噴霧時間を0.2secとして噴霧しながら回転速度を120rpm、研磨時間を40~60minにて二次研磨を行った。最後に研磨用バフ(Buehler製, 40-8022)に粒径3μmのダイヤモンドサスペンション(Buehler製, 40-6531)を噴霧間隔を15sec、噴霧時間を0.2secとして噴霧しながら回転速度は120rpm、研磨時間は40

～60 min の条件で仕上げの研磨を行い鏡面状に加工した。

4.2.6 評価

得られた各焼結体に対して相対密度の測定、構成相の同定、微構造観察、内部構造観察、導電率、3点曲げ強度、比誘電率の測定を行った。

(1) 相対密度の測定

アルキメデス法により、焼成後の試料における嵩密度の測定を行った。その際、嵩密度は次式を用いて算出した。

$$D_v = \frac{W_D}{W_W - W_H} \times \rho_w \quad (4-1)$$

ここで D_v は嵩密度、 W_D は乾燥重量、 W_W は含水重量、 W_H は水中重量、 ρ_w は測定時の水温での水の密度である。

(2) 構成相の同定

各焼結体の研削加工した面に対して、X線回折装置(株式会社リガク製, Multi Flex)を用いて構成相の同定を行った。測定条件は、CuK α 線、加速電圧を40 kV、管電流を20 mA、受光スリットを0.15 mm、範囲を2 θ で20°~70°とした。構成相の同定のためのデータベースには、粉体回折標準委員会(JCPDS)のInorganic Phasesを使用した。

(3) 微構造観察

得られた焼結体を鏡面研磨した後、イオンスパッタリング装置(日本電子株式会社製, JFC-1100)を用いて金蒸着を施した。そのときの条件は電圧1.2 kV、電流20 mA、保持時間160 secで金が30 nm着く程度で処理した。走査型顕微鏡(日本電子株式会社製, JSM-6390LV)を用いて作製したサンプルを観察した。

(4) 導電率の測定

断面積が1 × 4 mmの試験片に銀ペーストを塗布し、前章と同様(Fig. 2-5)に端子を作製した。これをデジタルマルチメーター(株式会社東陽テクニカ

第 4 章
CNT の均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT 分散 Al₂O₃ セラミックスの高強度化

製, MODEL2001 および Hewlett Packard 製, 34401A) と直流安定化電源装置(菊水電子工業(株)製, PMC160-0.4A)を接続した. 直流四端子法では, 電極と試料間の接触抵抗を無視できる. 導電率は次式で算出した.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{a}{b} \quad (4-2)$$

ここで σ は導電率, V は端子間の電圧, I は試料に流れた電流, a は電圧測定のための端子間距離, b は試料断面積である.

(5) 体積抵抗率の測定

導電率が 10^{-8} S/m 以下の試料については, 直流三端子法による体積抵抗率を測定した. Fig. 4-3 に示すように直流三端子法による体積抵抗率の測定は, 超絶縁計(日置電機(株)製, SM-8220)と平板試料用電極(日置電機(株)製, SME-8311)を用い, 測定電圧を 10~1000V まで変化させて行った. 体積抵抗率は, 次式から算出した.

$$\rho = \frac{\pi D_1^2}{4t} R_V \quad (4-3)$$

ここで ρ は体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$), D_1 は主電極の直径(19.6 mm), t は試料の厚さ(mm), R_V は測定した体積抵抗(Ω)である.

(6) 曲げ強度の測定

前章と同様に各試料の曲げ強度を万能試験機(島津製作所(株)製, オートグラフ AG-X)を用いて 3 点曲げ試験により室温で測定を行った. 測定は各組成に対して 5 本以上行い, 平均値を求めた. 3 点曲げ試験は, 試験片の寸法を $3 \times 4 \times 20$ mm, 支点間のスパンを 16 mm, クロスヘッドスピードを 0.5 mm/min とし, 鏡面研磨が施されている面を引っ張り面とした. 得られた破壊荷重 P_f から次式により曲げ強度 σ_f を算出した.

$$\sigma_f = \frac{3P_f L}{2bh^2} \quad (4-4)$$

第 4 章
CNT の均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT 分散 Al₂O₃ セラミックスの高強度化

ここで、 P_f は破壊荷重(N)、 b は試験片の幅(mm)、 h は試験片の厚さ (mm)、 L は下部スパン長さ(mm)である。また、3 点曲げ試験を行った後、各試料について SEM を用いて破面組織の観察を行った。

(7)比誘電率の測定

比誘電率は、プレシジョン LCR メータ (Agilent Technologies 製, 4284A) および誘電体テストフィクスチャ (Agilent Technologies 製, 16451B) を接続して、平行板コンデンサ法により測定した。測定電圧を 10V として周波数は 1 MHz で試料のキャパシタンス C を測定した。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 相対密度

Fig. 4-4 に得られた焼結体の相対密度と CNT 添加量の関係を示す。いずれの CNT 添加量においても、相対密度 95 % 以上の緻密な焼結体を得られた。前章までの Si₃N₄ 分散セラミックスの相対密度の傾向とは異なり、CNT 添加量の増加に伴う相対密度の低下は見られなかった。このことは SPS により低温から短時間で急速昇温することで、CNT の焼失とそれに伴う気孔の生成は起こらなかったためであると考えられる。また、SPS による緻密化を行った際に、収縮停止の温度が試料により異なっていた。このことについては後の 4.3.6 節にて考察する。

4.3.2 構成相

Fig. 4-5 に得られた焼結体の構成相を示す。いずれの CNT 添加量においても、高温安定相である α -Al₂O₃ のピークと炭素のピークが見られた。CNT 添加による構成相への影響は見られなかった。加水分解により得られたアルミナ水和物は、脱脂した後に γ -Al₂O₃ に変化し、SPS により全て高温安定相である α -Al₂O₃ に相転移したと考えられる。これは、一般的なゾル-ゲル法による α -Al₂O₃ の生成と一致している⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾。

4.3.3 微構造

Fig. 4-6 に得られた焼結体の破面の SEM 像を示す。白いチューブ状の粒子が CNT である。前章までと同様にボールミルによる分散では CNT の凝集体が観察された。しかし、同量の CNT 添加量においてもビーズミ

第 4 章
CNT の均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT 分散 Al₂O₃ セラミックスの高強度化

ルにより作製した試料では CNT の凝集体は観察されなかった。これは、ボールミルでは CNT の分散が不十分であったのに対して、ビーズミルでは CNT が均一分散したことに起因していると考えられる。すなわち、ビーズミルによる CNT の均一分散化手法が Al₂O₃ を母材とした場合にも適用可能であることがわかった。また、CNT は Al₂O₃ 粒子間に存在していることも確認された。さらにビーズミルにより CNT を分散した試料では、Al₂O₃ の粒径がボールミル分散後の試料の粒径よりも小さくなっていた。また、CNT 添加量の増加に伴い粒径も小さくなっていた。このことは、前章と同様にビーズミルによって粒界中に均一かつ多く分散した CNT が粒界の移動を抑制し、Al₂O₃ 粒子がより微細になったものと考えられる。

4.3.4 曲げ強度

Fig. 4-7 に得られた焼結体の曲げ強度を示す。CNT 分散 Al₂O₃ セラミックスの曲げ強度は、CNT 無添加では 550 MPa であった。一方、ビーズミルにより作製した CNT 分散 Al₂O₃ セラミックスの曲げ強度は、CNT 添加量 1.0 wt% では 578 MPa、CNT 添加量 4.0 wt% では 623 MPa であり、CNT 添加による強度の低下は見られなかった。これに対して、ボールミルにより作製した CNT 分散 Al₂O₃ セラミックスの曲げ強度は、CNT 添加量 1.0 wt% では 507 MPa、CNT 添加量 4.0 wt% では 332 MPa であった。

すなわち、ボールミルで作製した試料では CNT 添加量の増加により曲げ強度が低下したのに対して、ビーズミルにより作製した試料は CNT 添加量によらず、CNT 無添加の試料と同等の高い曲げ強度を示した。これは前章で示した母材を Si₃N₄ セラミックスとした場合と同様であり、ビーズミルによる CNT の均一分散化によって破壊源となりうる CNT の粗大な凝集体が解砕され破壊源寸法が低減されたため、曲げ強度が向上したと考えられる。

Fig. 4-8 に CNT 添加量 4.0wt% におけるボールミル試料およびビーズミル試料の破壊源近傍における破面の SEM 写真を示す。ボールミルでは CNT の分散が不十分であり、CNT の凝集体および気孔が多く観察された。一方、ビーズミルでは CNT の凝集体は見られず、良く分散している様子が観察された。これら CNT の分散性が CNT 分散セラミックスの強度に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

4.3.5 電気的特性

Fig. 4-9 に得られた焼結体の導電率を示す。CNT 分散 Al₂O₃ セラミックスの導電率は、CNT 添加量 1.0 wt% (1.9 vol%) のときビーズミル分散系では 1.5×10^{-9} S/m、ボールミル分散系では 1.3 S/m であった。また、ビーズミル分散系では CNT 添加量が増加するとともに導電率は増加し、CNT-2 wt% (3.7 vol%) では 8 S/m、CNT-3wt% (5.5 vol%) では 37 S/m、CNT-4wt% (7.3 vol%) では 189 S/m となった。同量の CNT を添加した系では、ビーズミルにより CNT を均一分散した試料のほうがボールミルにより CNT を分散した試料よりも低い導電率を示した。この結果は前章の CNT 分散 Si₃N₄ セラミックスの結果と同じ傾向である。母材を Al₂O₃ にした場合でも、CNT の分散・凝集状態が導電率に影響を及ぼしていると考えられる。

CNT 分散セラミックスの導電性の発現はパーコレーション理論で説明され、次式のように表される。

$$\sigma = \sigma_0(f - f_c)^{v_\sigma} \quad (4-5)$$

ここで σ は系全体の導電率、 σ_0 は定数、 f は導電性粒子の体積分率、 f_c はパーコレーション閾値、 v_σ は指数である。導電性に関する CNT のパーコレーション閾値を計算するため、式(4-5)を変形した式(4-6)を用いた。

$$\ln \sigma = v_\sigma \ln(f - f_c) + \ln \sigma_0 \quad (4-6)$$

Fig. 4-10 に $\ln \sigma$ と $\ln(f - f_c)$ の関係を示す。ただし、 f_c 、 σ_0 、 v_σ は式(4-6)と実験結果からの最小二乗法により求めた。 $\ln \sigma$ と $\ln(f - f_c)$ が直線関係にあることから、CNT 分散 Al₂O₃ セラミックスの導電率はパーコレーション理論に従うことがわかった。このときのパーコレーション閾値 f_c は 1.89 vol% であった。

また、Fig. 4-11 に示すように、CNT 添加量の増加に伴い誘電率も増大した。パーコレーション理論において、誘電率と導電粒子の体積分率も以下の式のような関係にあり、閾値近傍で誘電率は極大となることが知られている⁹⁾。

第 4 章
CNT の均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT 分散 Al₂O₃ セラミックスの高強度化

$$\varepsilon = \varepsilon_0(f_c - f)^{-v_\varepsilon} \quad (4-7)$$

ここで ε は系全体の誘電率, ε_0 は定数, v_ε は指数である. 導電率と同様に解析するために, 式(4-7)を変形した式(4-8)を用いた.

$$\ln \varepsilon = \ln \varepsilon_0 - v_\varepsilon \ln(f_c - f) \quad (4-8)$$

Fig. 4-12 に $\ln \varepsilon$ と $\ln(f_c - f)$ の関係を示す. ただし, f_c は導電性パーコレーションで求めた値を用い, ε_0 と v_ε は式(4-8)と実験結果からの最小二乗法により求めた. 導電性パーコレーションと同様に直線関係があった. このような CNT 添加量の増加にともなう誘電率の増加は, CNT のクラスターが成長したことに起因すると考えられる.

4.3.6 緻密化温度

前述したとおり, SPS における緻密化過程において CNT 添加量により収縮が停止する温度が異なっていた. 本章ではこの温度を緻密化温度と定義した. Fig. 4-13 に緻密化温度と CNT 添加量の相関を示す. 緻密化温度は CNT の添加により大きく低下し, CNT 1.0wt% 以上の領域では増加した. これより, CNT には Al₂O₃ の緻密化促進効果と抑制効果があると考えられる. そこで, 放電プラズマ焼結における Al₂O₃ の緻密化に CNT の添加が及ぼす影響について, 以下の 2 つの観点から考察した.

1) CNT 添加量がパーコレーション閾値以上での緻密化抑制

SEM による微構造観察から確認したように, ビーズミルにより CNT は焼結体中に均一に分散し, Al₂O₃ の粒界中に存在していた. SPS 焼成過程において, CNT は Al₂O₃ の焼結収縮の際に高温で変形しない. その結果, 粒界の移動は抑制され, 全体の収縮も抑制される. このために, 緻密化温度が上昇したと考えられる.

2) CNT 添加量がパーコレーション閾値以下での緻密化促進

放電プラズマ焼結における Si₃N₄ セラミックスの粒子再配列の温度低下でのエレクトロウエッティングによる緻密化促進が報告されている

第4章
CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化

¹⁰⁾ ．しかし、本章において用いた Al_2O_3 は固相焼結で緻密化するため、液相焼結が条件となるエレクトロウエッティングは生じない．一方、CNT 添加量がパーコレーション閾値以下では、絶縁体中に導電体が分散している状態であり、CNT と母材の Al_2O_3 は CNT を抵抗 R とした RC 直列回路を形成していると見なすことができる．SPS はパルス直流電圧を試料に印加する手法である．このような系では過渡現象による発熱の影響が考えられる．すなわち、前述のような RC 直列回路であれば、パルス通電時に CNT に電流が流れ、その結果ジュール熱による発熱が局部的に生じると考えられる．その結果、局部的に物質移動が促進されて緻密化が進行すると考えられる．また、抵抗におけるジュール熱は誘電率に比例することから、誘電率の増加すなわち CNT 添加量の増加とともに緻密化温度が低下する傾向も妥当であると考えられる．

4.4 結言

本章では第3章で高強度化に有効であったビーズミルによる CNT の均一分散化を Al_2O_3 にも適用し、低温焼結可能な手法として知られている放電プラズマ焼結法 (SPS) により、CNT 分散 Al_2O_3 セラミックスを作製した．ビーズミルによる CNT の均一分散化と放電プラズマ焼結による緻密化により、高強度な CNT 分散 Al_2O_3 セラミックスが作製できた．母材を Al_2O_3 にした場合でも、ビーズミルによって高強度な CNT 分散セラミックスを作製できることが明らかとなった．しかし、CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスと同様に、ボールミルした試料と比較してビーズミルにより CNT を分散した場合には、導電率は低い値に留まることが分かった．また、CNT の添加が放電プラズマ焼結における Al_2O_3 の緻密化挙動に影響を及ぼすことも明らかとなった．

第4章
CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT分散Al₂O₃セラミックスの高強度化

参考文献

- 1) (独)日本学術振興会高温セラミック材料第124委員会編, “先進セラミックスの作り方と使い方”, 日刊工業新聞社 (2005).
- 2) Z. A. Munir, U. A. Tamburini and M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.*, **41**, 763-777 (2006).
- 3) Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao and M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [8] 1921-1927 (2002).
- 4) S. Yoshio, J. Tatami, T. Yamakawa T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, K. Aramaki and K. Yasuda, *Carbon*, [26] 4131-4137 (2011).
- 5) B. E. Yoldas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 286-288 (1975).
- 6) B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1856-1860 (1975).
- 7) S. M. Wolfrum, *J. Mater. Sci.*, **6**, 706-708 (1987).
- 8) 作花澄夫, “ゾル-ゲル法の科学 —機能性ガラスおよびセラミックスの低温合成—”, アグネ承風社 p.p. 50 (1988).
- 9) P. Potschke, S. M. Dudkin, I. Alig, *Polymer*, **44**, 5023-5030 (2003).
- 10) M. Belmonte, M. I. Osendi and P. Miranzo, *Scripta Mater.*, **65**, 273-276 (2011)

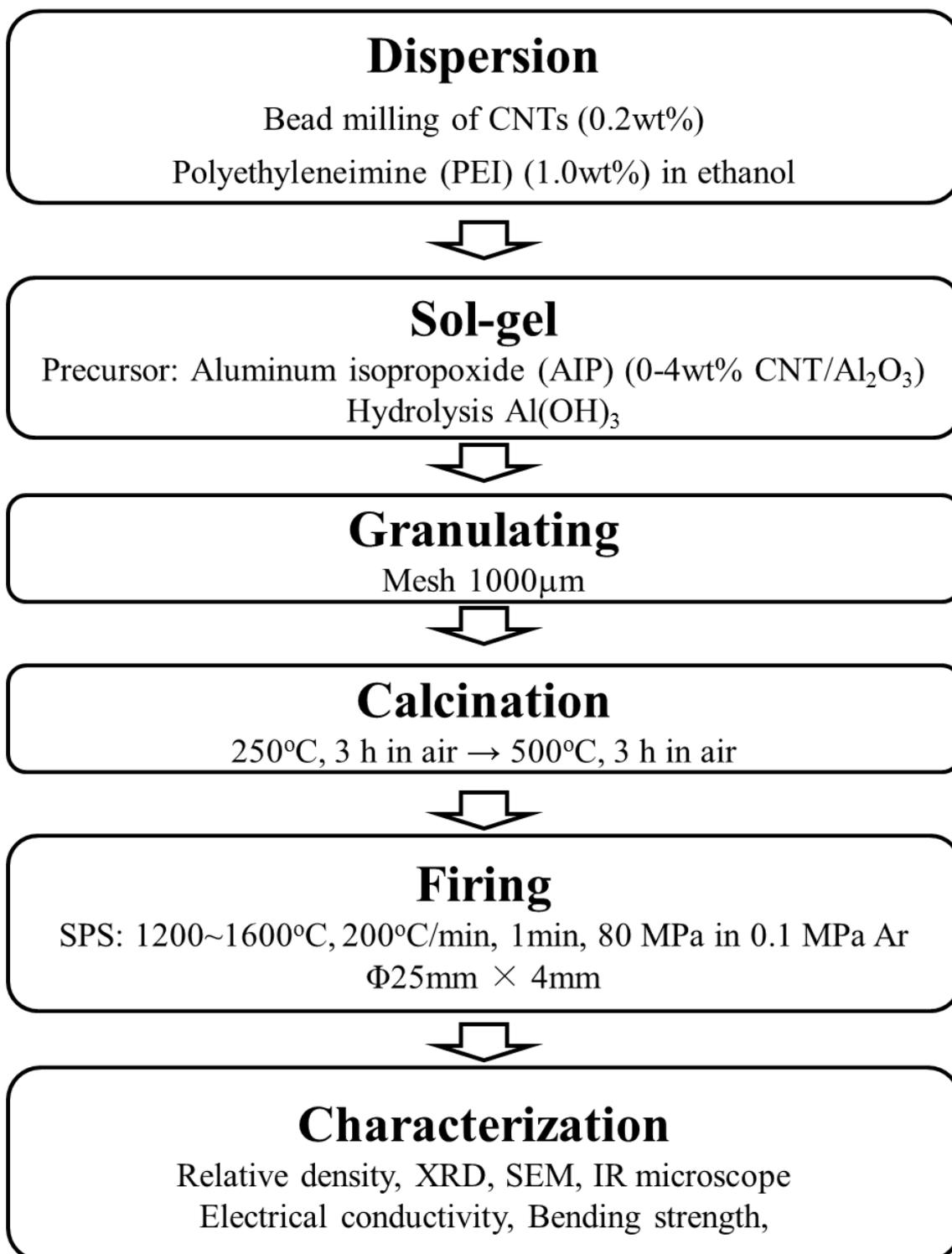


Fig. 4-1 Flow chart of experimental procedure.

第4章
CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT分散 Al₂O₃セラミックスの高強度化

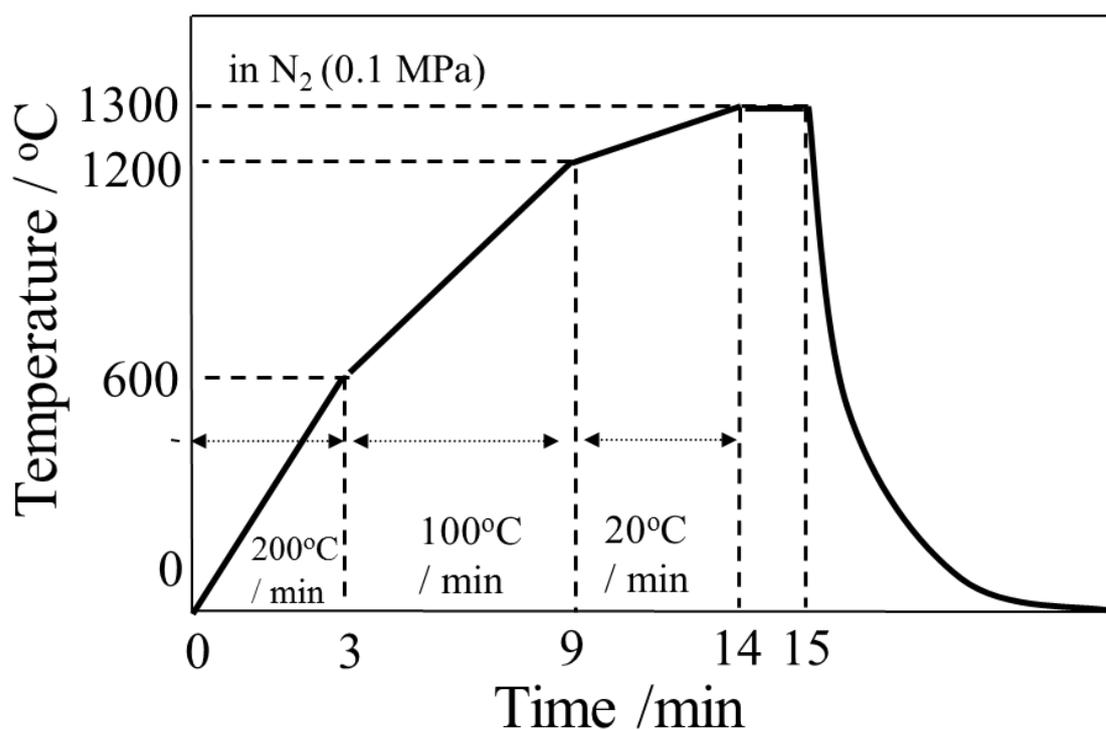


Fig. 4-2 Firing profile for spark plasma sintering of the samples.

第4章
CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化

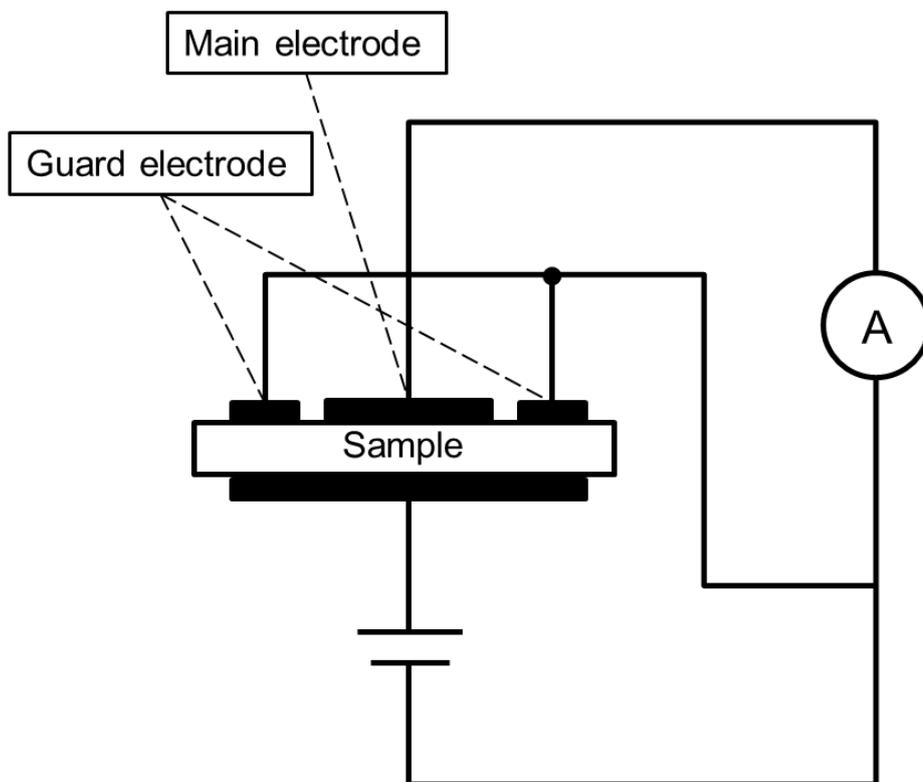


Fig. 4-3 Schematic illustration of 3-terminal method to measure volume resistivity.

第4章
CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化

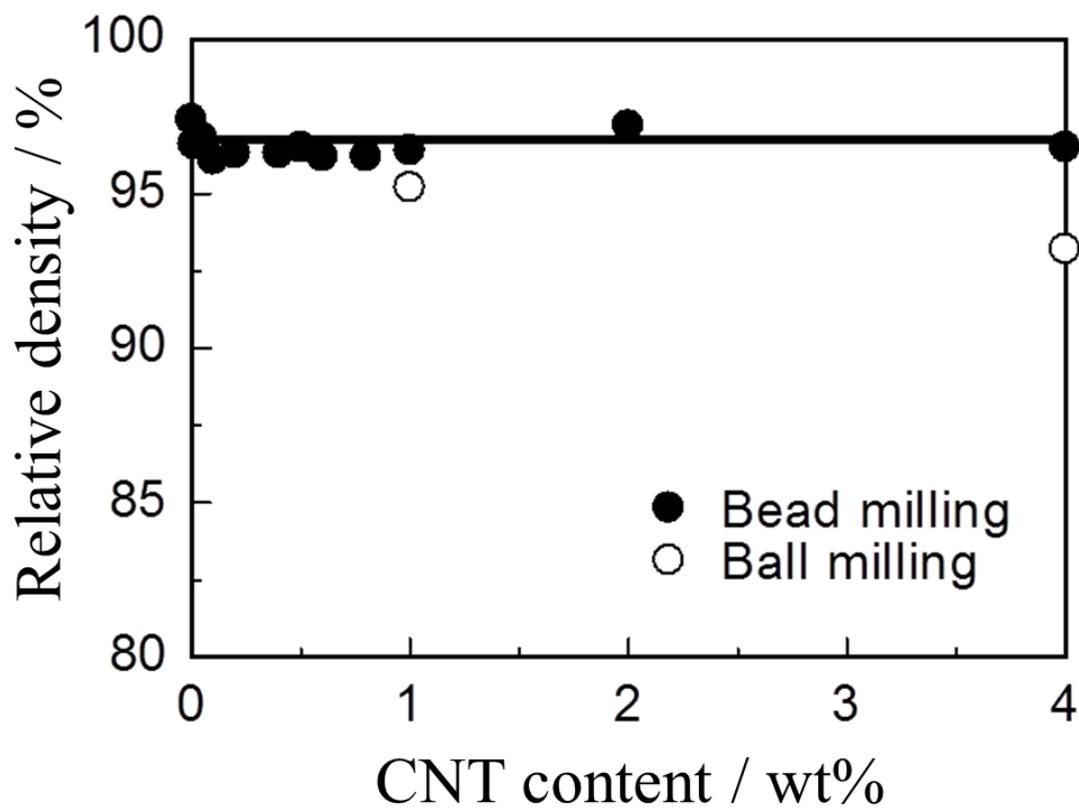


Fig. 4-4 Relative density of CNT-dispersed Al_2O_3 ceramics prepared by using bead milling.

第4章
CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化

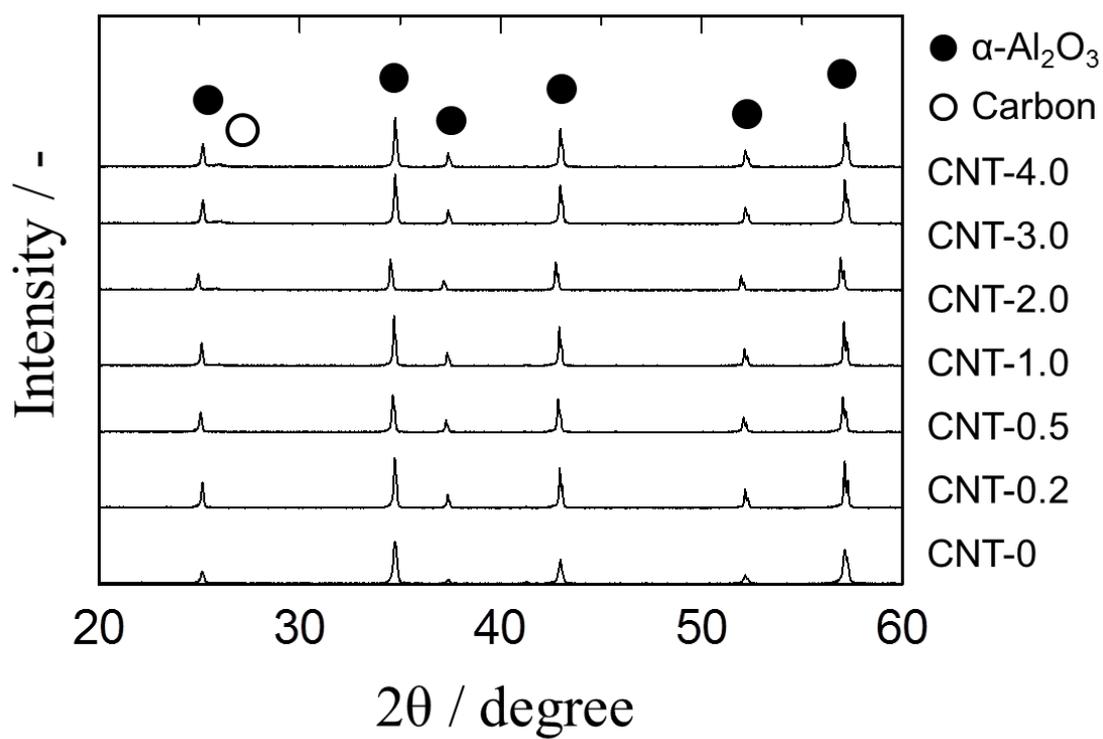


Fig. 4-5 XRD profiles of CNT-dispersed Al_2O_3 ceramics.

第4章
CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化

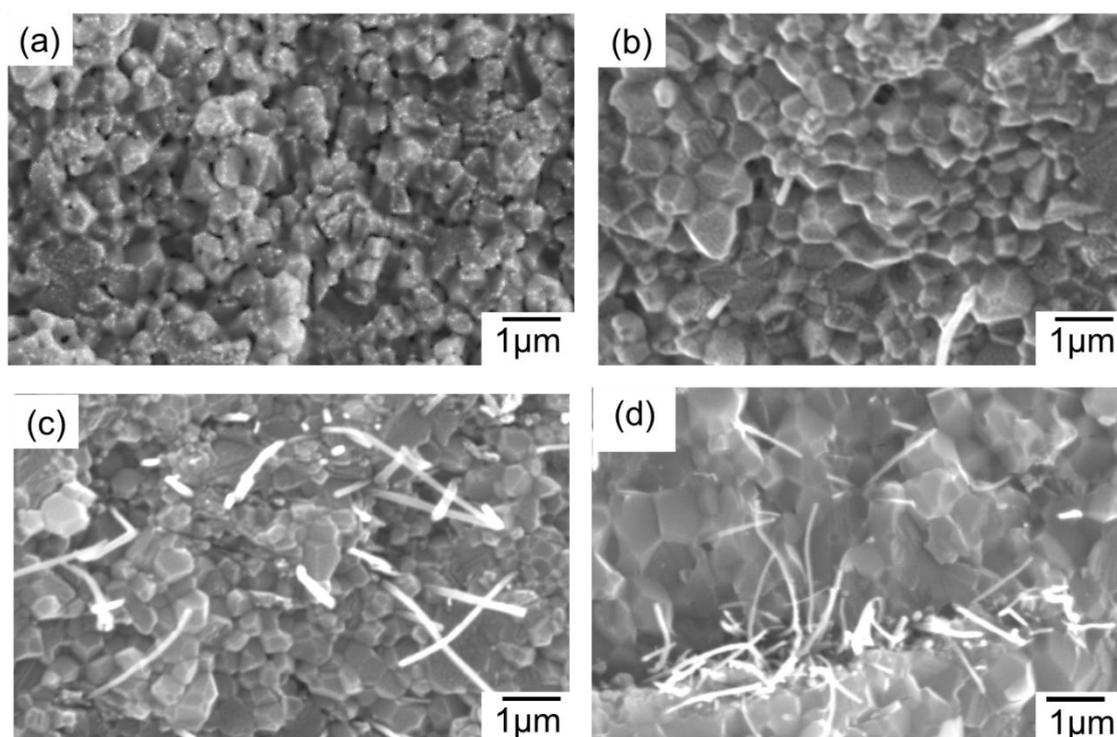


Fig. 4-6 SEM images of fracture surface of CNT-dispersed Al_2O_3 ceramics with different content of CNTs. (a)0wt%, (b)0.2wt% and (c)1.0wt% CNTs by bead milling, (d)1.0wt% CNTs by ball milling.

第4章
CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT分散Al₂O₃セラミックスの高強度化

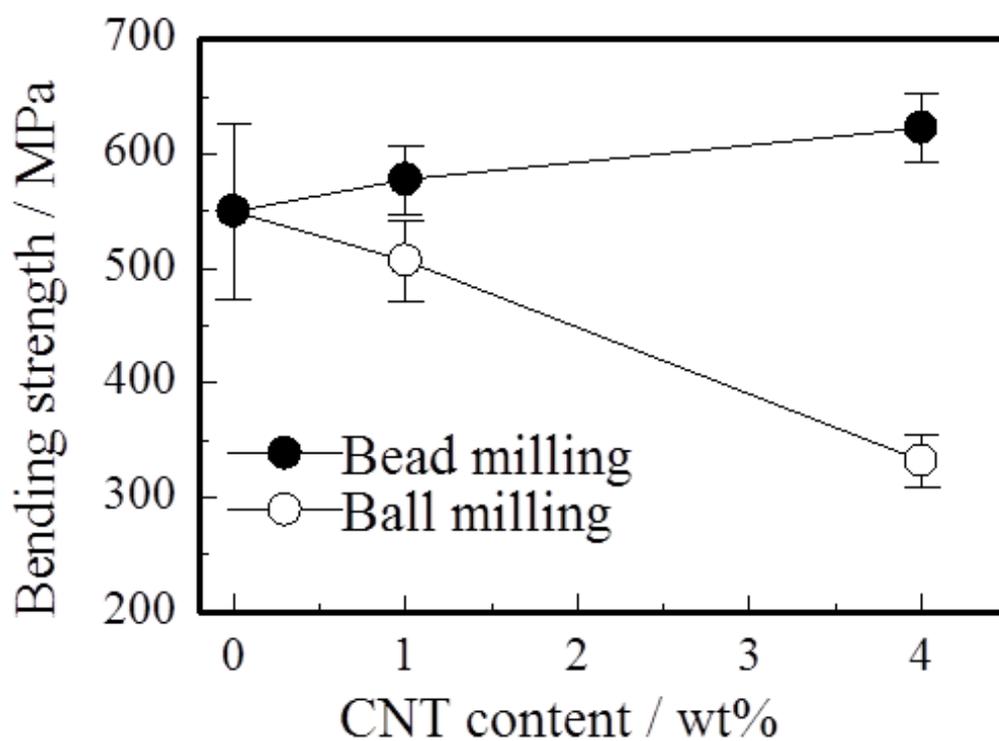


Fig. 4-7 Bending strength of CNT-dispersed Al₂O₃ ceramics.

第 4 章
CNT の均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT 分散 Al₂O₃ セラミックスの高強度化

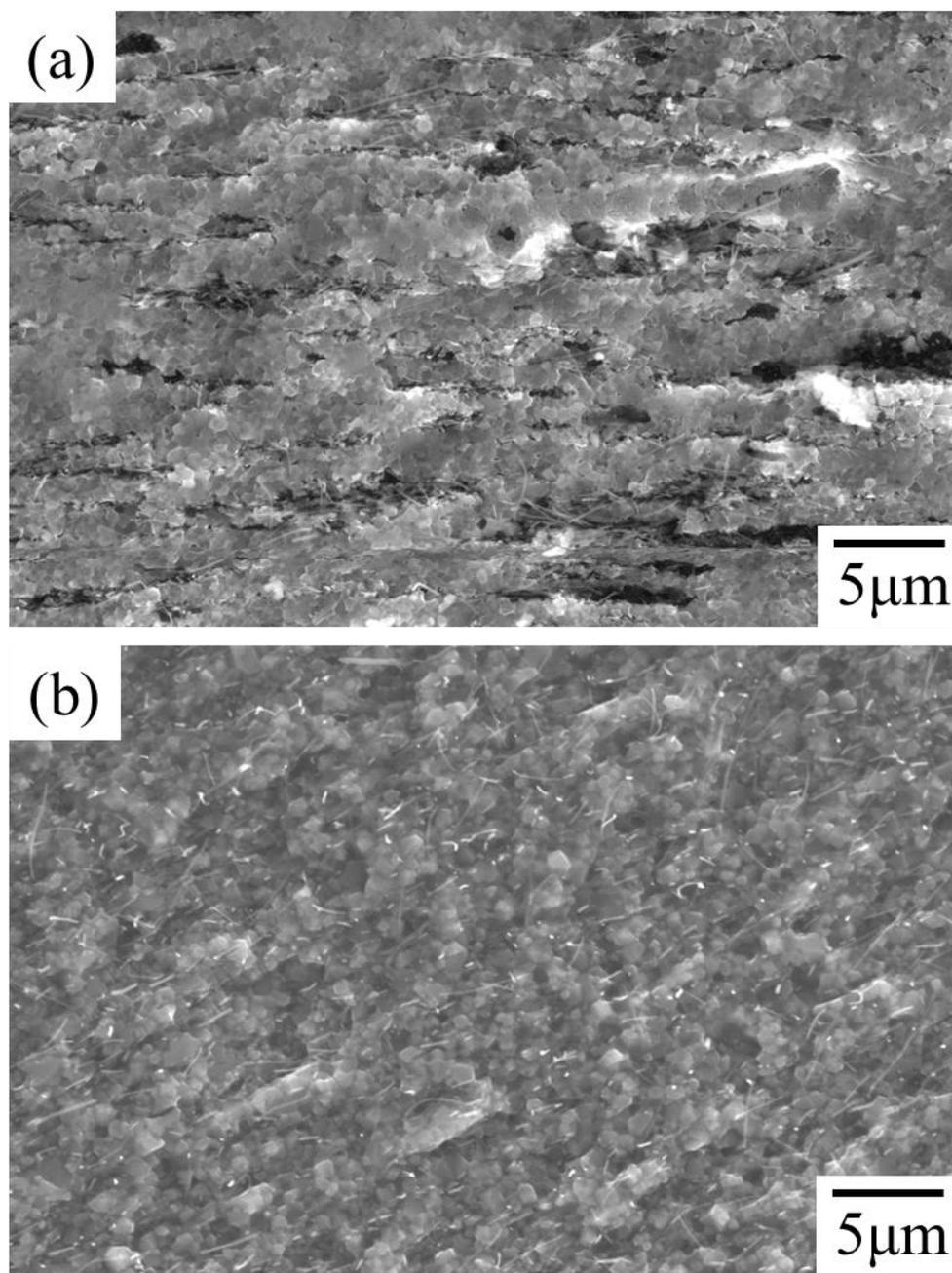


Fig. 4-8 SEM images of fracture origin of CNT-dispersed Al₂O₃ ceramics with 4.0wt% CNTs (a)by ball milling and (b)by bead milling.

第4章
CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT分散 Al₂O₃セラミックスの高強度化

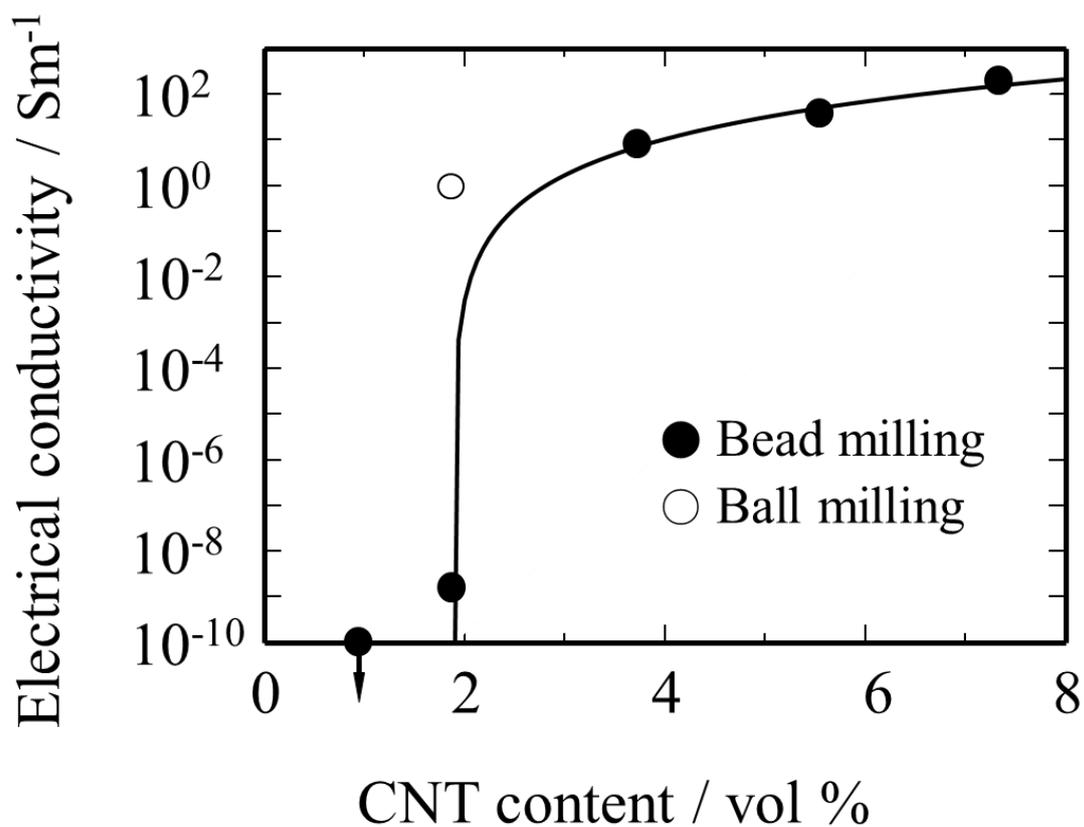


Fig. 4-9 Electrical conductivity of CNT-dispersed Al₂O₃ ceramics prepared by using bead milling.

第4章
CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT分散 Al₂O₃セラミックスの高強度化

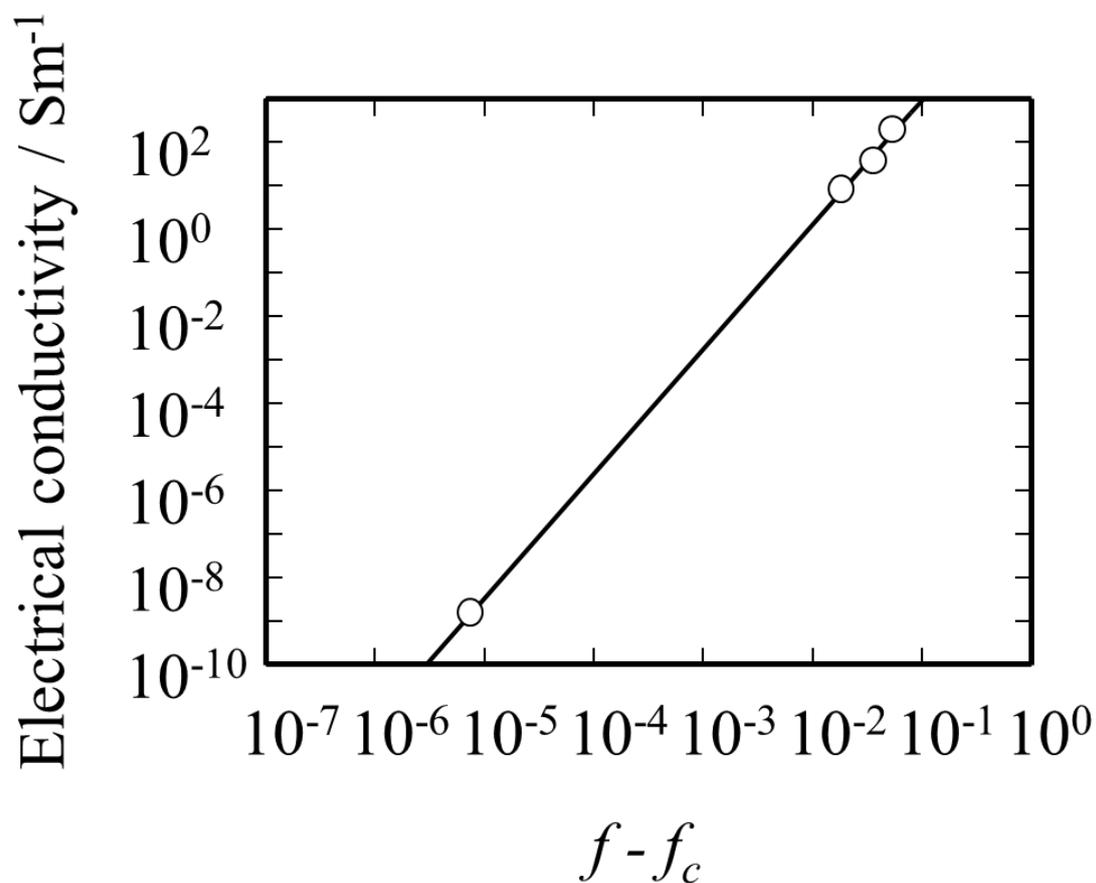


Fig. 4-10 Electrical conductivity of CNT-dispersed Al₂O₃ ceramics prepared by using bead milling.

第4章
CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化

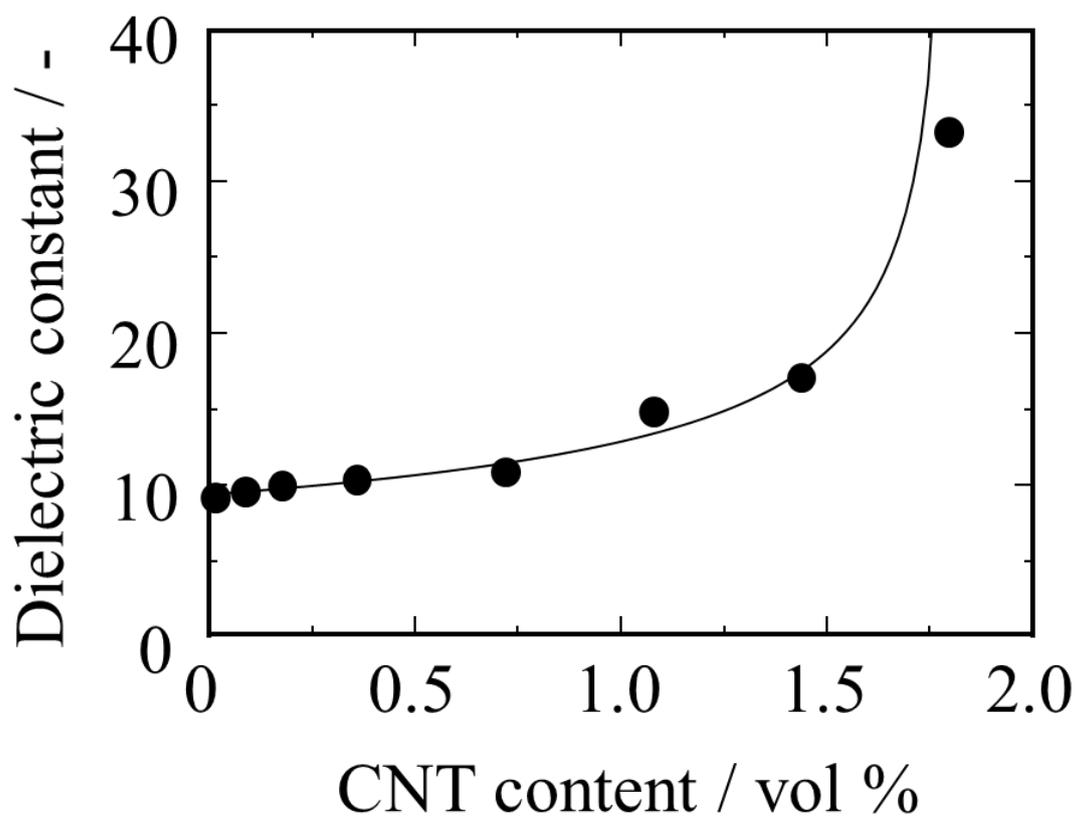


Fig. 4-11 Dielectric constant of CNT-dispersed Al_2O_3 ceramics prepared by using bead milling.

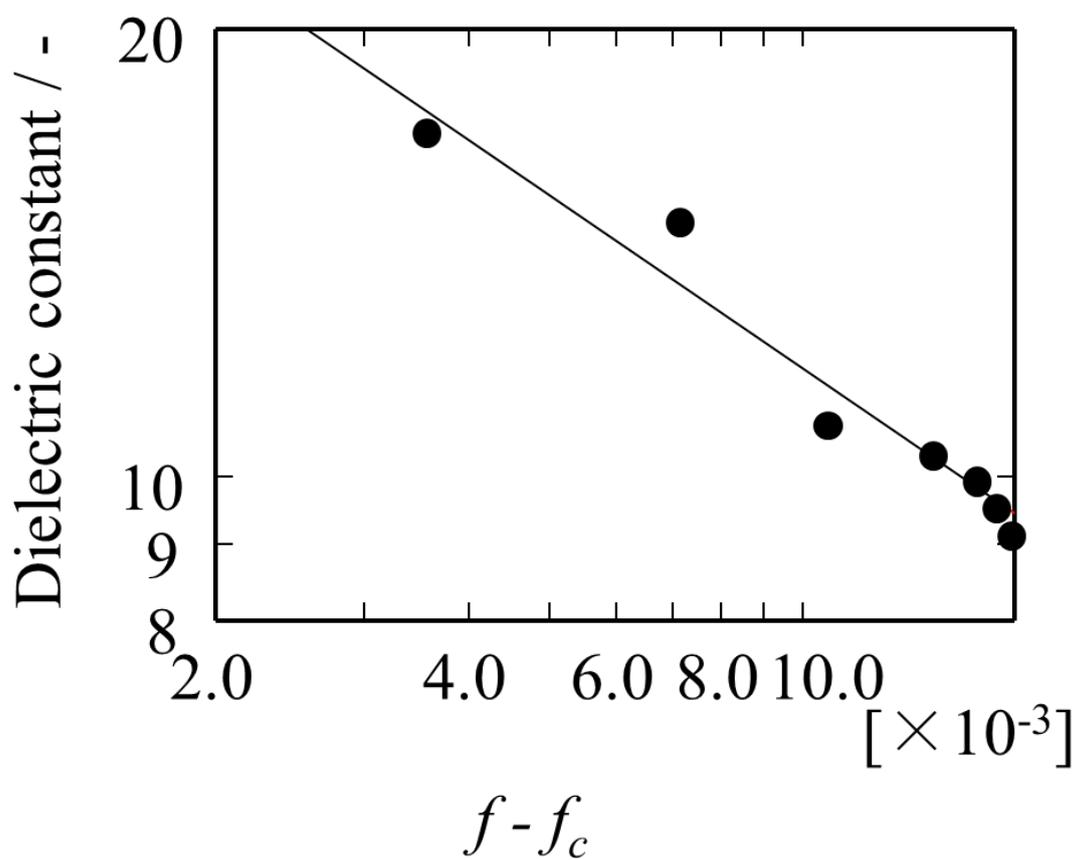


Fig. 4-12 Dielectric constant of CNT-dispersed Al₂O₃ ceramics prepared by using bead milling.

第4章
CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づく
CNT分散 Al₂O₃ セラミックスの高強度化

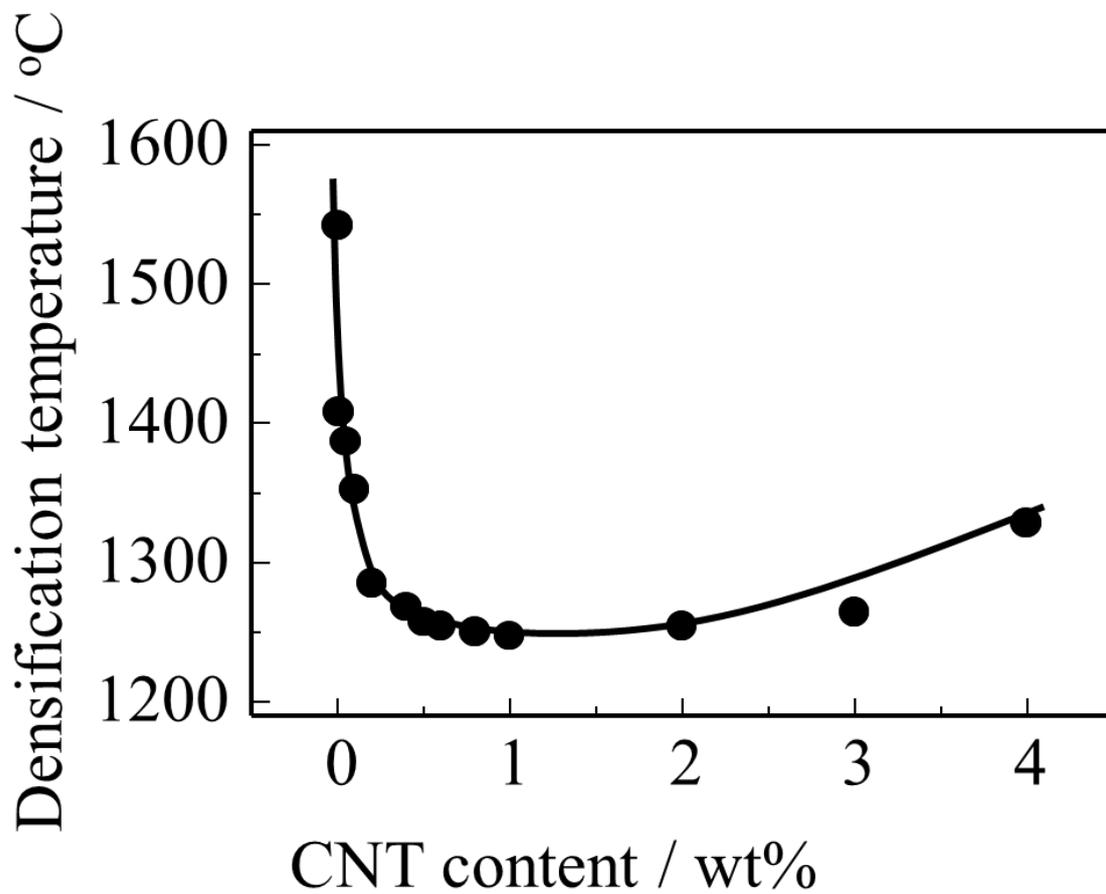


Fig. 4-13 Densification temperature of CNT-dispersed Al₂O₃ ceramics prepared by using bead milling.

第5章

CNTの分散凝集制御によるネットワーク構造形成に基づく CNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化と高導電率化の両立

5.1 緒言

第2章～4章では、低温焼結助剤の添加と焼結手法の最適化による緻密化、ビーズミルを用いたCNTの均一分散化とそれに伴う破壊源寸法低減によりCNT分散 Si_3N_4 セラミックスおよびCNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化に成功した。しかしながら、従来のボールミルで作製した試料よりも導電率が低下することが課題であった。これは、CNTの導電パスの形成が不十分であったことに起因していると考えられる。CNT分散ポリマーにおいて、CNTの凝集構造が電気的特性に及ぼす影響が報告されている¹⁾⁻³⁾。しかし、CNT分散セラミックスにおいては、CNTの均一分散が必要条件であり、凝集構造が機能発現に及ぼす影響は明らかでない。そこで本章では、CNTを均一分散させた後、ネットワーク構造を形成させることでCNTの導電パスを積極的に形成し、CNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化と高導電率化の両立を試みた。具体的には、ビーズミルとカチオン性によりCNTを液中に均一分散した後で、アニオン性高分子の添加によりネットワーク構造を形成させた。この混合粉体を前章においてCNT分散セラミックスの緻密化に有効であった放電プラズマ焼結法（以下SPS）で焼成することにより緻密な焼結体を作製した。

5.2 実験方法

5.2.1 CNT分散スラリーの調製

CNT分散スラリーの調製は前章までと同様の手法(Fig. 3-1)で行い、ビーズミル(アシザワ・ファインテック(株)製, Mini Cer)を用いて処理した。このビーズミルを用いてCNTの形状を維持したまま、CNTを液中に均一分散できることがYoshioらによって報告されている⁴⁾。CNTは前章同様に直径約60 nm、長さ約6 μm のMWCNT(昭和電工(株)製, VGCFs)を用いた。溶媒にはエタノールを用いた。分散剤にはカチオン性高分子分散剤である分子量250のポリエチレンイミン(株)日本触媒製, エポミン SP-103)（以下PEI）を使用した。

前章までと同様にまず、400g(約500ml)のエタノールとPEIをビーズ

ミル内に投入した。CNT分散スラリーの条件は、CNT添加量を溶媒であるエタノールに対して0.2 wt%とし、分散剤の添加量を1.0 wt%とした。ビーズミルのポンプを稼働させ、ローターを回転させないままエタノールをビーズミル内で10回通過させエタノールとPEIを混合した。次にエタノールに対して0.2 wt%となるように秤量したCNTにビーズミル内で調製した分散剤を添加したエタノールを200ml加えて混合した。このスラリーに対して超音波ホモジナイザー(Sonics & Materials, Inc. 製, VCX600)にて出力40%, 1秒照射, 1秒休止のパターンにて20分間処理を施した。この超音波分散処理を施したCNTスラリーを少量ずつビーズミル内に投入した。粉砕メディアは直径300 μ mのAl₂O₃ビーズ(株ニッカト製, SSA-999S)を用い、回転数3000rpm, 2hの条件でビーズミル処理を施した。

5.2.2 CNT分散スラリーの凝集制御

CNT分散スラリーの調製はビーズミルを用いた機械的処理により凝集体を解砕し、液中に高分散化させた後、カチオン性分散剤のPEIがCNT表面のカルボキシル基に吸着して静電相互作用及び立体障害効果の働きにより安定化している。前章までの結果より、CNTの均一分散化はCNT分散セラミックスの高強度化には寄与するものの、導電パスの減少につながり、導電性は低下した。これは液中に均一分散したCNT同士の接触が減少し、焼成後もCNTが焼結体中で導電パスとして作用しなくなったためと考えられる。そこで、分散剤とは反対の電荷を有するアニオン性の高分子を添加し、CNTの表面状態を変化させ、導電パスの形成につながる凝集構造の形成を試みた。Fig. 5-1にネットワーク形成のコンセプトを示す。CNTは一般的なナノ粒子同様に強固な凝集体を形成している。この凝集体をビーズミルにより解砕し、分散したCNT表面にPEIを吸着させ、静電相互作用及び立体障害効果により、溶媒中に均一分散させる。これにCNT表面に吸着したPEIとは反対の電荷を有する高分子分散剤を添加し、静電相互作用および立体障害効果を弱めて、CNT同士の付着確率を増加させ、ブラウン運動により接触したCNT同士の均一な凝集構造を形成する。Fig. 5-2にCNT分散スラリーの凝集構造形成のフローチャートを示す。まず、前節で調製したCNT分散スラリーにアニオン性高分子のポリカルボン酸アンモニウム(以下PCA)を溶媒であるエタノールに対し0~2.0wt%

添加し、CNTの凝集構造を形成し評価した。

5.2.3 CNT分散スラリーの評価

本研究では、液中でのCNTの分散凝集挙動をスラリーの光学顕微鏡観察と導電率測定で評価した。光学顕微鏡（株ニコン製、ECLIPSE E600POL）を用い、CNTの液中での分散の様子および凝集構造を観察した。デジタルカメラ（カシオ計算機株製、EX-F1）を用いて動画撮影し、このときのフレーム速度は300fpsとした。凝集構造の形成過程を調べるために、電気泳動法によりCNTの電気泳動速度を測定し、電気泳動移動度 u を次式により算出した。

$$u = \frac{V}{E} \quad (5-1)$$

ここで u は電気泳動移動度、 V は粒子の泳動速度、 E は電場である。また、凝集構造とネットワーク形成の相関を調べるために、電気伝導率計（株堀場製作所製、B-173）を用いて各スラリーの導電率を測定した。

5.2.4 原料粉体の調製

前章と同様にアルミニウムイソプロポキシド（以下 AIP）の加水分解で Al(OH)₃ を生成させた。ただし、AIP は 5.2.2 で調製した CNT 分散スラリーの溶媒であるエタノールに前もって所定量添加しておいた。AIP の添加量は Al₂O₃ 換算で CNT 量が 0.2-4wt% となる量を添加した。

Fig. 5-3 にゾル-ゲル法によるアルミナの作製および凝集制御 CNT 分散スラリーとの複合化のフローチャートを示す。5.2.3 で述べたように、PCA を CNT に対して重量比で 5 倍量添加し、ネットワークを形成してから水を加えて加熱することで加水分解を進行させ湿潤ゲルを得た。この湿潤ゲルを 80°C で 24 時間保持して乾燥ゲルとした。得られた乾燥ゲルを 1000 μ m の篩を用いて通篩した。

5.2.5 脱脂

合成した粉体に含まれる有機物を除去するために脱脂を行った。5.2.4 で得られた粉体を Al₂O₃ ボートに入れ、管状電気炉内に挿入した。このときの昇温プログラムは前章までと同様 (Fig. 2-3) である。このプログラムに従って昇温し、40 l/min の空気気流中、250°C、3 h の条件で脱

脂した後、さらに、 500°C 、3 h の条件で脱脂した。脱脂前後の粉体重量を測定し、重量変化を調べた。

5.2.6 焼成

焼結体の作製には、短時間で緻密化を進行させるため、放電プラズマ焼結装置（富士電波工機(株)製, SPS-1050)を用いた。脱脂した混合粉体を $\phi 25$ mm の黒鉛モールドに充填し、80MPa で一軸加圧しながら昇温した。昇温プロファイルは前章と同様(Fig. 4-3)である。焼成条件は0.1MPa 加圧の Ar 雰囲気下とし、昇温速度が 600°C までは $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $600\sim 1200^\circ\text{C}$ までは $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $1200^\circ\text{C}\sim$ は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ となるように昇温し、収縮が停止したところで1 min 保持した。所定の時間だけ保持した後、室温まで自然放冷した。

5.2.7 研削・鏡面研磨

平面研削盤(株)ワシノエンジニアリング製, SG-45FII H)を用いて、焼結後の試料に研削加工を施した。ペレット状の試験片を鉄板にワックスで接着し、試料両面を140番および400番のダイヤモンド砥石を用いて研削した。板状試験片については、加工後厚さ3 mm になるように試料両面を均等に研削した。研削後、鉄板の上に Al_2O_3 板をワックスで固定し、さらにその上に研削した試料を同様にして固定した。その後、その試料を同様にして固定し、一つ辺りの試験片が幅4 mm になるようにダイヤモンドカッターで切り出した。

研削後の試料について、セラミックス研磨機(Buehler 製, Ecomet)を用いて鏡面研磨処理を施した。試験片を試料台にワックスで接着、ホルダーに試料台を固定した後、粒径 $15\ \mu\text{m}$ ダイヤモンド研磨ディスク(Buehler 製, 15-6215)により回転速度を120 rpm, 研磨時間を10~20 min の条件で各試料の面出しを行った。この後、研磨用バフ(Buehler 製, 40-1112)に粒径 $9\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドサスペンション(Buehler 製, 40-6533)を噴霧間隔を15 sec, 噴霧時間を0.2 sec として噴霧しながら回転速度を120 rpm, 研磨時間を40~60 min の条件で一次研磨を行い、次に研磨用バフ(Buehler 製, 40-7452)に粒径 $6\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドサスペンション(Buehler 製, 40-6532)を噴霧間隔を15 sec, 噴霧時間を0.2 sec として噴霧しながら回転速度を120 rpm, 研磨時間を40~60 min

にて二次研磨を行った。最後に研磨用バフ(Buehler 製, 40-8022)に粒径 3 μm のダイヤモンドサスペンション(Buehler 製, 40-6531)を噴霧間隔を 15 sec, 噴霧時間を 0.2 sec として噴霧しながら回転速度は 120 rpm, 研磨時間は 40~60 min の条件で仕上げの研磨を行い鏡面状に加工した。

5.2.8 焼結体の評価

得られた各焼結体に対して相対密度の測定, 構成相の同定, 微構造観察, 内部構造観察, 導電率, 3点曲げ強度の測定を行った。

(1) 相対密度の測定

アルキメデス法により, 焼成後の試料における嵩密度の測定を行った。その際, 嵩密度は次式を用いて算出した。

$$D_V = \frac{W_D}{W_W - W_H} \times \rho_w \quad (5-2)$$

ここで D_V は嵩密度, W_D は乾燥重量, W_W は含水重量, W_H は水中重量, ρ_w は測定時の水温での水の密度である。

(2) 構成相の同定

各焼結体の研削加工した面に対して, X線回折装置(株)リガク製, Multi Flex)を用いて構成相の同定を行った。測定条件は, CuK_α線, 加速電圧を 40 kV, 管電流を 20 mA, 受光スリットを 0.15 mm, 範囲を 2θ で 20°~70°とした。構成相の同定のためのデータベースには, 粉体回折標準委員会(JCPDS)の Inorganic Phases を使用した。

(3) 微構造観察

得られた焼結体を鏡面研磨した後, イオンスパッタリング装置(日本電子(株)製, JFC-1100)を用いて金蒸着を施した。そのときの条件は電圧 1.2 kV, 電流 20 mA, 保持時間 160 sec で金が 30 nm 着く程度で処理した。走査型顕微鏡(日本電子(株)製, JSM-6390LV)を用いて作製したサンプルを観察した。

(4) 内部構造観察

得られた焼結体を約 100 μ m まで薄くし、鏡面研磨を施して赤外線顕微鏡(オリンパス(株)製, BX51-IRN1)および近赤外カメラ(浜松ホトニクス(株)製, C10633-13)の透過モードにより焼結体内部のCNTの凝集体の分布や気孔のサイズを観察した。

(5) 曲げ強度の測定

各試料の曲げ強度を万能試験機(島津製作所(株)製, オートグラフ AG-X)を用いて3点曲げ試験により室温で測定を行った。測定は各組成に対して5本以上行い、平均値を求めた。3点曲げ試験は、試験片の寸法を3 \times 4 \times 20 mm, 支点間のスパンを16 mm, クロスヘッドスピードを0.5 mm/minとし、鏡面研磨が施されている面を引っ張り面とした。得られた破壊荷重 P_f から次式により曲げ強度 σ_f を算出した。

$$\sigma_f = \frac{3P_f L}{2bh^2} \quad (5-3)$$

ここで、 P_f は破壊荷重(N), b は試験片の幅(mm), h は試験片の厚さ(mm), L は下部スパン長さ(mm)である。また、3点曲げ試験を行った後、各試料についてSEMを用いて破面組織の観察を行った。

(6) 導電率の測定

断面積が1 \times 4 mmの試験片に銀ペーストを塗布し、前章までと同様(Fig. 2-5)に端子を作製した。これをデジタルマルチメーター(株東陽テクニカ製, MODEL2001 および Hewlett Packard 製, 34401A)と直流安定化電源装置(菊水電子工業(株)製, PMC160-0.4A)を接続した。直流四端子法では、電極と試料間の接触抵抗を無視できる。導電率は次式で算出した。

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{a}{b} \quad (5-4)$$

ここで σ は導電率, V は端子間の電圧(V), I は試料に流れた電流(A), a は電圧測定のための端子間距離, b は試料断面積である。

(7) 体積抵抗率の測定

導電率が 10^{-8} S/m 以下の試料については、直流三端子法による体積抵抗率を測定した。直流三端子法による体積抵抗率の測定は、前章と同様(Fig. 4-3)に超絶縁計(日置電機(株)製, SM-8220)と平板試料用電極(日置電機(株)製, SME-8311)を用い、測定電圧を 10~1000V まで変化させて行った。体積抵抗率は、次式から算出した。

$$\rho = \frac{\pi D_1^2}{4t} R_V \quad (5-5)$$

ここで ρ は体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$), D_1 は主電極の直径(19.6 mm), t は試料の厚さ(mm), R_V は測定した体積抵抗(Ω)である。

5.3 実験結果と考察

5.3.1 CNT 分散スラリーのキャラクタリゼーション

(1) 光学顕微鏡観察

Fig. 5-4 に PCA-1.0wt% 添加及び PCA 無添加の CNT 分散スラリーの光学顕微鏡写真を示す。光学顕微鏡による観察の結果、ビーズミル処理を施して得られたスラリーでは CNT が液中に均一分散し、良好なブラウン運動が観察された。これに対して、PCA を添加したスラリーでは、ビーズミルにより均一分散した CNT が凝集して、ネットワーク構造を形成している様子が観察された。これはビーズミル処理により凝集体が解砕され液中に均一分散した CNT 粒子が PCA の付着により表面状態が変化し、PCA が付着した CNT が他の CNT と接触した際に、表面電荷によってクラスターを形成しているためと考えられる。また、ボールミル処理後の CNT のような粗大な凝集体は確認されなかった。

Fig. 5-5 に PCA 添加後の CNT 粒子の様子の時間変化を光学顕微鏡写真により示す。図中にて矢印に示されている黒色の粒子が 1 本の CNT である。よくブラウン運動しているこの CNT が、4 秒後には他のクラスターに付着し、その後脱離せずにクラスターの一部となっている様子が確認された。このように、アニオン性高分子の添加により表面状態が変化した CNT は、他の CNT に付着して一度クラスターを形成すると、その凝集構造は維持されるものと考えられる。

Fig. 5-6 に PCA 添加量を変化させたときの CNT 分散スラリーの光学

顕微鏡写真を示す。1.0wt%添加までは PCA 添加量の増加につれ、均一分散状態からネットワーク構造を形成している様子が観察された。しかし、PCA-2.0wt%添加では PCA の過剰添加によりネットワーク構造から粗大なクラスター構造へ遷移している様子が観察された。Kamiya らは拡散律速凝集モデルのシミュレーションにて、コロイド粒子の付着確率とコロイド粒子の形成する凝集構造に相関が有り、付着確率の増加にともない凝集構造がより疎なネットワーク構造へと発達することを報告している⁵⁾。本研究においても、同様に液中でよくブラウン運動する CNT の表面状態が PCA 添加によって変化し、その付着確率の増加が形成する凝集構造のネットワークを発達させていると考えられる。

(2) 電気的特性

PCA の添加がネットワークをどの程度発達させており、そのネットワークが導電パスとして作用しているか定量的に検討するために CNT 分散スラリーの導電率と PCA 添加量の相関を調査した。Fig. 5-7 に PCA を添加した CNT 分散スラリーの導電率の経時変化を示す。PCA 添加量の増加とともに導電率が増加した。また、時間の経過によっても導電率が増加した。これは PCA が吸着して粒子間相互作用が弱まった CNT 同士がブラウン運動により接触して経時的に凝集し、ネットワーク構造を形成したためであると考えられる。また、PCA を過剰に添加すると CNT の凝集構造がネットワーク構造から粗大なクラスター構造へと移り、導電率が低下した。このように PCA 添加量の増加により CNT の凝集が進行し、ネットワークが発達して導電率が増加した。PCA 添加量 1.0wt% 近傍を境に導電率の挙動が変化した。CNT 分散ポリマーにおいて、ある程度のクラスターが導電パスに寄与して導電率を向上させていることが報告されており¹⁾、本章においても同様に適度な CNT のクラスターがネットワークとして導電パスとして作用していると考えられる。以上のことから、最適量の PCA を添加すれば、ネットワーク構造形成後に過剰に凝集しないと考えられる。

(3) 電気泳動移動度測定

凝集構造形成の機構を検討するために、電気泳動移動度を測定して電気泳動移動度と PCA 添加量の相関を調査した。Fig. 5-8 に電気泳動

法により算出したPCAを添加したCNT分散スラリーの電気泳動移動度とPCA添加量の相関を示す。PCA添加量の増加に伴い、電気泳動移動度は低下する傾向を示した。これは、CNT同士の粒子間相互作用のうち、静電相互作用がPCA添加により弱まり凝集が進行しているためと考えられる。また、PCA添加量1.0wt%以上から電気泳動移動度はあまり変化していないことから、PCA添加量1.0wt%でネットワークは十分に発達したものと考えられる。この傾向は前述した光学顕微鏡観察結果およびCNT分散スラリーの導電率の傾向と一致している。

5.3.2 CNT分散 Al_2O_3 粉体のキャラクタリゼーション

(1) 微構造観察

Fig. 5-9にゾル-ゲル法により得られた $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体のSEM写真を示す。PCA添加試料、PCA無添加試料ともに形態に大きな差異は見られなかった。CNTのネットワーク形成によるマクロ領域での原料粉体への影響はないものと考えられる。

5.3.3 CNT分散 Al_2O_3 セラミックスのキャラクタリゼーション

(1) 相対密度

Fig. 5-10に作製したPCA-1.0wt%添加およびPCA無添加CNT分散 Al_2O_3 セラミックスの相対密度とCNT添加量の相関を示す。PCA添加の有無に関わらず、いずれの焼結体も相対密度95%以上の緻密な焼結体であることが確認された。これはPCA添加によるネットワークが粉体の充填性及び成形性に影響を及ぼさず、SPSを用いた急速昇温によりCNTが焼結体中に残存した結果であると考えられる。

(2) 構成相の同定

Fig. 5-11に作製したPCA-1.0wt%添加およびPCA無添加CNT分散 Al_2O_3 セラミックスのXRDプロファイルを示す。いずれの試料も $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とカーボンのピークのみが観測され、PCA添加による構成相の変化はXRDからは確認できなかった。以上より、PCAの添加によらず放電プラズマ焼結により、 Al_2O_3 の高温安定相である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成していることが明らかとなった。

(3) 破面観察

Fig. 5-12 に作製した PCA-1.0wt% 添加および PCA 無添加 CNT 分散 Al_2O_3 セラミックスの破面の SEM 写真を示す。PCA 添加による微構造の形態への影響は確認できなかった。PCA 添加により凝集構造を形成した試料に破壊源となりうるような凝集体も見られなかった。このことは、PCA 添加により CNT の分散状態が変化して、局所的な CNT の接触のみが起こったためと考えられる。

また、インターセプト法により両者の粒径を比較すると、PCA 無添加試料は $0.64 \mu\text{m}$ 、PCA 添加試料は $1.10 \mu\text{m}$ であった。焼成過程において CNT はセラミックスの拡散にともなう粒成長を阻害するため、CNT が均一に分散している PCA 無添加試料の方が小さな粒径を示したと考えられる。一方、CNT がネットワークを形成している PCA 添加試料では CNT の疎密が見られ、粒成長抑制効果も CNT が存在する領域にとどまったため、大きな粒径の微構造となったと考えられる。

Fig. 5-13 および 14 に作製した PCA-1.0wt% 添加および PCA 無添加 CNT 分散 Al_2O_3 セラミックスの微構造と CNT 添加量の相関を SEM 写真により示す。 Al_2O_3 粒界中に存在する白い棒状粒子が CNT である。CNT 添加量の増加に伴う微構造の形態変化は確認されなかった。また、PCA 添加の有無が微構造に与える影響も各 CNT 添加量において確認されなかった。よって、本章にて形成した CNT のネットワーク構造は CNT 分散セラミックスの緻密化及び微構造には影響しないものと考えられる。

(4) 内部構造観察

焼結体中における CNT の分散状態を評価するために、内部構造を観察した。Uematsu らは透過光による内部構造観察がセラミックスの強度を支配する粗大な欠陥の発見に非常に効果的であることを報告している⁶⁾⁷⁾。しかし、CNT 分散 Al_2O_3 セラミックスにおいて、 Al_2O_3 は高い屈折率を有し、CNT は可視光を吸収するため、可視光で観察はできない。そこで本章では赤外線顕微鏡の透過モードを用いて内部構造観察を行った⁸⁾。

Fig. 5-15 に作製した PCA-1.0wt% 添加および PCA 無添加 CNT 分散 Al_2O_3 セラミックスの赤外線顕微鏡写真を示す。 Al_2O_3 セラミックスは赤外線を透過し白色、CNT や気孔は赤外線を吸収・散乱し黒色の像と

して観察される。PCA 添加・無添加ともにボールミル処理後のような、破壊源となりうる粗大な CNT の凝集体は観察されなかった。PCA 無添加試料は、全体に均一な内部構造を示した。これに対して、PCA を添加した試料の像はコントラストが鮮明であり、液中にて形成したネットワークを反映していることが示唆される。

Fig. 5-16 に内部構造と CNT スラリーの凝集構造の相関を示す。PCA 無添加の試料は内部構造、スラリー中の分散状態ともに CNT が均一に分散している様子が確認できた。一方、PCA 添加によりネットワーク構造を形成した試料は内部構造中の凝集構造と CNT スラリー中の凝集構造が同程度のサイズ、形状であり、スラリー中の均一な凝集構造が維持されたまま焼結体が得られたと考えられる。

(5) 機械的特性

Fig. 5-17 に作製した PCA-1.0wt% 添加および PCA 無添加 CNT 分散 Al_2O_3 セラミックスの曲げ強度を示す。CNT 添加量 1.0 wt% において、PCA 添加試料は 642 MPa、PCA 無添加試料は 578 MPa の曲げ強度を示し、CNT 添加量 4.0 wt% において、PCA 添加試料は 623 MPa、PCA 無添加試料は 622 MPa の曲げ強度を示した。PCA 添加試料の曲げ強度は PCA 無添加試料と同等もしくはそれ以上であった。このことは前述したように PCA 添加によりネットワークを形成したものの、破壊源となりうるような粗大な凝集体は形成されなかったため、強度低下は起こらなかったと考えられる。また、PCA 添加により強度が向上している傾向が見られることから、CNT のネットワークが破面架橋やき裂進展阻害などの強度向上に寄与していることが示唆される。

(6) 電気的特性

Fig. 5-18 に作製した PCA-1.0wt% 添加および PCA 無添加 CNT 分散 Al_2O_3 セラミックスの導電率を示す。PCA を添加して CNT の凝集制御を試みた試料は、PCA 無添加の試料よりも高い導電率となった。特に CNT 添加量 4wt% (7.3 vol%) のとき、PCA 添加試料は 532 S/m、PCA 無添加試料は 189 S/m の導電率を示した。これは、PCA の添加により CNT 分散スラリー中で CNT のネットワーク構造が形成され、焼結体中においても維持された CNT のネットワークが導電パスとして作用したために導電率が向上したと考えられる。また、PCA 添加試料では CNT 添

加量 0.5wt% (0.94 vol%)で導電性を発現したが、PCA 無添加では絶縁体であった。すなわち、PCA の添加により導電性に関する CNT 添加量の閾値が低下することがわかった。CNT 分散ポリマーでは、CNT の付着力を増加させることによりネットワーク構造が発達し、その結果パーコレーション閾値が低下することが報告されている²⁾³⁾。本章で作製した CNT 分散 Al₂O₃セラミックスにおいても同様の現象が起こったと考えられる。

高いアスペクト比を有する CNT のネットワークはボンドパーコレーションと見なすことができる。このときパーコレーション閾値と配位数の積は一定になることが知られている⁹⁾¹⁰⁾。本章において PCA の添加によりパーコレーション閾値が低下したことから、この場合の CNT の形成するネットワークは PCA 無添加のものと比較して配位数の大きな構造を有していると考えられる。これは PCA 添加により CNT の表面状態が変化したために、CNT 同士の付着確率が増加したことにより起因すると推測される。

CNT 添加量 1.0wt% (1.9 vol%)のときの PCA-1.0wt% 添加および PCA 無添加 CNT 分散 Al₂O₃セラミックスの導電率と曲げ強度をボールミル処理後とビーズミル処理後でそれぞれ Fig. 5-19 にまとめた。曲げ強度はボールミル処理後で 507 MPa であるのに対して、ビーズミル処理後は PCA 無添加で 578 MPa, PCA 添加で 642 MPa であった。導電率はボールミル処理後で 1.3 S/m であるのに対して、ビーズミル処理後は PCA 無添加で 1.5×10^{-9} S/m, PCA 添加で 0.5 S/m であった。PCA 添加により、PCA 無添加と同等の高強度とボールミル後と同等の高導電率の両立が可能であることが確認された。

5.4 結言

本章では、CNT を均一分散化させた後、ネットワーク構造を形成させることで CNT 分散 Al₂O₃セラミックスの高強度化と高導電率化の両立を試みた。具体的には、ビーズミルとカチオン性高分子分散剤により CNT を液中に均一分散した後で、アニオン性高分子によりネットワーク構造を形成させた。これを放電プラズマ焼結することで緻密な焼結体を作製した。その結果、アニオン性高分子を添加して CNT のネットワーク構造を形成した試料では、アニオン性高分子無添加の試料と同等の強度を維持しながら、より高い導電率を示すことがわかった。

参考文献

- 1) J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, W. Bauhofer, *Composites Science and Technology*, **67**, 922-928 (2007).
- 2) B. Vigolo, C. Coulon, M. Maugey, C. Zakri, P. Poulin, *Science*, **309**, 920 (2005).
- 3) Andriy V. Kyrlyuk and Paul van der Schoot, *PNAS*, **105** [24] 8221-8226 (2008).
- 4) S. Yoshio, J. Tatami, T. Yamakawa T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, K. Aramaki and K. Yasuda, *Carbon*, [26] 4131-4137 (2011).
- 5) H. Kamiya and G. Jimbo, 化学工学論文集, 17 [4] 837-845 (1991)
- 6) N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito, K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [7] 1633-1640 (2000).
- 7) S. Nakamura, S. Tanaka, R. Furushima, K. Sato, K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, 117 [6] 742-747 (2009).
- 8) K. Uematsu, N. Uchida, Z. Kato, S. Tanaka, T. Hotta, M. Naito, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [1] 254-256 (2001).
- 9) J. M. Ziman, *J. Phys. C*, 1 [6] 1532 (1968).
- 10) Y. Otsubo, 日本レオロジー学会誌, 19, 111-117 (1991).
- 11) F. Inam, H. Yan, D. D. Jayaseelan, T. Pejis and M. J. Reece, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 153-157 (2010)
- 12) S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, T. Yamakawa, H. Nakano, K. Komeya and T. Meguro, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119** [1] 70-75 (2011).

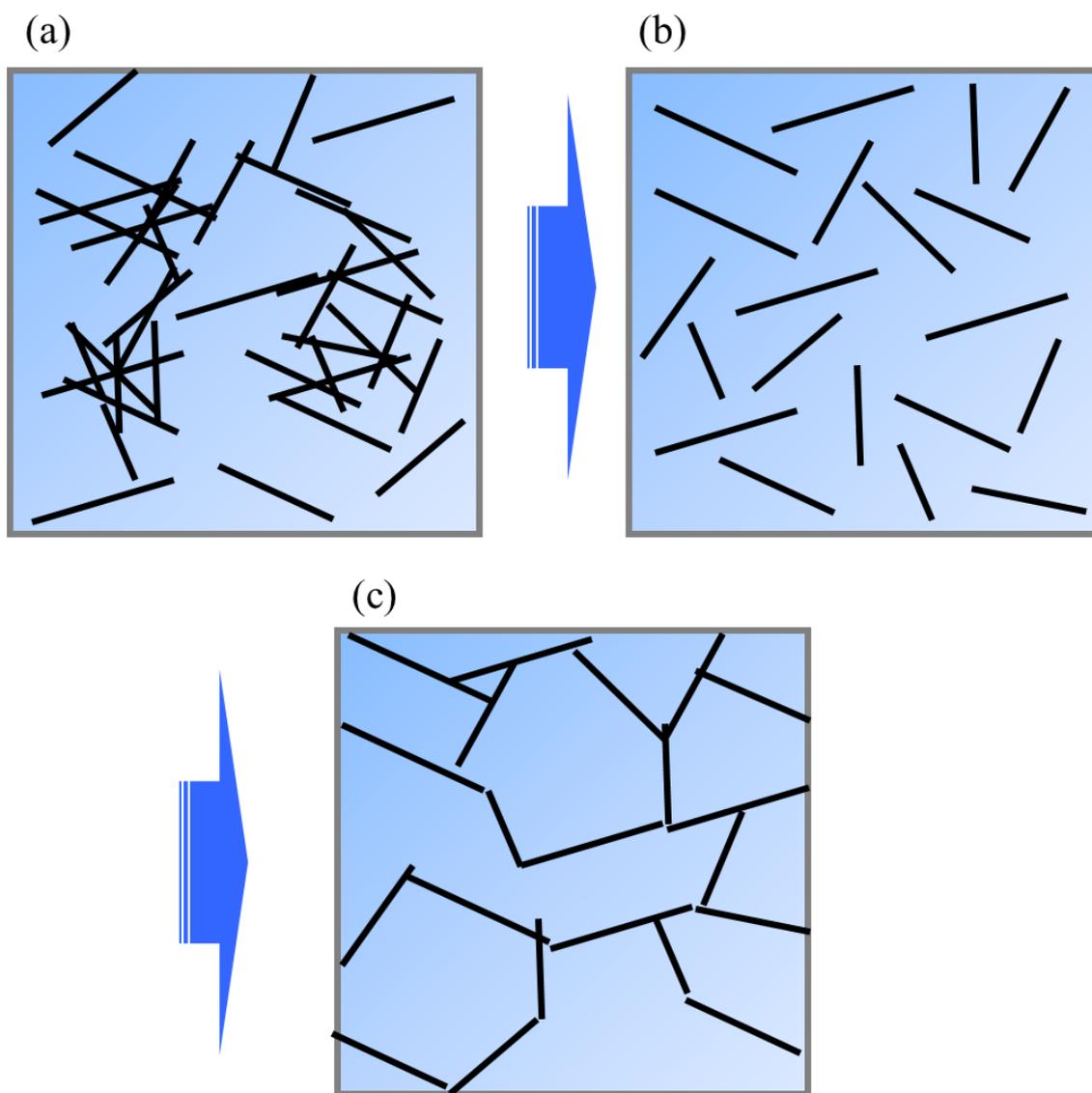


Fig. 5-1 Schematic illustrations of concept for controlling dispersion and agglomeration of CNTs for networking
(a) Non-uniform dispersion, (b)Uniform dispersion and
(c)Uniform agglomeration.

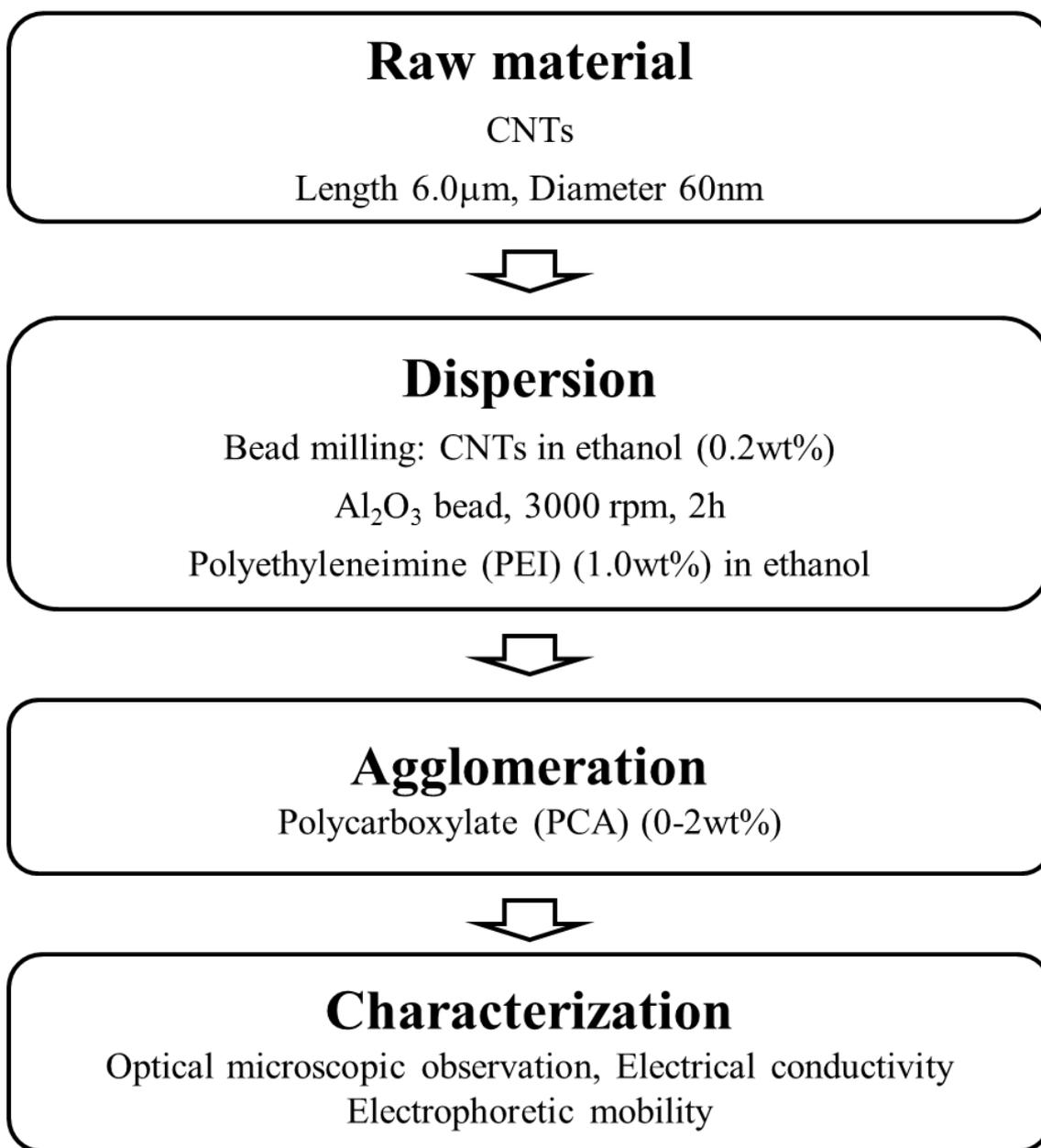


Fig. 5-2 Flow chart of dispersion and agglomeration of CNTs.

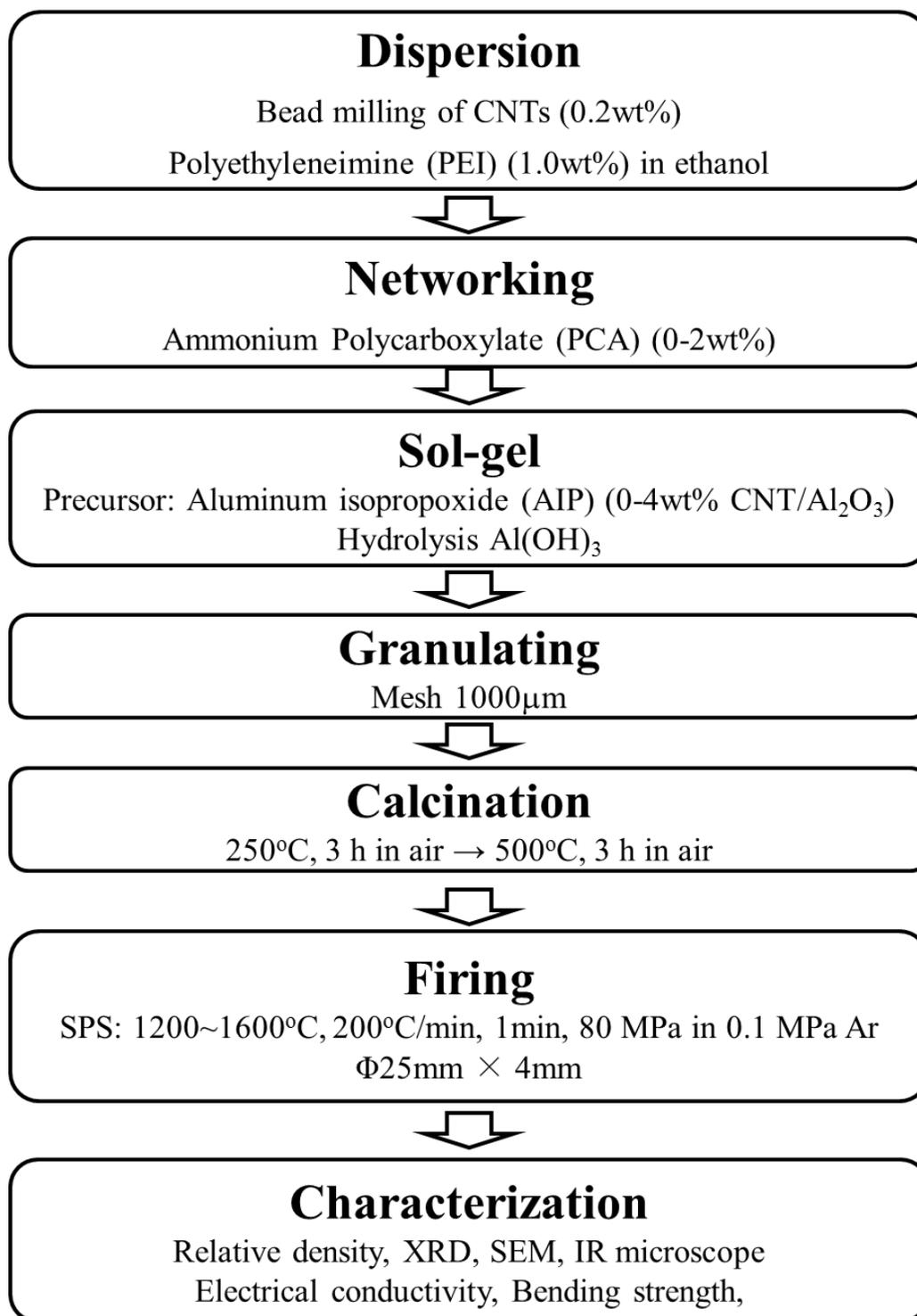


Fig. 5-3 Flow chart of experimental procedure.

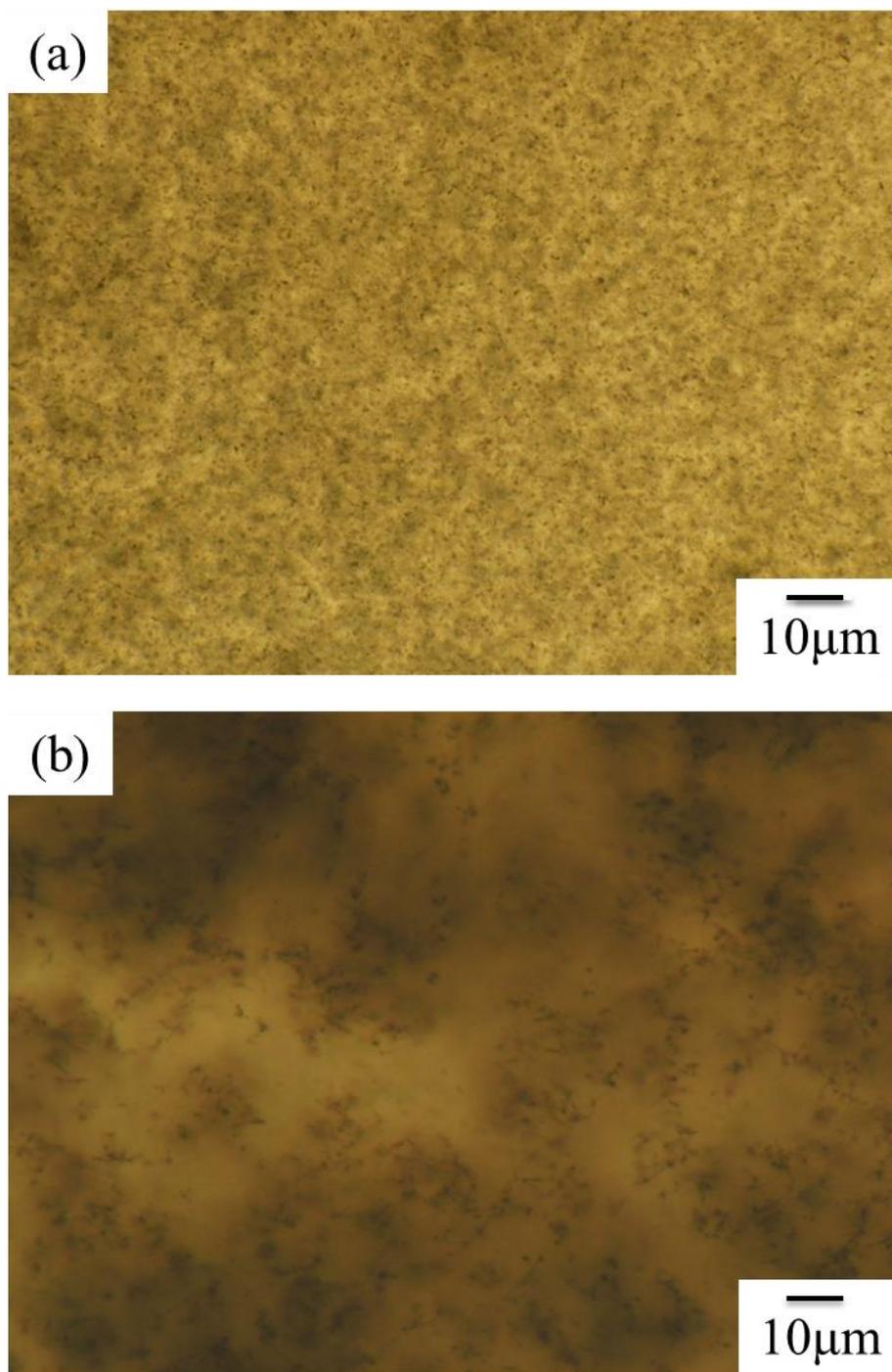


Fig. 5-4 Optical microscopic observation images of the CNT suspensions prepared by bead milling (a) without PCA, and (b) with PCA.

第5章
CNTの分散凝集制御によるネットワーク構造形成に基づく
CNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化と高導電率化の両立

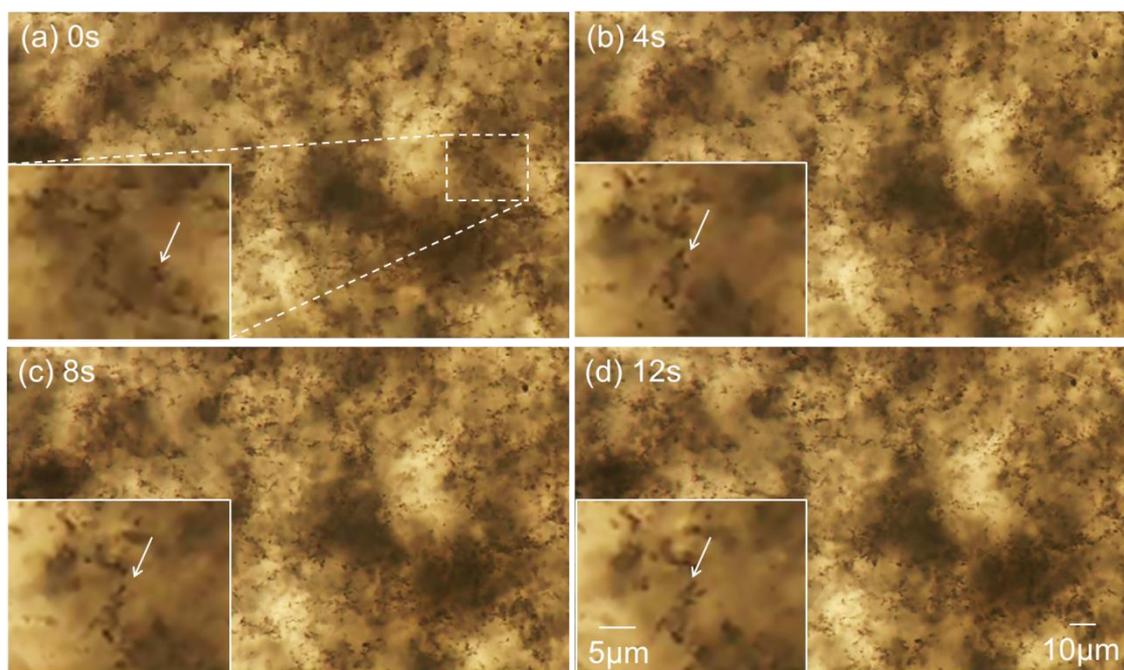


Fig. 5-5 Serial optical micrographs of the agglomeration of CNT suspension after bead milling with PCA. The time span of these pictures was 4s. Arrows in the enlarged views indicate sticking of CNTs.

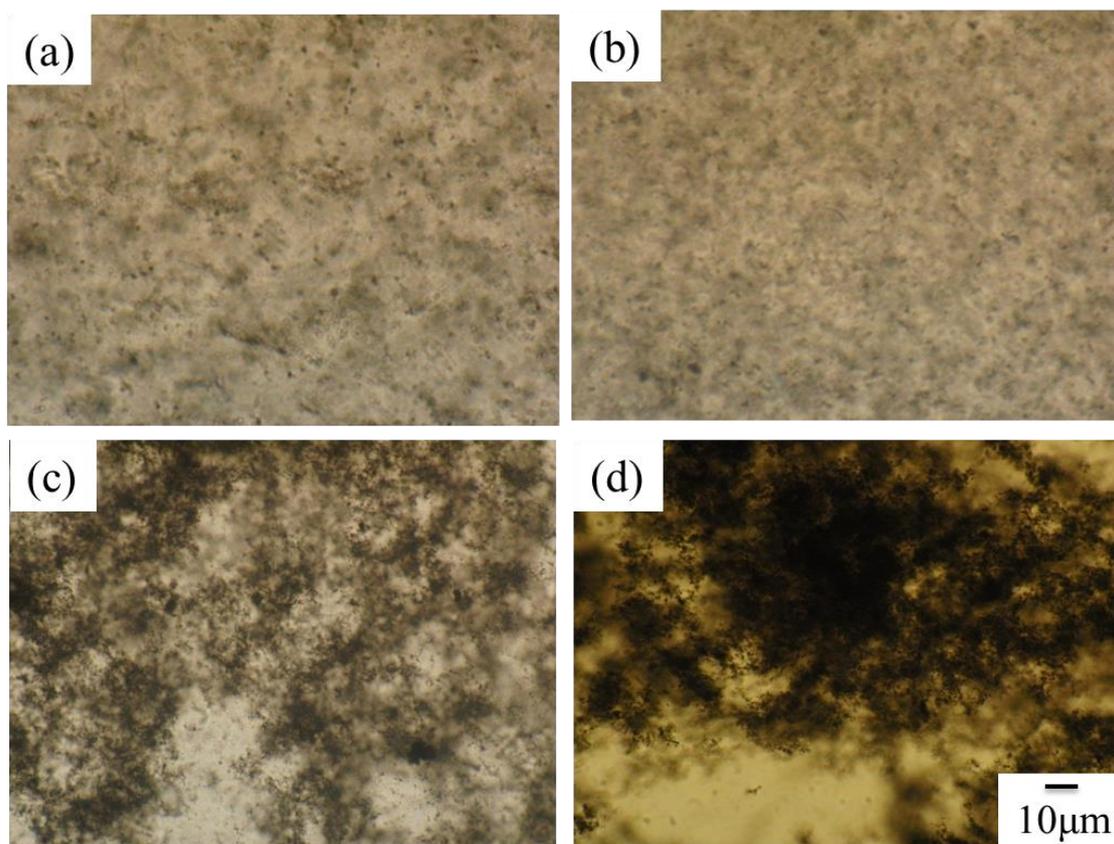


Fig. 5-6 Optical microscopic observation images of the time course of CNTs agglomeration prepared by (a)0.4wt%, (b)0.8wt%, (c)1.0wt%, and (d)2.0wt% PCA addition.

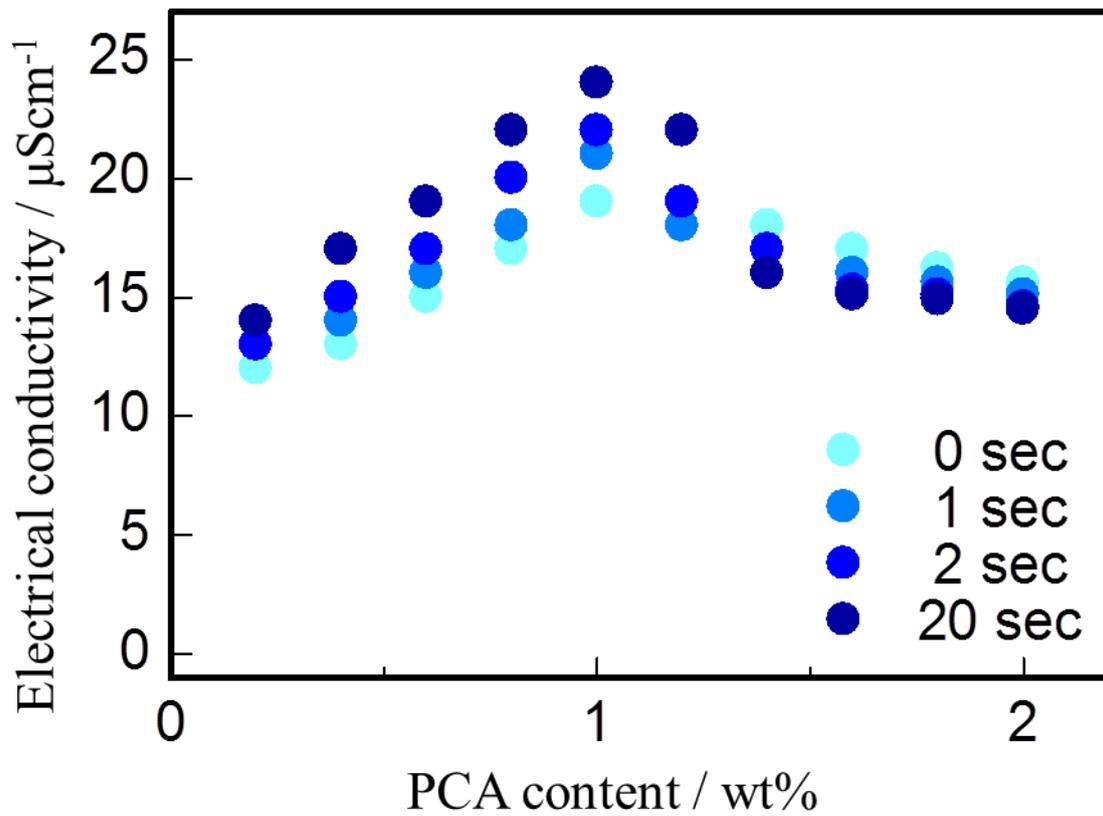


Fig. 5-7 Relationship between electrical conductivity and PCA addition of CNT-dispersed slurry.

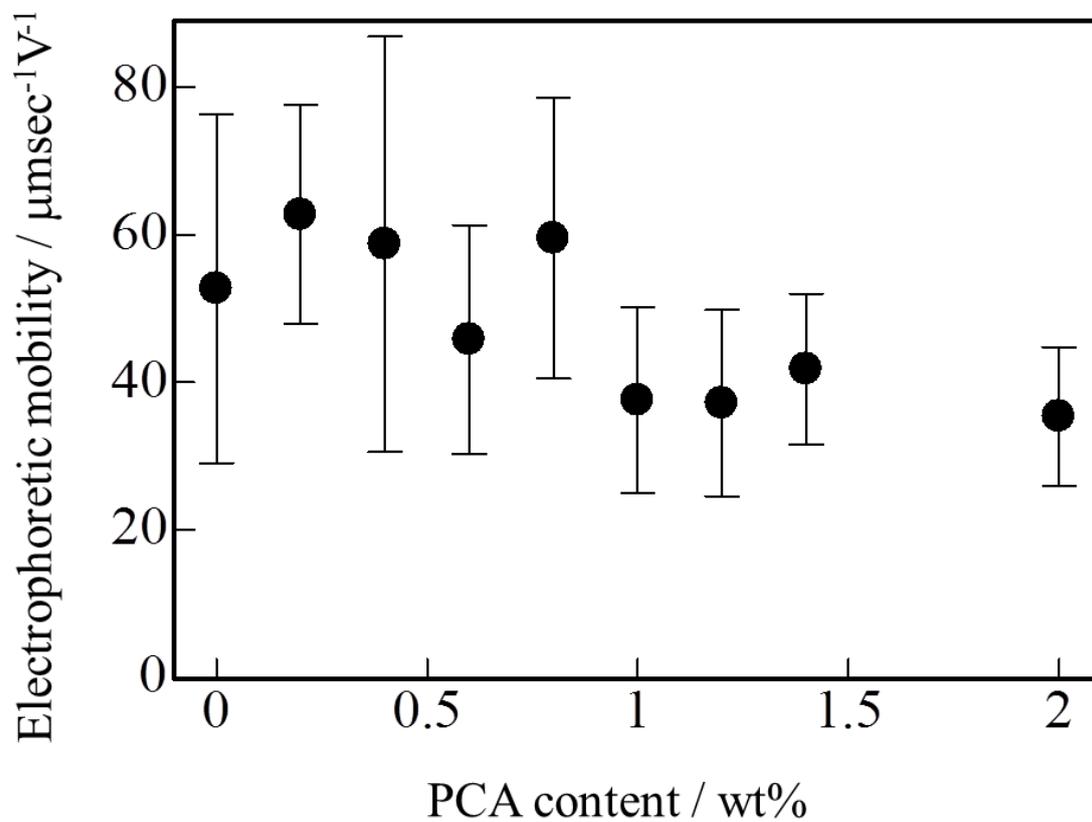


Fig. 5-8 Relationship between electrophoretic mobility and PCA addition of CNT-dispersed slurry.

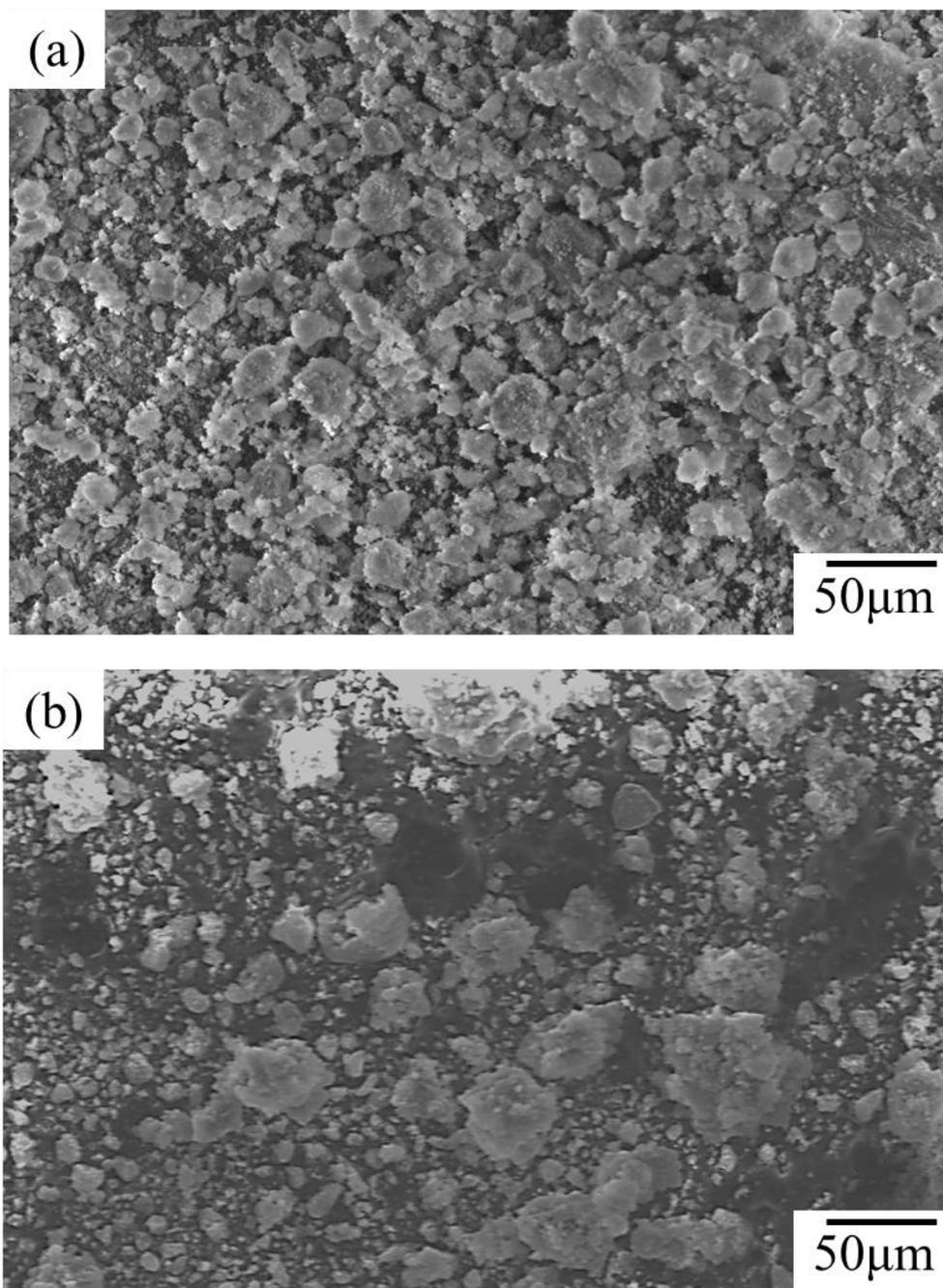


Fig. 5-9 SEM images of CNT-dispersed $\text{Al}(\text{OH})_3$ powders
(a)without PCA, and (b)with PCA.

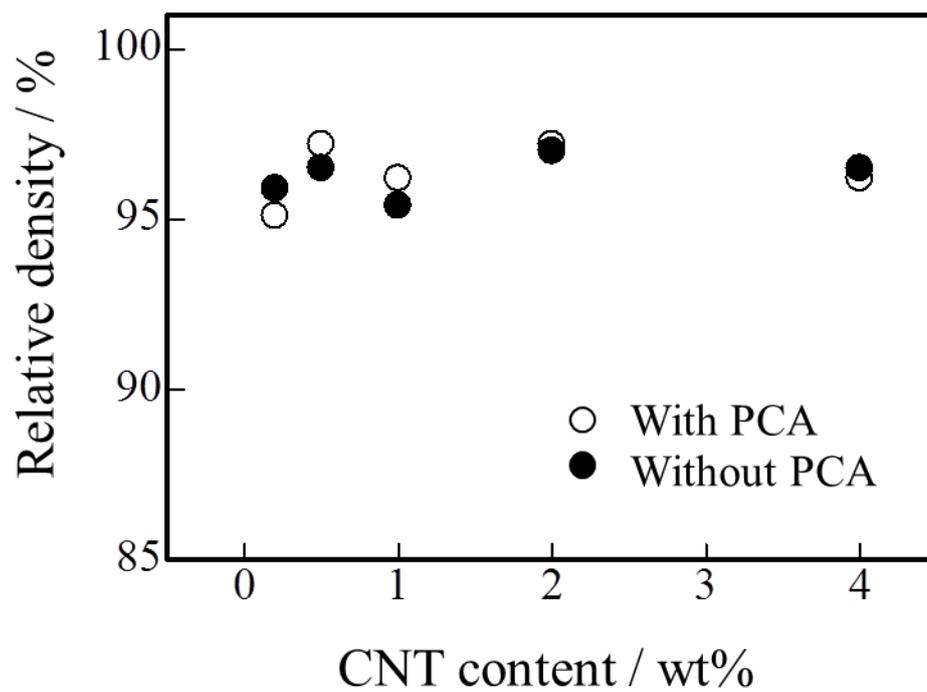


Fig. 5-10 Relative density of CNT-dispersed Al₂O₃ ceramics.

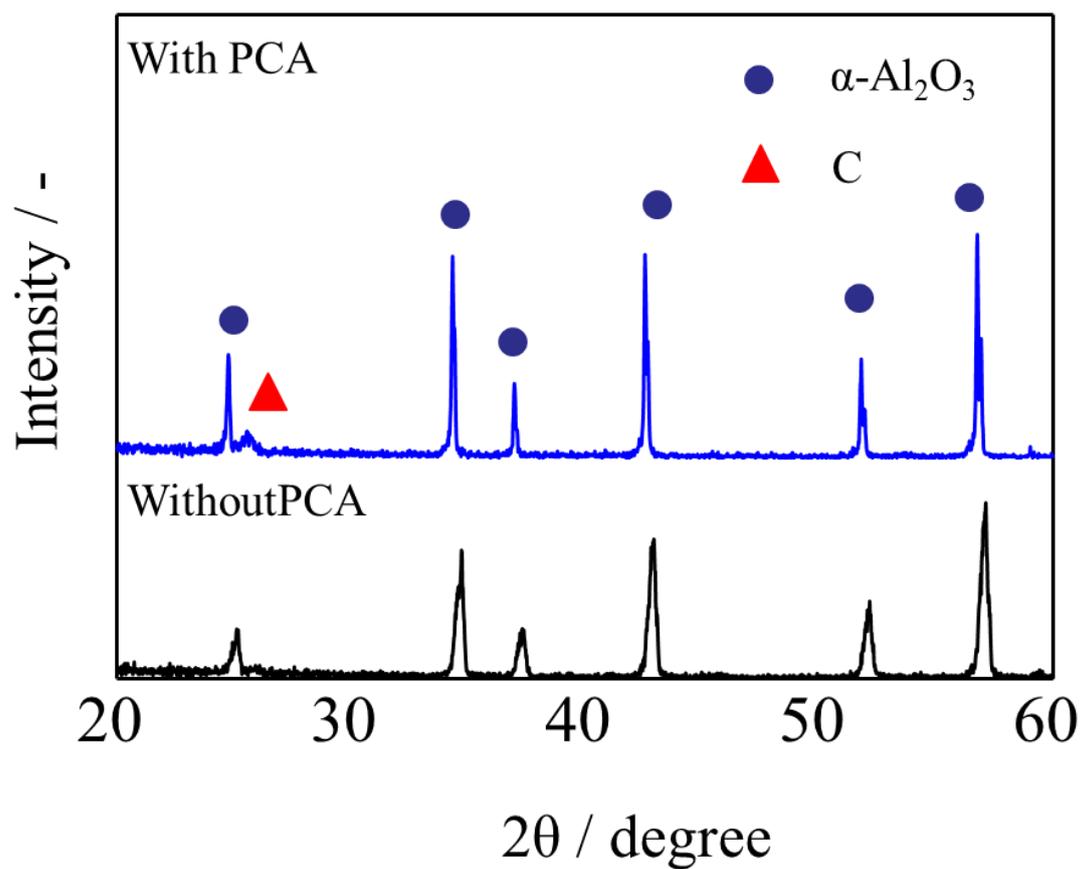


Fig. 5-11 XRD profile of CNT-dispersed Al₂O₃ ceramics.

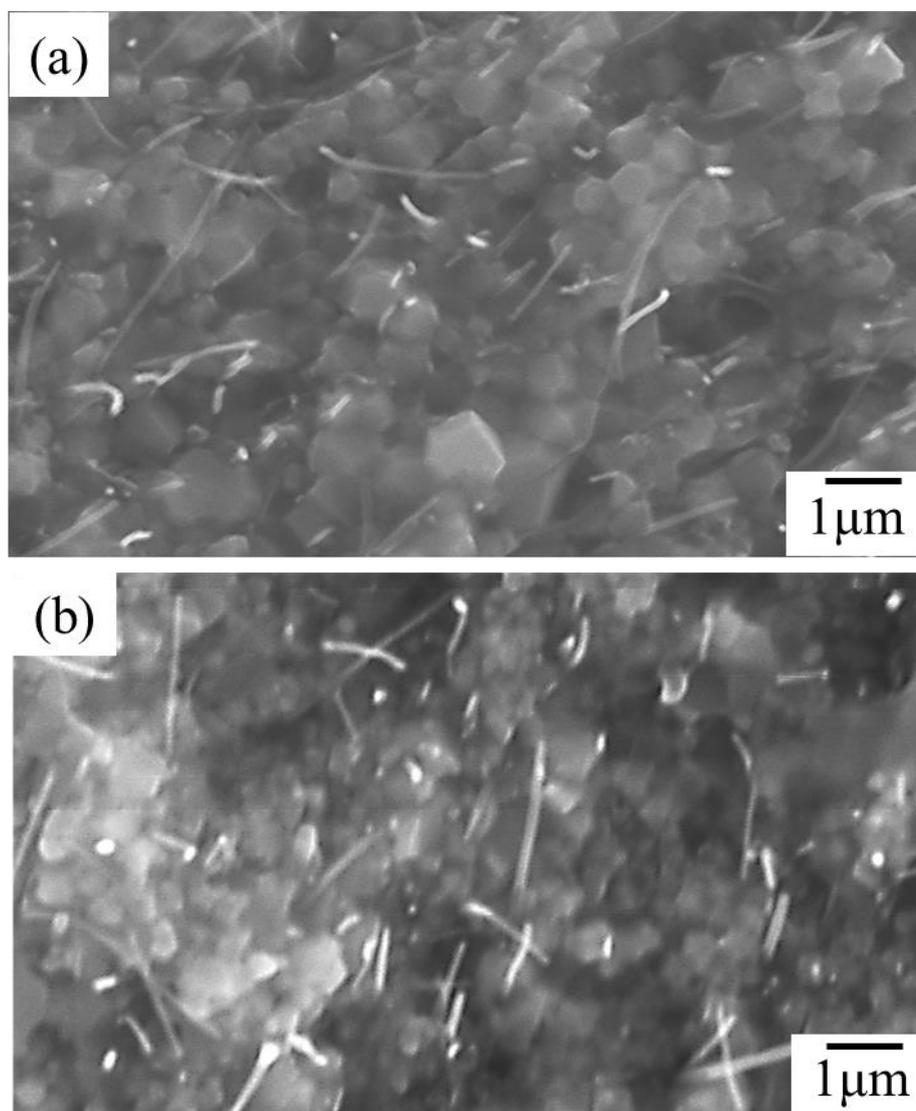


Fig. 5-12 Microstructure of CNT-dispersed Al_2O_3 ceramics prepared by bead milling by adding CNT 4.0wt% (a)with PCA, (b)without PCA.

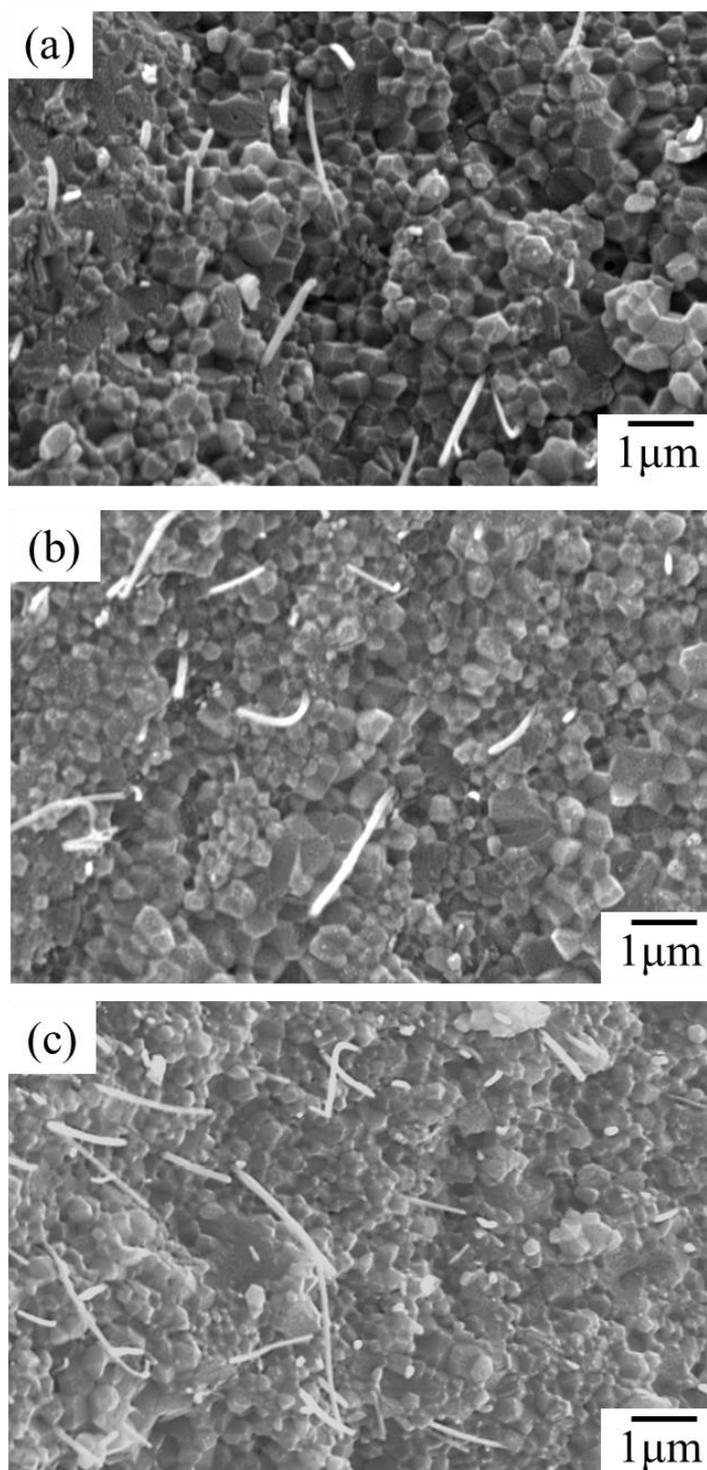


Fig. 5-13 Microstructure of CNT-dispersed Al_2O_3 ceramics prepared by bead milling with PCA by adding CNT (a) 0.2wt%, (b) 0.5wt%, and (c) 2.0wt%.

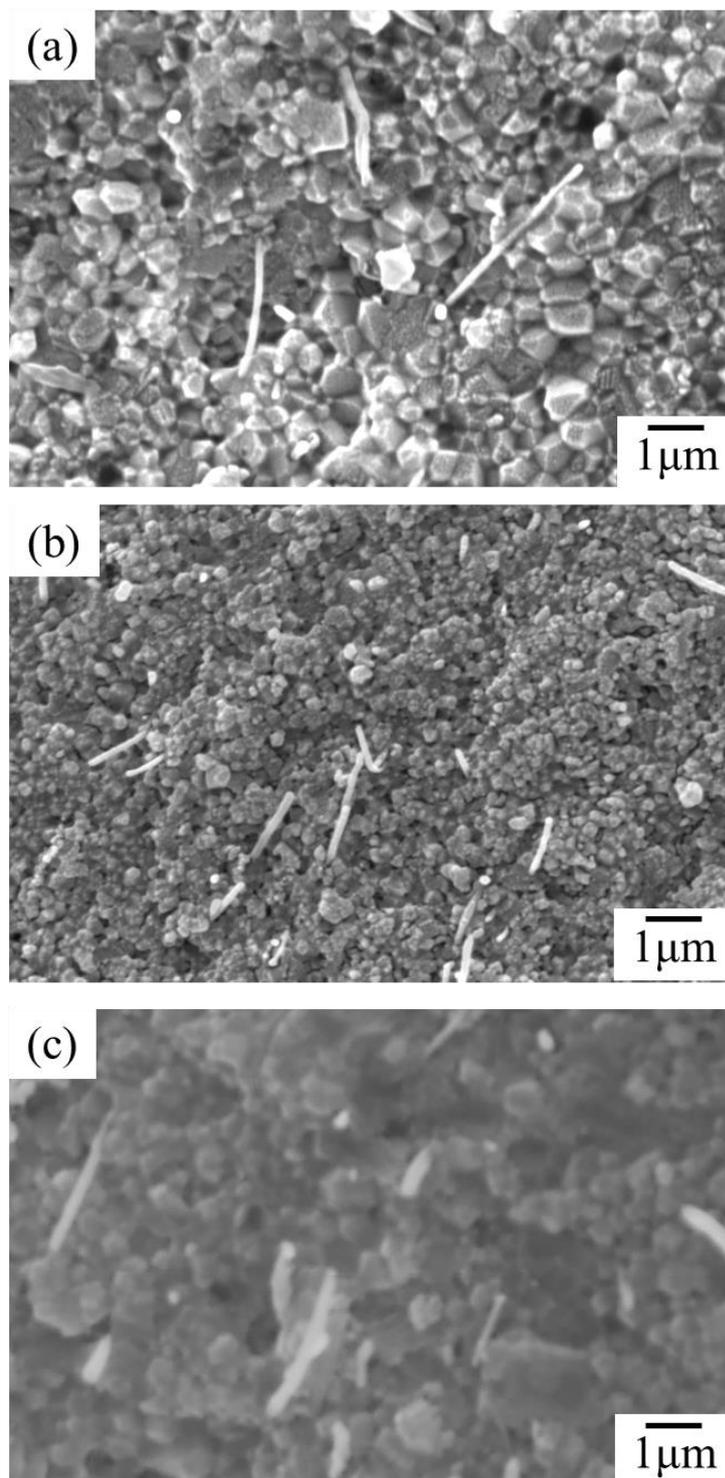


Fig. 5-14 Microstructure of CNT-dispersed Al_2O_3 ceramics prepared by bead milling without PCA by adding CNT (a)0.2wt%, (b)0.5wt%, and (c)2.0wt%.

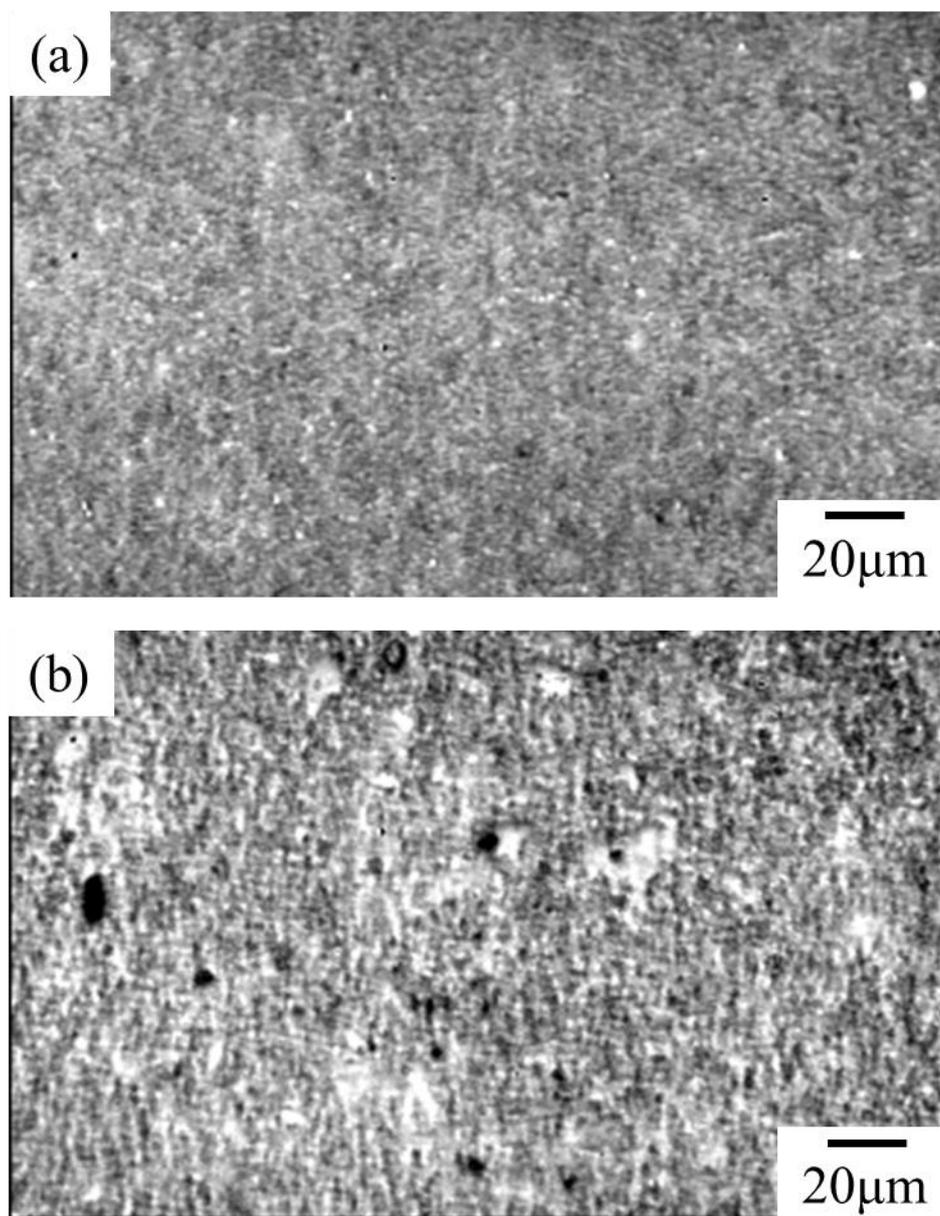


Fig. 5-15 Inner structure images of CNT-dispersed Al_2O_3 ceramics prepared (a)without PCA and (b)with PCA by IR microscopy.

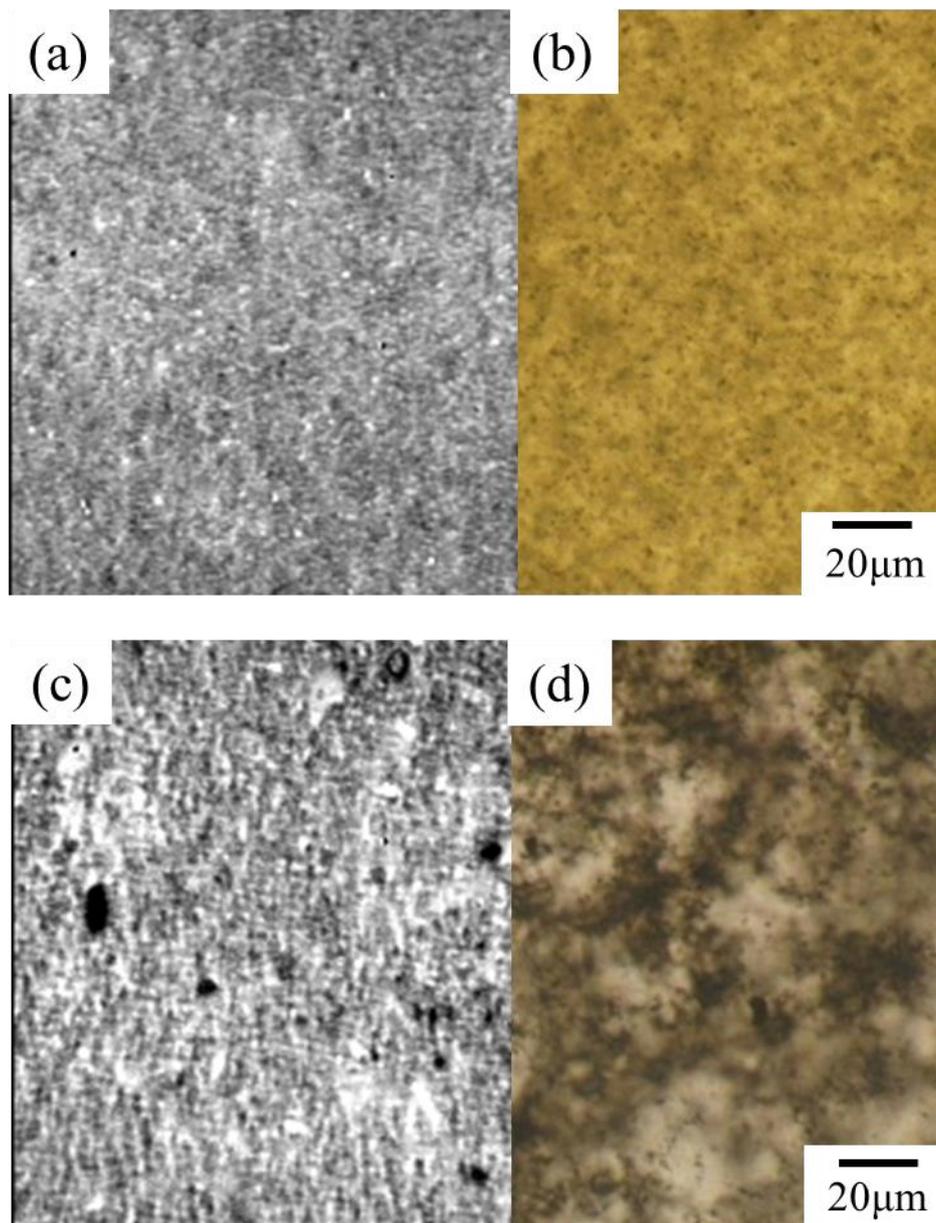


Fig. 5-16 Left images are inner structure of CNT-dispersed Al₂O₃ ceramics by IR microscopy and right images are CNT slurry by optical microscopy (a), (b)without PCA and (c), (d)with PCA.

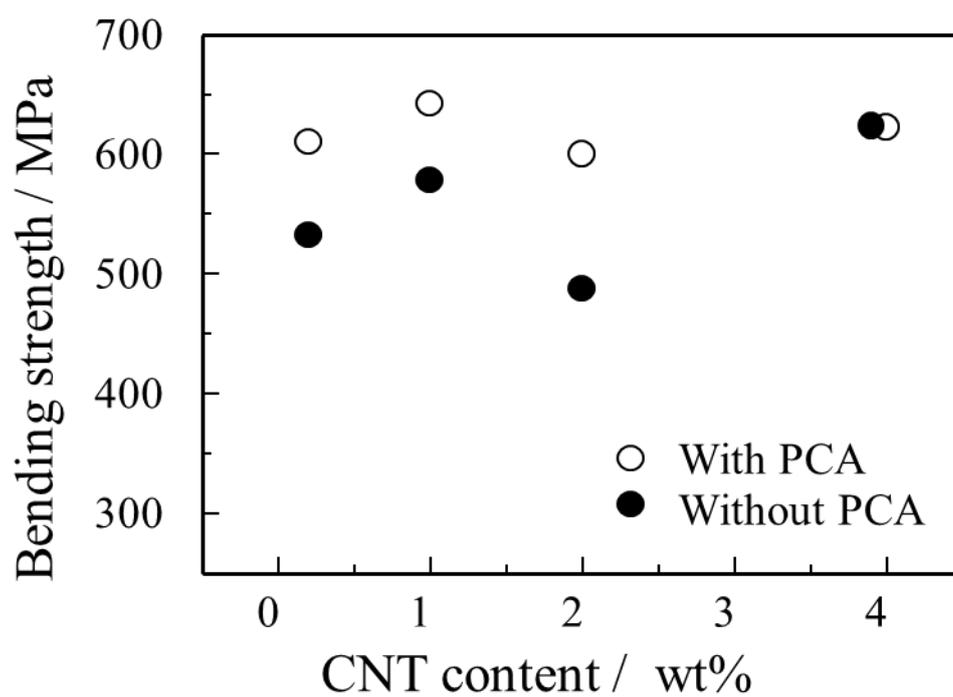


Fig. 5-17 Bending strength of CNT-dispersed Al₂O₃ ceramics prepared with or without PCA.

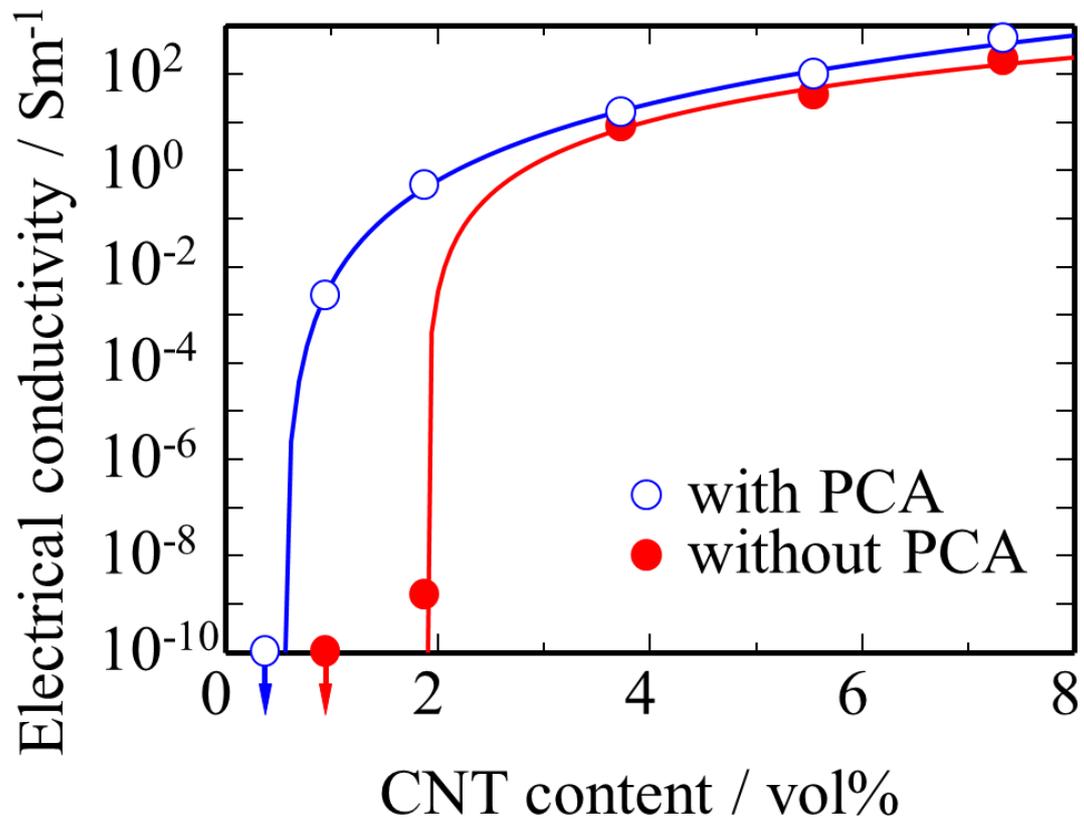


Fig. 5-18 Electrical conductivity of CNT-dispersed Al₂O₃ ceramics prepared with or without PCA.

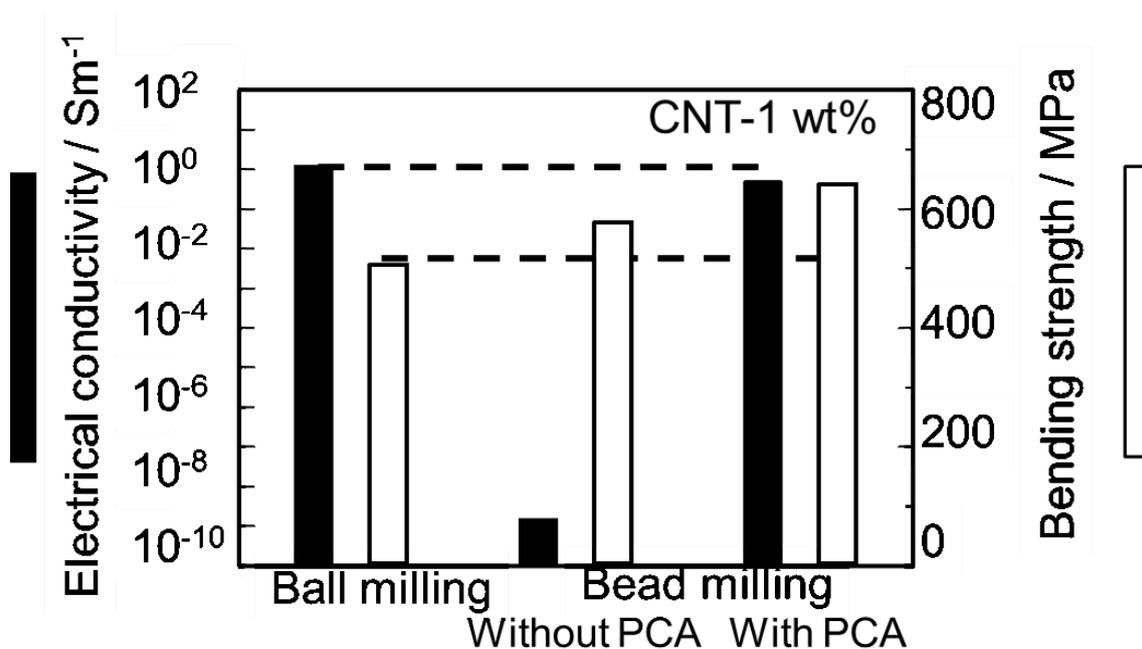


Fig. 5-19 Electrical conductivity and bending strength of CNT-dispersed Al₂O₃ ceramics prepared with or without PCA and by ball milling or by bead milling.

第 6 章 総括

本研究では、「カーボンナノチューブ分散セラミックスの高導電率化及び高強度化に関する研究」と題して、代表的なエンジニアリングセラミックスである Si_3N_4 と Al_2O_3 をモデル系とし、導電性の発現を目的としたカーボンナノチューブとの複合化を実施した。焼結助剤、焼結手法の最適化による緻密化、CNT の均一分散による破壊源寸法低減、導電パスのための CNT のネットワーク形成による高強度化と高導電率化の両立を目的として実験を行った。 Al_2O_3 をモデル系とした場合は固相焼結であり、液相焼結である Si_3N_4 をモデル系とした場合の焼結助剤の最適化による緻密化が適用できないため、放電プラズマ焼結により緻密化した。以下に各章で検討した内容を総括し、本論文の結論とした。

第 1 章「緒論」では、セラミックスの作製プロセスについて概観し、特に本研究で対象とする Si_3N_4 セラミックスおよび Al_2O_3 セラミックスの微構造と導電性および機械的特性の制御、カーボンナノチューブ (CNT) との複合化についての既往の研究に対する学術的・工学的な課題を明らかにして、本研究の目的を述べた。

第 2 章「低温焼結助剤として HfO_2 を用いた CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスの高導電率化」では、CNT と Si_3N_4 あるいは SiO_2 の反応を抑制するために有効な低温での緻密化を実現するために、 HfO_2 を焼結助剤として添加して CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスを作製し、その電氣的・機械的特性の評価を行った。その結果、これまでに報告されている TiO_2 添加系と比較して、本章で用いた HfO_2 添加系では高い強度と導電性を有する CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスが得られた。また、より低温での焼成による CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスの作製も試みたところ、 1600°C での焼成により緻密で高い導電性を有する CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスを作製できることを見出した。

第 3 章「CNT の均一分散化に基づく CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスの高強度化」では、前章で作製した CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスにおいて CNT の凝集体が破壊源として作用したため、高い信頼性を有する材料を作製するために CNT の均一分散化を図った。ナノ粒子の分散において有効性が報告されているビーズミルにより CNT を液中に均一分散化し、これと前章で見出した低温焼結可能な HfO_2

を焼結助剤として添加して CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスを作製した。その結果、破壊源寸法の低減によって CNT 無添加と同程度の強度を維持したまま、導電性を有する CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスの作製に成功した。

第4章「CNTの均一分散化と放電プラズマ焼結に基づくCNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化」では、前章で高強度化に有効であったビーズミルによるCNTの均一分散化を Al_2O_3 にも適用し、急速昇温による緻密化が可能な手法として知られている放電プラズマ焼結法 (SPS) で CNT 分散 Al_2O_3 セラミックスを作製した。その結果、CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスと同様に、ビーズミルによりCNTを分散した場合には、ボールミル後試料と比較してより高い強度を達成した。しかし、導電率は低い値に留まることが分かった。

第5章「CNTの分散凝集制御によるネットワーク構造形成に基づくCNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化と高導電率化の両立」では、前章までにおいて、ビーズミルによるCNTの均一分散化によりCNT分散セラミックスの高強度化に成功したが、従来のボールミルで作製した同試料よりも導電率が低下することが課題であった。これは、CNTの導電パスの形成が不十分であったことに起因していると考えられる。そこで本章では、CNTを均一分散させた後、ネットワーク構造を形成させることでCNT分散 Al_2O_3 セラミックスの高強度化と高導電率化の両立を試みた。具体的には、ビーズミルとカチオン性高分子分散剤によりCNTを液中に均一分散した後で、アニオン性高分子によりネットワーク構造を形成させた。得られた粉体を放電プラズマ焼結することで緻密な焼結体を作製した。その結果、アニオン性高分子を添加してCNTのネットワーク構造を形成した試料では、アニオン性高分子無添加の試料と同等の強度を維持しながら、より高い導電率を示すことがわかった。

以上より、本研究では未だ課題の多いCNT分散セラミックスの緻密化および高強度化を達成し、CNTの均一分散後のネットワーク形成によりこれまで困難だった高強度化と高導電率化の両立が可能であることを明らかにした。CNT分散セラミックスにおけるCNTのネットワーク形成はモデル系を Al_2O_3 とした場合であり、今後は他のセラミックスの場合におけるネットワーク形成による高導電率化に関する検討も必要である。具体的には第2章～第3章においてモデル系とした Si_3N_4 でのネットワーク形成を考える。エタノール溶媒中で Si_3N_4 粒子がCNTのブラウン運動を阻害したことにより、CNTの凝集構造は形成されなかった。その

第6章 総括

ため、第4章～第5章の手法と同様に液相、例えばケイ素系高分子物質であるポリシラザンなどの無機ポリマーを原料としてCNT分散 Si_3N_4 粉体を作製すれば、ネットワーク形成による高強度・高導電率化の手法が適用できると考えられる。また、同様にゾル-ゲル法を用いてCNT分散 SiO_2 粉体を作製し、還元窒化により Si_3N_4 とすれば同手法が適用できると考えられる。

他にも、温度やpHなどの因子に反応する分散剤の吸脱着制御によるCNTの表面改質やCNT及び Si_3N_4 それぞれに異なる分散剤を吸着させることでCNTのみを選択的に凝集させることも検討すべきである。また、粒子複合化の手法を本研究にも応用して、 Si_3N_4 粒子表面にCNTを高せん断場により被覆して、CNTに Si_3N_4 粒子をヘテロ凝集させる手法も有効である。

このようなCNTのネットワーク構造形成によるCNT分散セラミックスの高機能化手法は、他の材料系にも十分適用可能であり、新規機能性材料の開発に大きく貢献するものである。

第6章「総括」では、本研究を総括し結論を述べ、今後の課題を示した。

発表論文一覧

1. M. Matsuoka, S. Yoshio, T. Yamakawa, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya and T. Meguro, “Development of CNT-Si₃N₄ Composites with High Strength and Electrical Conductivity by Adding HfO₂,” *Trans. MRS-J.*, 37 [1] 11-14 (2012) ・ ・ ・ 2 章
2. M. Matsuoka, S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya and T. Meguro, “Development of CNT-Si₃N₄ Ceramics by adding Lower Temperature Sintering Aids,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, 49 [4] 333-336 (2012) ・ ・ ・ 2 章
3. M. Matsuoka, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya and T. Meguro, “Improvement of Strength of Carbon-Nanotube-Dispersed Si₃N₄ Ceramics by Bead Milling and Adding Lower-Temperature Sintering Aids”, *Journal of Asian Ceramic Societies* (in press) ・ ・ ・ 3 章
4. M. Matsuoka, J. Tatami and T. Wakihara, “Control of Dispersion and Agglomeration of CNTs for Their Networking - Mechanical and Electrical Properties of CNT/Alumina Composites-,” *Innovative Processing and Manufacturing of Advanced Ceramics and Composites II: Ceramic Transactions*, Volume 243, 117-120 (2014) ・ ・ ・ 4 章, 5 章

国際会議・国内会議発表一覧

国際会議における口頭発表

1. M. Matsuoka, T. Yamakawa, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, “Fabrication of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics by HfO_2 and TiO_2 adding as sintering aids” ,34th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Florida, USA, (January, 2010)
2. M. Matsuoka, S. Yoshio, T. Yamakawa, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, “Development of CNT-dispersed Si_3N_4 Ceramics with High Strength and Electrical Conductivity by Adding HfO_2 as a Sintering Aid” ,3rd International congress on Ceramics, Osaka, Japan(November, 2010)
3. M. Matsuoka, S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, “Electrical conductivity of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics fabricated by using HfO_2 as a sintering aid” ,36th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Florida, USA (January, 2012)
4. M. Matsuoka, S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, “Improvement of Strength of CNT-dispersed Si_3N_4 Ceramics by Bead Milling and by Adding Lower Temperature Sintering Aids” ,International Conference and Workshop on Nanostructured Ceramics and other Nanomaterials, New Delhi, India, (January, 2012)
5. M. Matsuoka, J. Tatami, T. Wakihara, “Control of dispersion and agglomeration of CNTs for their networking - Fabrication of CNT/alumina composites-” , 5th International Conference on Shaping of Advanced Ceramics, Mons, Belgium, (January, 2013)
6. M. Matsuoka, J. Tatami, T. Wakihara, “Control of dispersion and agglomeration of CNTs for their networking - Mechanical and electrical properties of CNT/alumina composites -” , 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, San Diego, USA, (June, 2013)

国際会議におけるポスター発表

1. M. Matsuoka, T. Yamakawa, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, “Microstructure and Properties of HfO₂-TiO₂ added CNT-Si₃N₄ Ceramics” ,3rd International Conference on The Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, Okayama, Japan, (September, 2009)
2. M. Matsuoka, S. Yoshio, T. Yamakawa, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, “Development of CNT-dispersed Si₃N₄ Ceramics with High Strength and Electrical Conductivity by Adding HfO₂ as a Sintering Aid” ,20th MRS-Japan Academic Symposium, Yokohama, Japan, (December, 2010)
3. M. Matsuoka, S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, “Development of CNT-Si₃N₄ Composites with High Strength and Electrical Conductivity by Adding HfO₂ as a sintering aid” ,5th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics, Yokohama, Japan, (June, 2011)
4. M. Matsuoka, S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, “Development of CNT-Si₃N₄ Composites with High Strength and Electrical Conductivity by Adding HfO₂” , 9th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Cairns, Australia, (July, 2011)
5. M. Matsuoka, S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, “Development of CNT-Si₃N₄ Ceramics with High Strength and Electrical Conductivity by Adding HfO₂ as a sintering aid” ,Sintering 2011, Jeju, Korea, (August, 2011)
6. M. Matsuoka, S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, “Improvement of strength of CNT-dispersed silicon nitride ceramics by adding lower temperature sintering aids and by bead milling” ,21th MRS-Japan Academic Symposium, Yokohama, Japan, (December, 2011)
7. M. Matsuoka, S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, “Improvement of Strength of CNT-dispersed Si₃N₄ Ceramics by Bead Milling and by Adding Lower Temperature

Sintering Aids” , International Symposium on New Frontier of Advanced Si-Based Ceramics and Composites, Seoul, Korea, (March, 2012)

8. M. Matsuoka, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, “Networking of CNTs in ethanol by control of their dispersion and agglomeration ” ,4th International Conference on The Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, Okayama, Japan, (September, 2012)
9. M. Matsuoka, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, “Networking of CNTs in ethanol by control of their dispersion and agglomeration” , IUMRS - International Conference on Electronic Materials』 , Yokohama, Japan, (September, 2012)

国内会議における口頭発表

1. 松岡光昭・山川智弘・多々見純一・脇原徹・米屋勝利・目黒竹司, “CNT 分散窒化ケイ素セラミックスの特性に及ぼす焼結助剤の影響”, 日本セラミックス協会第 48 回セラミックス基礎科学討論会, 宜野湾市, 2010 年 1 月
2. 松岡光昭・山川智弘・多々見純一・脇原徹・米屋勝利・目黒竹司, “HfO₂-TiO₂ 添加 CNT-Si₃N₄ セラミックスの微構造と特性”, 第 5 回ナノテク交流シンポジウム, 横浜市, 2010 年 3 月
3. 松岡光昭・山川智弘・多々見純一・脇原徹・米屋勝利・目黒竹司, “HfO₂ を焼結助剤として用いた高強度・高導電性 CNT 分散 Si₃N₄ セラミックスの開発”, 日本セラミックス協会第 26 回関東支部研究発表会, 日立市, 2010 年 7 月
4. 松岡光昭・多々見純一・脇原徹, “CNT の分散凝集制御によるネットワーク構造の形成-CNT/Al₂O₃ 複合材料の作製-”, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 名古屋大, 2012 年 9 月
5. 松岡光昭・多々見純一・脇原徹, “Control of Mechanical and Electrical Properties of CNT/Alumina Ceramics by Bead Milling and Network Formation of CNTs”, 日本セラミックス協会第 51 回セラミックス基礎科学討論会, 仙台, 2013 年 1 月
6. 松岡光昭・多々見純一・脇原徹, “カーボンナノチューブのネットワーク形成による Al₂O₃ 基複合材料の高強度・高導電率化”, 日本

セラミックス協会 2013 年年会，東工大， 2013 年 3 月

7. 松岡光昭・多々見純一，“CNT の凝集制御による Al_2O_3 基複合材料の高強度・高導電率化”，粉体工学会第 49 回粉体夏期シンポジウム，山梨，2013 年 7 月
8. 松岡光昭・多々見純一，“CNT- Al_2O_3 セラミックスの放電プラズマ焼結”，日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム，信州大，2013 年 9 月

国内会議におけるポスター発表

1. 松岡光昭・山川智弘・多々見純一・脇原徹・米屋勝利・目黒竹司，“ HfO_2 - TiO_2 添加 CNT- Si_3N_4 セラミックスの微構造と特性”，日本セラミックス協会 2009 年年会，東京理科大，2009 年 3 月
2. 松岡光昭・山川智弘・多々見純一・脇原徹・米屋勝利・目黒竹司，“ HfO_2 - TiO_2 添加 CNT- Si_3N_4 セラミックスの微構造と特性”，第 5 回セラミックフェスタ，神奈川工科大，2010 年 12 月
3. 松岡光昭・吉尾紗良・山川智弘・多々見純一・脇原徹・米屋勝利・目黒竹司，“ HfO_2 添加による CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスの高強度化及び高導電率化”，日本セラミックス協会 2011 年年会，静岡大，2011 年 3 月
4. 松岡光昭・吉尾紗良・多々見純一・脇原徹・米屋勝利・目黒竹司，“低温焼結助剤の添加とビーズミルによる CNT 分散 Si_3N_4 セラミックスの高強度化”，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，2011 年 9 月
5. 松岡光昭・吉尾紗良・多々見純一・脇原徹・米屋勝利・目黒竹司，“低温焼結助剤の添加とビーズミルによる CNT 分散窒化ケイ素セラミックスの高強度化及び高導電率化”，第 1 回日本セラミックス協会関東支部若手研究発表交流会，早稲田大，2011 年 12 月
6. 松岡光昭・吉尾紗良・多々見純一・脇原徹・米屋勝利・目黒竹司，“CNT の凝集制御によるネットワーク構造の形成”，日本セラミックス協会 2012 年年会，京都大，2012 年 3 月
7. 松岡光昭・多々見純一・脇原徹，“カーボンナノチューブの分散凝集制御によるネットワーク構造の形成 - CNT/ Al_2O_3 複合材料の作

製一”，第2回日本セラミックス協会関東支部若手研究発表交流会，早稲田大，2012年10月

8. 松岡光昭・多々見純一，“カーボンナノチューブのネットワーク形成による高強度・高導電率 Al_2O_3 基複合材料の作製”，日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム，信州大，2013年9月
9. 松岡光昭・多々見純一，“カーボンナノチューブのネットワーク形成による高強度・高導電率 Al_2O_3 基複合材料の作製”，第3回日本セラミックス協会関東支部若手研究発表交流会，東京理科大，2013年10月

受賞一覧

1. 最優秀賞, 日本セラミックス協会第 26 回関東支部研究発表会, 2010 年 7 月
2. Young Scientist Award, 20th MRS-Japan Academic Symposium, (December, 2010)
3. Best Poster Award, International Symposium on New Frontier of Advanced Si-Based Ceramics and Composites, (March, 2012)
4. 優秀ポスター賞, 第 5 回セラミックフェスタ, 2010 年 12 月
5. 横浜国立大学 学長表彰, 2011 年 3 月
6. 横浜国立大学大学院環境情報学府 学府長表彰, 2011 年 3 月

謝辞

本論文の作成及び本研究を進めるにあたり、終始丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました多々見純一教授、飯島志行講師に対しまして、心より感謝の意を表し、厚く御礼を申し上げます。

そして、退官された目黒竹司教授、脇原徹准教授に対しましても、多々見純一教授と共に御指導、御協力を賜りました。心より感謝申し上げます。また、本論文の作成はもとより、研究に対する姿勢など常に懇切多大なるご指導を賜りました米屋勝利名誉教授に対しましても心より感謝の意を表し、篤く御礼申し上げます。

博士論文審査に際して、適切かつ有益なご助言を賜りました鈴木淳史教授、跡部真人教授、荒牧賢治准教授、田中良巳准教授に心より感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、御指導、御助言を頂いた多々見・飯島研究室の多くの卒業生および在学生の皆様には感謝いたします。そして本研究室の秘書である小池弘子氏には物品購入、事務手続きなどに際してお世話になりました。厚く御礼を申し上げます。

最後に、長期にわたる学生生活を支えていただいた家族、友人に対し心より感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本論文はここでは記しきれない多くの皆様の御援助によって遂行することができました。この場を借りて深く感謝を申し上げます。皆様から御指導していただいたことを、これからの研究生活に活かしていきたいと考えております。今後とも何卒御指導、御鞭撻よろしくお願い致します。

平成 26 年 3 月
松岡光昭