

博士論文

ゲルキャストニング成形体中高分子の炭素化による  
複合導電セラミックスに関する研究

2011年3月

未来材料創成工学専攻博士後期課程

加藤 丈明

指導教員 藤 正督

名古屋工業大学博士論文  
甲第781号(課程修了による)  
平成23年3月23日授与

# 目次

第1章	序論	
1-1.	研究背景	1
1-2.	複合材料設計	2
1-3.	セラミックスマトリクス複合材料の製造方法及び課題	4
1-4.	炭素・セラミック複合材料	6
1-5.	ゲルキャスト法を用いた 炭素・セラミック複合体の新規作製手法	10
1-6.	本研究の目的	12
	参考文献	13
第2章	攪拌によるスラリーの流動状態解析と成形体均質性への影響評価	
2-1.	緒言	
-1	ゲルキャスト法プロセスにおける攪拌プロセス	17
-2	攪拌工学における攪拌時の流動状態の評価	18
2-2.	実験方法	
-1	スラリー調製及び粘性評価	19
-2	攪拌所要動力測定及び動力相関図の作製	19
-3	成形体作製と断面観察	21
2-3.	結果及び考察	
-1	攪拌条件と流動状態の評価	22
-2	流動状態と成形体均質性の相関	25
-3	不均一なゲル化が焼成体に及ぼす影響について	29
2-4.	結論	31
	参考文献	32
第3章	焼成過程における黒鉛化の進行と複合体の導電性について	
3-1.	緒言	33
3-2.	実験方法	
-1	ゲルキャスト法による成形体の作製及び焼成	34
-2	焼成体の密度及び導電性評価	35
-3	焼成体中炭素成分の構造評価	36
3-3	結果と考察	
-1	焼成温度による密度及び微構造の変化	36
-2	炭素成分の構造評価	38
-3	焼成温度による炭素成分の構造変化と導電性の相関	40
3-4	結論	41
	参考文献	42
第4章	高分子構造の炭素化への影響	
4-1	緒言	43
4-2	実験方法	

-1	スラリー組成と成形体の作製及び焼成	4 4
-2	スラリーのゲル化過程における動的粘弾性測定	4 6
-3	三点曲げ試験による湿潤成形体のハンドリング性評価	4 6
-4	焼成体中の炭素構造及び導電性測定	4 6
4-3	結果と考察	
-1	成形体中高分子の構造評価とハンドリング生徒の相関	4 7
-2	高分子網目構造の焼成体特性への影響	5 0
-3	モノマー種の焼成体特性への影響	5 1
4-4	結論	5 3
	参考文献	5 3
第5章 黒鉛化及び複合体の導電性に対するマトリクスの影響		
5-1	緒言	5 5
5-2	実験	
-1	スラリー組成と成形体の作製及び焼成	5 6
-2	炭素構造評価及び導電性評価	5 7
5-3	結果と考察	
-1	焼成体の特性評価	5 7
-2	黒鉛化に対するマトリクスの影響	5 9
5-4	結論	6 1
	参考文献	6 2
第6章 アルミナマトリクス中における高分子の炭素化挙動について		
6-1	緒言	6 3
6-2	実験	
-1	スラリー及び高分子ゲル組成及び試料作製	6 3
-2	高分子の熱分解挙動の測定	6 4
-3	成形体内炭素成分の残存官能基の測定	6 5
6-3	結果と考察	
-1	セラミックスマトリクスの有無による熱分解挙動の変化	6 5
-3	セラミックスマトリクス中における黒鉛化促進の要因	7 1
6-4	結論	7 2
	参考文献	7 3
第7章 結言		
		7 5

研究業績一覧

謝辞

# 第一章 序論

## 1-1. 研究背景

複合材料とは、「2種以上の素材を組み合わせた材料。素材より優れた性質を持たせることができる。」とされている。複合化により、材料特性の高機能化、多機能化を果たし、従来の単体の材料とは異なる用途への適応、高耐用性の実現を目的とする。

主な複合化の形態としては、マトリクス材料中に粒子や繊維状のフィラーを複合化したものが挙げられる。<sup>1)</sup>機械的強度の向上を目的としたこのような材料は粒子強化又は繊維強化材料と呼ばれ、繊維強化プラスチック等、構造材料として広く使用されている。これに対して、複合化により、機能性の付与を目的としたものも多くある。絶縁性のマトリクスに導電性のフィラーを複合化し導電性を付与したもの<sup>2-4)</sup>や、熱伝導率の高いフィラーを用い高熱伝導性を付与された材料<sup>5-7)</sup>が開発されている。

これらの複合材料特性はマトリクスとフィラーの材料選定だけではなく、両者の複合化における構造や界面、接合状態を制御することで多様に変化する<sup>1,8)</sup>。同じ機械的強度の改善を目的とした場合、粒子強化材料では、亀裂の伝播が粒子によって阻害されることで強度の向上がなされるのに対し、繊維強化材料ではマトリクスからフィラーが引き抜かれる抵抗によって強度が向上する。また、繊維のように異方性を持ったフィラーの場合、同じマトリクスと組み合わせたとしても、配向性によって一方向（一次元）から、ランダム方向（三次元）まで、特性の発現に方向性が与えられる<sup>9)</sup>。機能性に着目した場合、求める機能はフィラーが保持している場合が多く、これらがマトリクス中で連続的に存在しているか、独立して存在しているかによって、付与される特性の度合いが大きく異なる。このように、複合材料に置いては、用途に対して適正な特性が発揮されるよう材料設計を行う必要がある。また、その構造を実現するための、製造プロセスが重要となる。

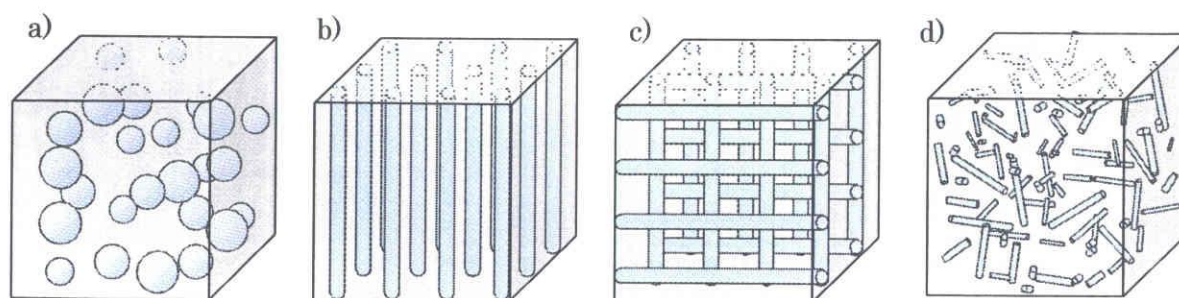


Figure 1-1 Schematic images of reinforced material

- a) particle reinforced material, b) one-dimensional reinforced material,  
c) two-dimensional reinforced material, d) three dimensional reinforced material

## 1-2. 複合材料設計

複合材料における材料設計の最も基本的な指針として、複合則が挙げられる。以下に例として、簡単な二要素の系における複合則を示す<sup>9)</sup>。

$$P_c = P_f V_f + (1 - V_f) P_m \quad (1)$$

$$\ln P_c = P_f \ln V_f + (1 - V_f) \ln P_m \quad (2)$$

$$\frac{1}{P_c} = (1 - V_f) \frac{1}{P_m} + \frac{V_f}{P_f} \quad (3)$$

フィラーの特性値が  $P_f$ 、マトリクス特性値が  $P_m$  であり、フィラーの体積分率が  $V_f$  である。

それぞれの材料の物性値を元に、体積分率によって特性を推測するものである。式(1)は図(a)に示すような一軸配向の並列モデルの場合の弾性率、ポアソン比、強度の計算に用いられる。式(3)は(b)に示すような直列モデルの場合に弾性率、誘電率、熱伝導などに対して用いられる。式(2)は球形粒子やランダムな配向の材料の弾性率について用いられることが多い。近年では、前述のような複合材料特性の発現機構に基づき、接着強度や摩擦係数などを顧慮した材料設計がなされている。

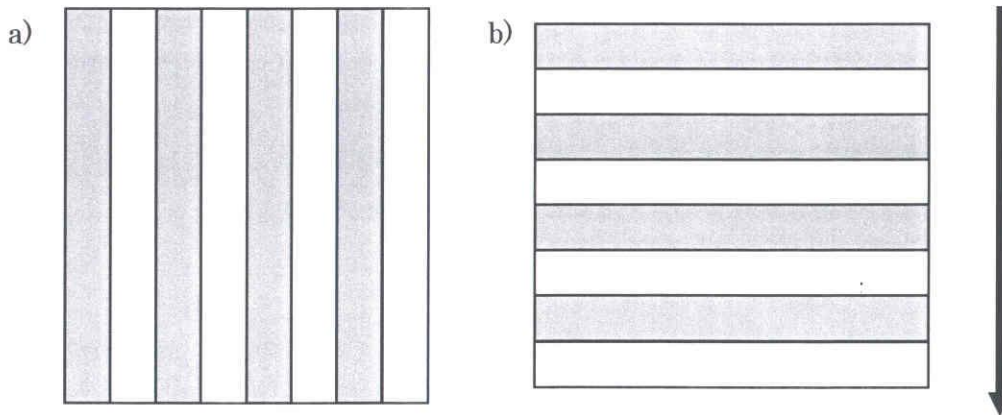


Figure 1-2 Schematic images of composite material

a) parallel composite structure, b) vertical composite structure

機能性付与においては、このような複合則が当てはまらない場合が存在する。例えば、導電性フィラーを用いた複合材において、フィラーの充填量がある一定量に達した時点で、急激に導電性が向上することが知られている<sup>10)</sup>。これは、充填量の増加によりフィラー同

土が接触することで導電パスが形成され、フィラーの導電性が支配的となるためである。このような、現象はパーコレーション理論によって説明がなされている。一般的なパーコレーション理論としては、一定の間隔で区切られた均一な空間に、ある濃度で物質が存在している場合を仮定し、隣り合う空間に物質が存在している場合に、これをクラスターと呼ぶ<sup>10)</sup>。二次元の正方形格子の場合 Fig. 1-3 に示す。a)は物質の濃度が低く、個々が独立して存在している。b)ではいくつかの物質が隣接して存在し、クラスターを形成している。さらに濃度が上昇し、c)の様はこのクラスターが、上下左右の空間の端面まで連続している場合、クラスターが系をパーコレートしているという。砂礫などに浸潤させた水や、ゲルを形成する高分子がこれにあたる。クラスターの大きさは物質の濃度に依存しており、パーコレートするようなクラスターが現れることを臨界現象と呼び、その時の物質濃度が閾値となる。大きさや確率を考慮せず、単純に仕切られた空間にランダムに物質が存在する場合、二次元の空間では35~60%が、三次元空間では10~30%が閾値となる。つまり、電気伝導又は熱伝導のパスを形成させるためには、このような閾値を超える量のフィラー成分が必要となる。ただし、これらの閾値は、二成分の形状が同じで、相互作用などに依らず、ランダムに存在している場合のものであり、実際の系では粒子の異方性やサイズによって、大きく異なる。大きな比表面積やアスペクト比はパーコレーションに対して有利に働き、閾値を下げるができるため、近年では、ナノサイズのフィラーを用いた系が多く研究されている。Ru1らは、マイクロサイズのセラミックス粒子に対してフィラーとしてカーボンナノチューブを用い、0.64 vol%のフィラー添加量で、パーコレーションが発生し、複合体の導電性が大きく上昇することを報告している<sup>11)</sup>。このように、ナノサイズのフィラーを用いることは機能性付与においては非常に有用であるが、後述に示すように製造プロセスにおける課題点も知られており、適応が困難な場合が多い。

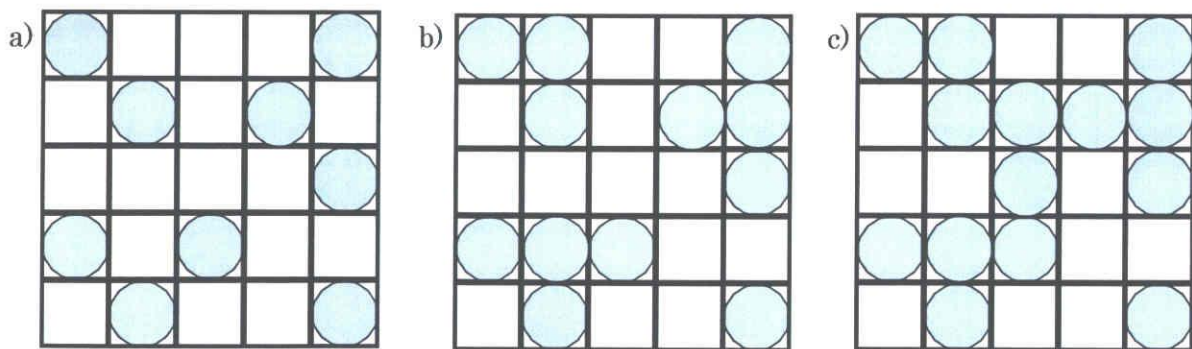


Figure 1-3 Image of the cluster generation by increasing of concentration  
a) no cluster, b) cluster generated, c) percolate clusters

### 1-3. セラミックスマトリクス複合材料の製造方法及び課題

セラミックスは強度、耐熱性、安定性に優れた材質であり、複合化においてもこれらの特性を生かした材料設計が行われる。セラミックスマトリクスとしては、アルミナ<sup>12,13)</sup>、シリカ、ジルコニア<sup>14)</sup>等の酸化物、炭化珪素<sup>15)</sup>や窒化ケイ素<sup>16)</sup>、窒化アルミニウム等の非酸化物が多く用いられている。フィラーとなる物質には高温の焼成プロセスにおいても安定して存在することが必要とされる。そのため、高融点金属、セラミックス、炭素などの繊維、ウィスカー、粒子が用いられてきた。アルミナ<sup>14)</sup>、炭化珪素<sup>15)</sup>、窒化ケイ素及び炭素繊維等が多く使用されている。複合化の目的としては、セラミックスの欠点とされる脆性の改善又は、電氣的、熱的機能性の付与について、多くの研究が行われている。代表的な組み合わせとして、アルミナマトリクスに炭化珪素のウィスカーを分散させることで機械特性の向上と共に導電性を付与したもの<sup>17)</sup>や、同じくアルミナマトリクスにフィラーに窒化ケイ素を用いることで熱伝導性を高めたものがよく知られている。近年では、フィラーとして炭素材料を用いたものが数多く研究されている。

一般的な製造方法としては、マトリクスとフィラーの原料粉末（または繊維、ウィスカー）を湿式または乾式のみルなどで混合し、得られた混合体をプレス、鑄込み、押出などにより成形体を作製し、これを焼成する方法である<sup>9)</sup>。混合時にフィラーに物理的なダメージが加わり複合化後の特性を低下させる場合があり、混合条件には注意が必要となる。ま

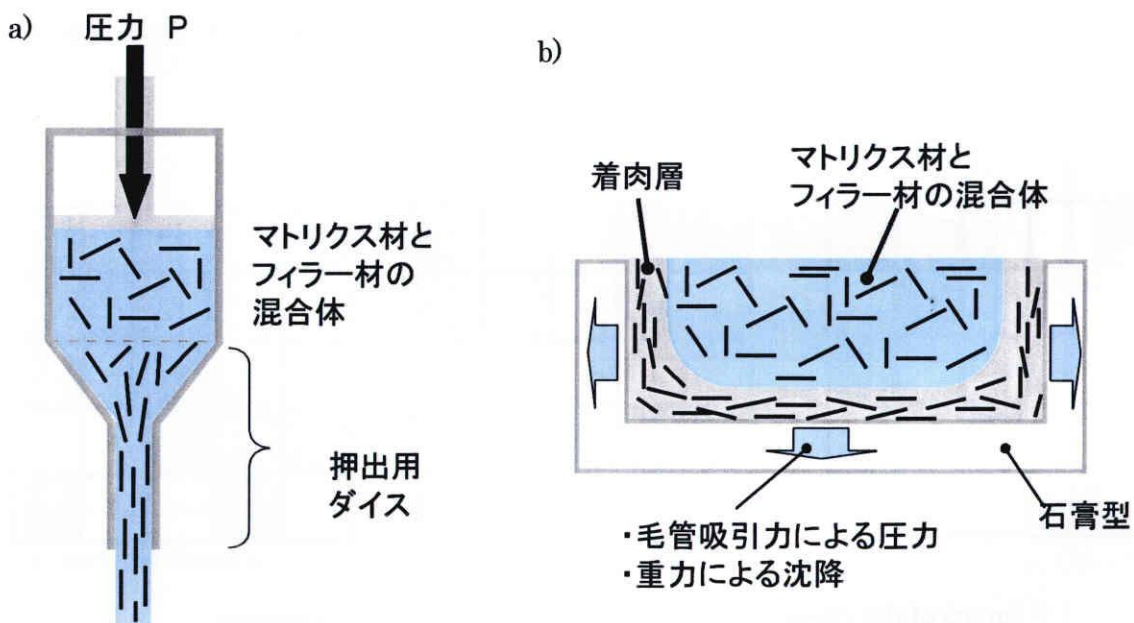


Figure 1-4 Schematic image of the orientation on the forming process

a) Injection molding, b) Slip casting



た、紡糸された繊維にセラミックススラリーを含浸させ成形体を得る手法もある。これらの成形法においては、Fig1-4 に示すように、プレスや押出時の加圧方向、キャストイングにおける着肉方向などへウィスカーや繊維の配向が起りやすく、一次元または二次元的な特性が発現する傾向にある<sup>18)</sup>。これを積極的に利用し、遠心力鑄込み法のように高度に配向させる手法も研究されている<sup>19)</sup>。逆に、異形状を持ったフィラーを用いて三次元的な等方性を維持することは難しく、高せん断場によるマトリクスとフィラーの原料粒子の物理的な複合化や表面改質による化学的な複合化など、多くのプロセスが検討されている。また、フィラーが磁性や誘電性を持つ場合には、成形時に磁場<sup>20)</sup>などの外部場印加によるフィラーの配向も行われている。

原料として粉体を用いず、アルコキシド等を用い、ゾルゲル法による複合体の成形も行われている。マトリクスの前駆体となる溶液またはコロイド溶液にウィスカー等を分散させ、加水分解や脱水重合反応によるゲル化により複合成形体を得る手法である<sup>21-23)</sup>。また、ウィスカーをポリシラザンやポリカルボシランなどのポリマーとともに有機溶媒中に分散させ、焼成により炭化珪素や窒化ケイ素といったマトリクスを生成させる手法もある。これらの手法ではフィラーの等法的な分散状態を維持したまま成形体を得られることや、分散によるフィラーへのダメージを抑えることができる。しかしながら、成形体を得るまでに、ゲル化や乾燥工程といった長時間を要することや、焼成時に残存している官能基が発生するガスによる欠陥が問題となるため、加圧焼結などの特殊な焼成が必要となる。

上述の様な手法で得られた成形体を通常のセラミックス材料と同じく大気下での常圧焼成により焼成体とする他に、ホットプレスや熱間等方圧プレス (Hot Isostatic Pressing : HIP) などの加圧焼結により焼成体を得る方法が一般的である。加圧焼結を用いた場合には、理論密度に近い高密度のマトリクスが得られる。一方、平板や単純形状など形状に制限があること、製造装置が大型化、複雑化するなどのデメリットが挙げられている。また、複合材料では前述のようなフィラー成分の異方性が存在する場合、その配向に対して、線収縮率が変化する事が知られている。このような異方性収縮は寸法精度などに影響をおよぼすため、材料に対して後加工が必要となり、製造工程の複雑化、コストの増加の一因となっている。

これらの一般的な手法で合成される複合材料ではフィラーの添加量が問題となる。特に、導電性や熱伝導性の発現を目的とした機能性材料の作製においては、前述のパーコレーション理論に基づき、一定量以上のフィラーの添加が必要となる。しかし、焼結の阻害や異方性収縮、成分偏析による構造欠陥の生成など、マトリクスの特性低下を招く場合が多く、フィラーの添加量は最小限に抑えることが望まれる。

前述のように、ナノサイズの粒子パーコレーションを得やすく、近年フィラーとして注目を集めている。特に、後述のカーボンナノファイバーやカーボンナノチューブ、グラフ

エンシート等のナノカーボン材料は、機能性だけではなく、高い比表面積に加え、異方性を持ちフィラーとして有利である事から、多くの研究がなされている。反面、ナノサイズの粉体は取り扱い、特に、分散が困難なため、系中に置いて凝集体を形成し、期待した効果が得られないなどの問題点も指摘されている。種々の混合、分散手法が研究されているが、特殊な装置や多くの処理工程を必要としている。また、前述のように、成形過程でのフィラー成分の配向性発現も問題となるため、より複雑な製造プロセスとなる。

これに対し、CVD 法や CVI 法のような気相法により、マトリクスをフィラー上に直接合成する手法も行われている<sup>24-26)</sup>。これらの手法では結晶性やフィラーとの密着性に優れたマトリクスが得られるが、焼成体を得るために長時間を要すること、焼成体の密度を向上させることが難しい事が課題とされている。

#### 1-4. 炭素・セラミックス複合体

炭素材料は原料や形態、製造プロセス等により非常に多くの高い特性を得ることが出来る。代表的な特性としては、非酸化雰囲気下における耐熱性、高耐食性、高熱伝導性、耐熱衝撃性及び、高電気伝導率などである。また、近年研究が盛んなカーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンシートなど、特異な性質を持つナノ材料が存在し、セラミックスマトリクスへ導入するフィラーとしても注目されている。

セラミックスとナノカーボンの複合体はその形態から大きく二つに分類することが出来る。一つはカーボンナノファイバー (CNF) やカーボンナノチューブ (CNT) の表面をセラミックス粒子や膜で修飾した物である。これらは、バルク体を作製する為の原料とする他に、基板上に配列させたデバイスやセラミックスナノチューブの前駆体とする場合がある。もう一方の複合形態は、セラミックスをマトリクスとし、ナノカーボン材料をフィラーとして添加する物である。これはセラミックスの機械的特性の向上や電気的特性の付与を目的とする場合が多い。

複合化状態を得る為には、炭素成分とセラミックスの間に相互作用が必要となる。Fig1-5 に示す様な酸処理を用いた CNT 表面への官能基の導入とこれを用いた複合化がよく知られている。<sup>24,25)</sup> Sainsbury らは、Fig. 1-5 のように、酸処理したマルチウォールカーボンナノチューブ (MWCNT) に 3-aminopropyltriethoxysilane をカップリング剤として用い、ゾルゲル法で合成された  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子 (4 - 5 nm) を共有結合させ複合化している。<sup>26)</sup> また、カップリング剤として 2-aminoethylphosphonicacid を用いる事で、 $\text{TiO}_2$  との複合化も行われている (図 1(b))。他にも  $\text{MnO}_2$ <sup>27)</sup> や  $\text{MgO}$ <sup>28)</sup> 等についても同様の手法で複合化が可能である。しかしながら、酸処理による官能基の導入は、CNT の 6 員環構造に欠陥を導入する為、機械

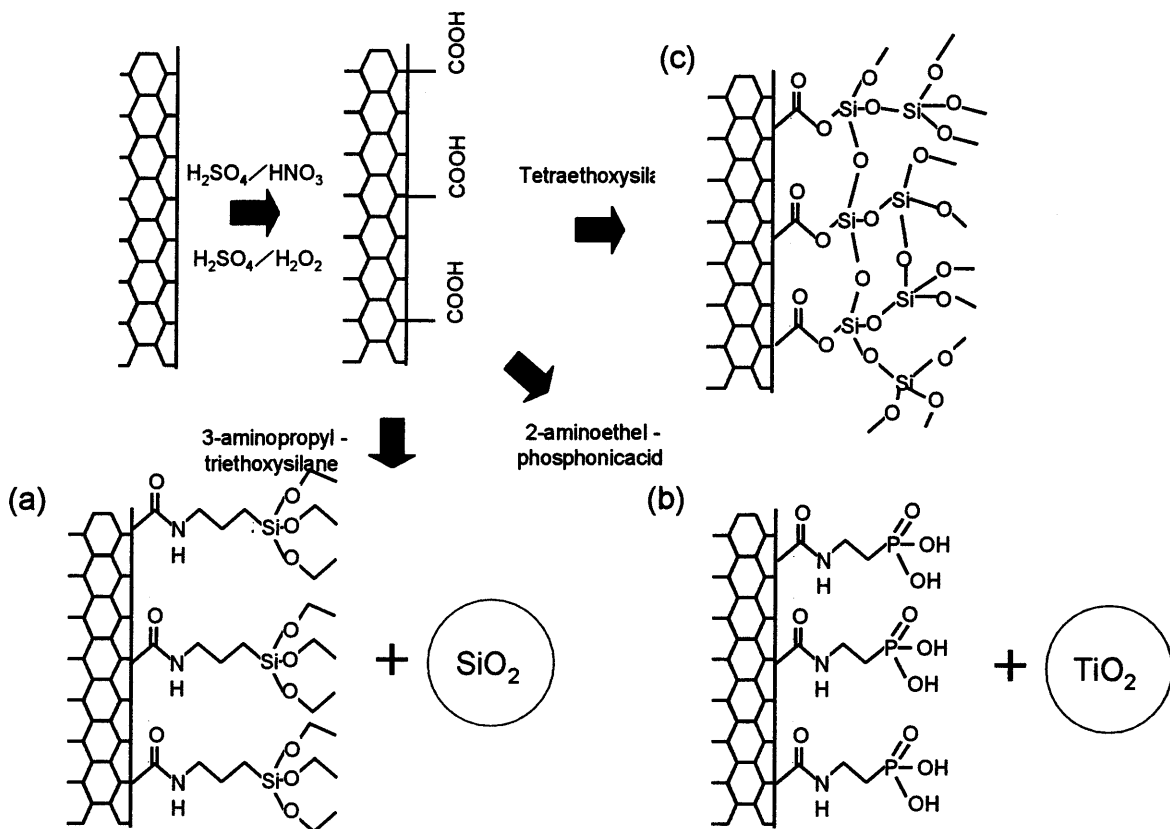


Figure 1-5 Introducing of functional groups and ceramics particles on the surface of CNT by acid treatment. a) silane coupling agent with silica particle, b) phosphoric acid coupling agent with titania particle, c) sol-gel method with silica gel

的及び電気的特性を低下させてしまう事が知られている。そこで、セラミックス粒子をピレンやベンジルアルコール等で修飾し、 $\pi$ 電子相互作用によりCNTと複合化させる方法や、高分子電解質によりCNT表面をコーティングし、その電荷により静電的相互作用で複合化を行うポリマーラッピング法などが知られている。

CNT表面に直接セラミックス成分を合成する方法では、ゾルーゲル法<sup>29-31)</sup>や気相成長等が用いられている。ゾルーゲル法を用いる場合は、金属アルコキシドとの反応サイトを導入するために、前述のような酸処理や界面活性剤等によるCNT表面の修飾が行われる。Yangらは、Fig1-5(c)の様に、酸処理したMWCNTを溶媒中に分散させtetraethoxysilane (TEOS)を加え、ゾルーゲル反応により、 $\text{SiO}_2$ に被覆されたMWCNTを合成している。<sup>29)</sup>また、OgiharaらはTEOSではなく亜鉛やアルミのアルコキシドを用い、カーボンナノチューブだけでなく、カーボンナノコイルやカーボンナノファイバーとの複合体を得ている。<sup>32)</sup>気相法を用いた場合では、MWCNTに対して、パルスレーザーデポジション法(PLD)を用いたZr、Hf、Al、Znの酸化物による被覆や<sup>33)</sup>や化学蒸着法(CVD)による $\text{SnO}_2$ <sup>34)</sup>、 $\text{RuO}_2$ <sup>35)</sup>、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>36)</sup>、 $\text{TiC}$ <sup>37)</sup>等による被覆が可能となっている。

CNTと複合化されることで、セラミックスの持つ特性が向上する例が多数報告されており、

光触媒やガスセンサー等への応用が期待されている。例えば、光触媒としては、紫外線照射下において、MWCNT を  $\text{TiO}_2$  でコーティングした試料が  $\text{TiO}_2$  単体の場合よりも早くフェノールの分解を行うことが示されている。<sup>38)</sup> また、アセトン<sup>39)</sup> やメチレンブルー<sup>40)</sup> に対しても同様の報告があり、CNT と複合化されることで、触媒としての特性が強くなっている。

また、ガスセンサーとしては、MWCNT と  $\text{SnO}_2$  の複合体が、エタノール、窒素酸化物、エタンに対して高い感度を持つことを示している。<sup>41)</sup> 他にも、 $\text{CO}$  や  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等に対しても複合化による感度の向上が見られている。CNT の特性変化の一例として、耐酸化性についても報告されている。 $\text{SiO}_2$  で被覆された CNT では焼失温度が約  $60^\circ\text{C}$  上昇する<sup>42)</sup> のに対して、 $\text{TiO}_2$  の場合には、約  $100^\circ\text{C}$  低下することが報告されている。<sup>43)</sup>

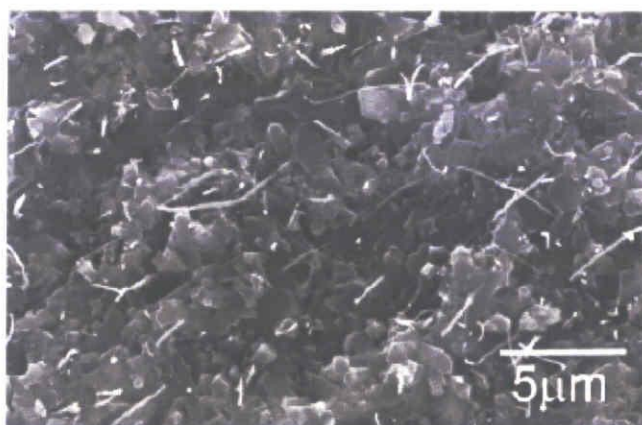
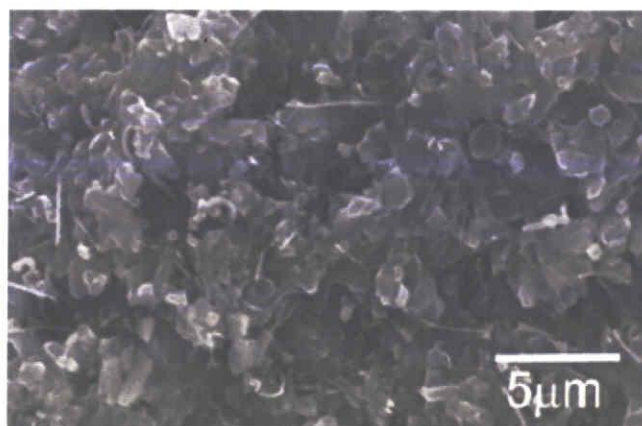


Figure 1-6 SEM observation of MWCNT/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  composite material. a) CNT 1.8% by gas pressure sintering, b) CNT 4.6% by hot press sintering.

ナノカーボンフィラーとセラミックスマトリクスの複合化については、前述の複合化とは異なる問題点が存在する。周知の様に、ナノカーボンが高い凝集性を持つ。セラミックスマトリクス中において、このような凝集体は構造欠陥となり、複合化による特性が得られないばかりか、機械的強度の低下が起こる。<sup>52)</sup> そこで、均一な複合状態を得るために、有機溶媒<sup>53, 54)</sup>、酸処理による官能基の導入<sup>55-57)</sup>、分散剤<sup>58)</sup>、高分子電解質<sup>59, 60)</sup>等を用い、ナノカーボンの均一な分散液を作製し、これとセラミックス粉末又は前駆体の懸濁液を混合することで均一な複合状態を得る手法が検討されている。

作製におけるもう一つの要点として、セラミックスの焼成過程がある。多くのセラミックスの焼成温度が  $1000^\circ\text{C}$  以上であるのに対しカーボンの酸化温度は  $500\sim 600^\circ\text{C}$  程度であるため、窒素やアルゴンなどへの雰囲気調整が必要となる。また、CNT が粒子間に存在する事で焼結の進行が抑制される事が知られている。より緻密なセラミックスマトリクスを得る為に、圧力下で焼成を行うホットプレス法 (HP)<sup>58, 60)</sup>、ガス圧焼結法 (GPS)<sup>53)</sup>、放電プラズマ焼結法 (SPS)<sup>54-57, 61)</sup>などがよく用いられている。

Tatami ら<sup>53)</sup>は、MWCNT を分散剤とともにエタノール中に分散させ、マトリクスとなる  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、焼結助剤となる  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiO}_2$  およびバインダーとなるパラフィンと混合後、溶媒を除去して混合粉末を作製し、これを加圧成形により成形して、GPS や HP 等の手法で焼成を行い、Fig. 1-6 に示されるような  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /MWCNT の複合体を作製している。Yamamoto らは SPS を用いてアルミナ/MWCNT の作製を行っており、強度や導電性に対する CNT 添加量について報告している。<sup>57)</sup>

原料としてセラミックスの粉末ではなく、前駆体となるアルコキシドを用いた複合体も作製されている。Yang らは黒鉛結晶を酸化して得られるグラフェンとシランアルコキシドを用いたグラフェン/シリカゲル複合体について報告している。<sup>62, 63)</sup>

良好なセラミックス/ナノカーボン複合体を得る為に *in situ* でフィラーと成るナノカーボンを生成させる手法も存在する。Peigney らは CVD 法を応用し、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  と Co や Fe、Mo のナノ粒子の複合粉末を作製し、これをメタン-水素の混合雰囲気中で加熱することで、複合粉末中に CNT を生成させている。得られた CNT-metal- $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  複合粉末に含まれる CNT は高い割合で、SWCNT 又は、DWCNT であることが確認されている。また、この複合粉末を HP により焼成し、その導電性について報告している。<sup>11, 64-66)</sup>

以上の様なアルミナマトリクスへのナノカーボンの導入は、機械的強度の向上又は電気的特性の付与を目的として行われる場合が多い。本論文では、複合化によって得られる導電性に注目している。フィラー添加による導電性の発現はパーコレーション理論により説明されており、フィラー成分が互いに接点を持ち、パスが形成される必要がある。CNT やグラフェンは、このパスの形成に有利な高い比表面積と異方性を持っており、導電性の付与の為にフィラーとして用いられている。

パーコレーション理論に従う導電性の発現では、フィラーの体積が閾値を超えた所で急激に導電性が向上することが知られている。この閾値は、フィラーの分散が良好なほど低くなる。Ahmad らは SPS を用いたアルミナと MWCNT の複合体において、閾値として 0.79vol% という値を得ている<sup>78)</sup>。また、Peigney らは前述の CVD 法を用いて作製した  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Co と SWCNT の複合体を HP で焼成し、0.64vol% という閾値を得ている。<sup>11)</sup> マイクロメートルサイズの繊維状フィラーを用いた場合、幾何形状に基づく計算により、閾値が 16vol% 程度となる事と比較すると、ナノカーボンが導電性付与のためのフィラーとして優れていることが分かる。他に、グラフェン/シリカ複合体において、リチウム電池のアノード材料に適した放電容量特性が得られる事が報告されている。<sup>63)</sup>

## 1-5. ゲルキャストリング法を用いた

### 炭素・セラミックス複合体の新規作製手法

上述のように、パーコレーション理論に基づく導電性等の機能性発現とセラミックス特有の高い機械的な強度を両立させるため、ナノサイズのフィラーを用いた様々な研究がなされている。

我々の研究室では、ゲルキャストリング法と呼ばれる手法により作製したアルミナ成形体を窒素<sup>70)</sup>やアルゴン雰囲気下<sup>70-73)</sup>で焼成することで、アルミナの粒子間に均一にナノカーボンのネットワークが存在する複合体が得られる事を報告している。Fig. 1-7 に作製手順を示す。この手法ではまず、アルミナ粉末を分散剤（アルミナ粉末用）、ビニル系モノマー、架橋剤を含む水溶液に混合し、ボールミルにより均一に粒子の分散した懸濁液（スラリー）を得る。これに重合開始剤を添加し、重合反応に依る高分子の生成・架橋を利用してスラリーをゲル化させ、湿潤成形体を得る。これを乾燥後、窒素又はアルゴン雰囲気下で焼成することで、成形体中に含まれる高分子が炭化され、アルミナマトリックス中に均一なナノカーボンが形成される。生成される炭素は粒子間に数十 nm のサイズで存在しており、黒鉛構造を持っていることが明らかとなっている<sup>73)</sup>。粒子表面は炭素成分により均一に被覆され、カーボンネットワークが形成されている。

他の多くの手法では、フィラー成分の生成及び混合のためにプロセスが複雑となるが、この手法では成形体の作製が炭素の前駆体（高分子）との複合化を兼ねており、且つ、炭素化もセラミックスマトリックスの焼結過程において同時に行われるため、非常に単純なプロセスでも均一性の高い炭素・アルミナ複合導電体が得られている。

多くの炭素・セラミックス複合体が、5vol%程度までのナノカーボン添加量において、 $10^{-2} \sim 10^{-1}$  S/cm 程度の導電率を示すのに対し、この手法で作製された焼成体は 1.5 vol % の炭素含有量で 4.5 S/cm と高い導電性を示す。これは NCN のネットワーク構造が均質であることと、炭素成分の構造が黒鉛構造を持つことに起因していると考えられている。Liu らはこの複合体の

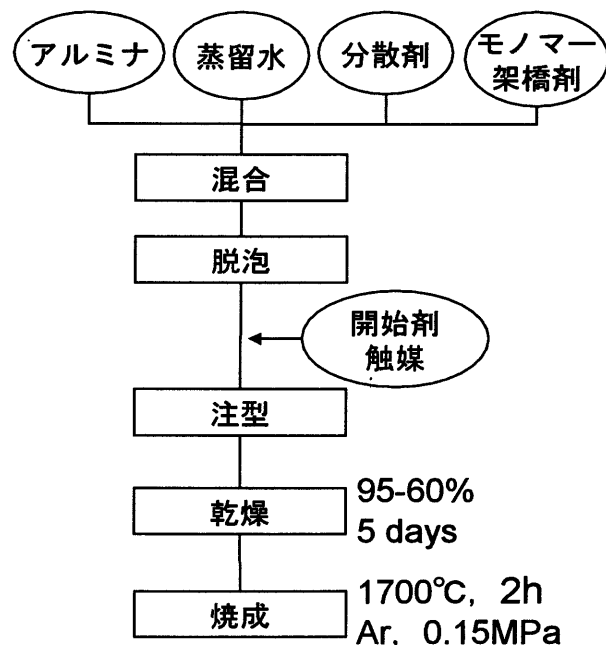


Figure 1-7 Scheme of the fabrication process of carbon / ceramic composite by gelcasting method and sintering under inert

電気化学的な特性について報告しており、酸化・還元反応に対する活性があることや、酸・塩基中での安定性が高いことを示している。<sup>79,80)</sup>

しかしながら、これらの高い特性が発現する要因となっている、高分子の炭素化、黒鉛化の挙動や、それに伴う導電性の変化については検討が十分ではない。特に、一般的な炭素材料の製造が 2000℃以上の温度なのに対し、この複合体の焼成温度は 1700℃と低いにも関わらず、黒鉛化が進行している点は、導電特性の向上、制御やプロセスの精緻化において重要であると考えられる。

## 1-6. 本研究の目的

以上を受け、本研究の目的を述べる。セラミックス材料の適応範囲の拡大、新たな用途への適応を目的とし、数多くのセラミックス複合材料が作製されている。複合化による機能性の付加、向上のためには、材料設計に基づく製造プロセス及びその精緻化が必要とされている。従来のセラミックス作製プロセスを応用した複合化手法は数多く研究されているが、高い特性を発現させるためには複雑なプロセスが必要となっており、より簡便で高い特性を発揮することのできる複合体作製プロセスが必要とされている。

本論文では、ゲルキャスト法により作製された成形体をアルゴン雰囲気下で焼成し、成形体中に存在する高分子を前駆体として炭素を生成させる新しい炭素・セラミックス複合導電材料の作製プロセスを用いた。特に、この手法で得られる複合材料の特徴である低炭素量での導電性の発現と、炭素成分が黒鉛構造を持つ点に着目し、主に、成形体中高分子の炭素化及び黒鉛化について研究を行った。

第 1 章では既往の複合材料およびそれらの材料設計、製造プロセスについて要約し、本研究における炭素・セラミックス複合材料の作製プロセス及び材料評価の指針を得た。

第 2 章では複合材料の前駆体となるゲルキャスト成形体の作製プロセスに着目した。スラリー中における重合反応開始時のスラリー流動状態を攪拌所要動力測定により解析し、均質なゲル化に必要な攪拌条件について検討を行った。

第 3 章では成形体中の高分子が炭素化する焼成過程に着目し、焼成温度と黒鉛化度及び焼成体の導電性の相関について検討を行った。

第 4 章では成形体中高分子の架橋点密度、主鎖の重合度を架橋剤：モノマー比及び開始剤添加量により制御し、成形プロセスに関わるゲル化時間及び成形体ハンドリング性の変化と高分子の炭素化及び導電性の変化の関係性を調べた。

第 5 章ではセラミックスマトリクスが炭素化、黒鉛化に及ぼす影響について検討するため、シリカをマトリクスの原料として用い、アルミナの場合との炭素の構造、複合体の導電性の変化について検討した。

第 6 章ではセラミックスマトリクスの有無による高分子の熱分解、炭素化挙動の変化について解析し、マトリクス中での炭素化及び黒鉛化の挙動を明らかにすることを目的とした。

以上の研究内容の総括を第 7 章にて述べた。



## 参考文献

- 1) 大倉明光, 福田 博, 香川 豊, 西 敏夫, “複合材料”, 東京大学出版会 (1984) 31.
- 2) I. Krupa, G. Mikova, I. Novak, I. Janigova, Z. Nogellova, F. Lednicky, J. Prokes, *Europ. Polymer J.*, 43(6), (2007) 2401-2413.
- 3) S. I. Heo, J. Yun, K. Oh, K. Han, *Adv. Compos. Mater.*, 15(1), (2006), 115-126.
- 4) L. N. Song, M. Li. X. H. Xiao, Y. Z. Meng, *Mater. Chem. Phys.* 93(1), (2005) 122-128.
- 5) Y. Agari, *Kino Zairyo*, 26(11), (2006) 37-50
- 6) R. Lipton, *J. Compos. Mater.*, 32(14), (1998) 1322-1331.
- 7) S. Kimiyasu, H. Hitomi, S. Takashi, H. Yuji, N. Hiromi, N. Hideaki, M. Kenshi K. Watari, *J. Mater. Chem.*, 20, (2010) 2749-2752
- 8) 斎藤進六, 鈴木弘茂, 中村義郎; “セラミックス強化複合セラミックス-技術開発動向調査-”, 産業技術サービスセンター (1991)
- 9) 香川 豊, 八田博志; “セラミックス基複合材料”, アグネ承風社 (1990)
- 10) D. スタウファー, A. アハロニー; “パーコレーションの基本原理”, 吉岡書店 (2001)
- 11) S. Rul, F. Lefevre-schlick, E. Capria, Ch. Laurent, A. Peigney, *Acta Mater.*, 52, (2004) 1061
- 12) G. C. Wei, P. F. Becher, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64 (1985) 298
- 13) A.H. Choksi and J.R. Porter, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) C144
- 14) K. Tsukuma, K. Ueda, K. Matsushita, M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (121) (1985) C56
- 15) N. Gregory, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 30 (11), (2010) 2209-2221
- 16) C. Wang, Y. Huang, H. Zhai, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 19 (10), (1999) 1903
- 17) R. Bareaa, M. Belmonteb, M. I. Osendia, P. Miranzo, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 23 (11), (2003) 1773
- 18) R.A.J. Sambell, *Composites*, 1 (5), (1970) 276
- 19) G. Bagg, M. Evans, A. Prydea, *Composites*, 1 (2), (1969) 97
- 20) Y. Sakka, S. Suzuki, T. Uchikoshi, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 28 (5), (2008) 935
- 21) R..M.McMeeking, A.G.Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, (1982) 242
- 22) M. K. Naskara, M. Chatterjee, A. Deya, K. Basub, *Ceramics International*, 30, (2), (2004) 257
- 23) J. Gao, H. Xiao, H. Du, *Ceramics International*, 29 (6), (2003), 655
- 24) M. Zemanová, P. Image, R. Riedel, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 22 (16), (2002) 2963
- 25) W. Lee, W. Lackey, G. Freeman, P. Agrawal, D. Twait, *J. Am. Ceram Soc.*, 74

- (9), (1991) 2136
- 26) T. Tago, M. Kawase, K. Morita, K. Hashimoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (12), (1999) 3393
- 27) K. L. Klein, A. V. Melechko, T. E. McKnight, S. T. Retterer, P. D. Rack, J. D. Fowlkes, D. C. Joy, and M. L. Simpson, *J. Appl. Phys.* 103, (2008) 061301
- 28) Jian Chen, Mark A. Hamon, Hui Hu, Yongsheng Chen, Apparao M. Rao, Peter C. Eklund, Robert C. Haddon\**Science* 282, (1998) 95
- 29) Toby Sainsbury and Donald Fitzmaurice\**Chem. Mater.* 16, (2004) 3780
- 30) G. Wang, B. Zhang, Z. Yu, M. Qu, 176 (11-12) 31, (2005) 1169
- 31) B. Liu, J. Chen, C. Xiao, K. Cui, L. Yang, H. Pang, Y. Kuang, *Ener. Fuels*, 21, 2007, 1365
- 32) Y. Yang, S. Qiu, W. Cui, Q. Zhao, X. Cheng, R. Kwok, Y. Li, X. Xie, Y. Ma, *J Mater Soc.*, 44, (2009) 4539
- 33) S. Guo, L. Huangab, E. Wang, *New J. Chem.*, 31, (2007) 575
- 34) D. Eder, *Chem. Rev.*, 110, (2010) 1348
- 35) H. Ogihara, M. Sadakane, Y. Nodasaka, W. Ueda, *Chem. Mater.*, 18 (21), (2006) 4981
- 36) T Ikuno, T. Yasuda, S. Honda, K. Oura, M. Katayama, *J. APPL. PHYS.*, 98, (2005) 114305
- 37) Q. Kuang, S. Li, Z. Xie, S. Lin, X. Zhang, S. Xie, R. Huang, L. Zheng, *Carbon* 44, (2006) 1166.
- 38) G. Deng, X. Xiao, J. Chen, X. Zeng, D. He, Y. Kuang, *Carbon*, 43, (2005) 1557.
- 39) Peng, H. B.; Golovchenko, J. A. *Appl. Phys. Lett.* 84, (2004) 5428.
- 40) L. Pan, T. Shoji, A. Nagataki, Y. Nakayama, *Adv. Eng. Mater.* 9, (2007) 584.
- 41) W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. Faria, *Appl. Catal.*, 56, B, (2005) 305.
- 42) Y. Yu, J. Yu, J-G. Yu, Y. Kwok, Y. Che, J. Zhao, L. Ding, W. Ge, P. Wong, *Appl. Catal.*, A 289, (2005) 186
- 43) Jiang, L.; Gao, L. *Mater. Chem. Phys.* 91, (2005) 313.
- 44) Y. Liang, Y. Chen, T. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (4) 26, (2004) ,666
- 45) A. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, P. Dallas, *Carbon*, 45, (2007) 2136.
- 46) D. Eder, A. Windle, *J. Mater. Chem.*, 18, (2008) 2036
- 47) Miguel A. Correa-Duarte, Neli Sobal, Luis M. Marzan and Giersig
- 48) Q. Wu, H. Ogihara, H. Uchida, M. Sadakane, Y. Nodasaka, W. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 81 (3), (2008) 380
- 49) M. Crocker, U. Graham, R. Gonzalez, G. Jacobs, E. Morris, A Aurora M. Rubel,

- R. Andrews, *J Mater Soc.*, 42, (2007) 3454
- 50) Li-Ping Yang, Peng Zou and Cai-Yuan Pan\* *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 1843–1849
- 51) Hitoshi Ogihara, †, ‡ Masahiro Sadakane, Yoshinobu Nodasaka, § and Wataru Ueda\*, † *Chem. Mater.*, Vol. 18, No. 21, 2006 4981
- 52) Shao-Wei Bian, Zhuo Ma, Le-Sheng Zhang, Fang Niu and Wei-Guo Song *Chem. Commun.*, 2009, 1261–1263
- 53) Hitoshi Ogihara, \*, † Sakae Takenaka, † Ichiro Yamanaka, † Eishi Tanabe, ‡ Akira Genseki, Kiyoshi Otsuka *Chem. Mater.* 2006, 18, 996–1000
- 54) K. L. Klein, 1, 2 A. V. Melechko, 2, 3 T. E. McKnight, 4 S. T. Retterer, 2, 5 P. D. Rack, J. D. Fowlkes, 2 D. C. Joy, 1, 2 and M. L. Simpson *J. Appl. Phys.* 103, 061301 \_2008
- 55) Subhranshu Sekhar Samal\* and Smrutisikha Bal *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 7, No. 4, pp 355–370, 2008
- 56) Junichi Tatami, \*, w Tomofumi Katashima, \* Katsutoshi Komeya, \* Takeshi Meguro, and Toru Wakihara *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [10] 2889–2893 (2005)
- 57) Ken Hirota A Yuichi Takaura A Masaki Kato, Yoshinari Miyamoto *J Mater Sci* (2007) 42:4792–4800
- 58) Yan SHAN1, Lian GAO2, Xuegang YU1, Xia LI1 and Kezheng CHEN *Journal of Physics: Conference Series* 152 (2009)
- 59) Mehdi Estili a, \*, Akira Kawasaki a, Hiroki Sakamoto b, Yutaka Mekuchi, Masaki Kuno b, Takayuki Tsukada *Acta Materialia* 56 (2008) 4070–4079
- 60) G Yamamoto1, 2, 5, M Omori3, T Hashida3 and H Kimura4 *Nanotechnology* 19 (2008) 315708
- 61) FAN Jinpeng1, 2, ZHAO Daqing1, 2, XU Zening1, 2 & WU Minsheng1, 2 *Science in China Ser. E Engineering & Materials Science* 2005 Vol. 48 No. 6 622–631
- 62) Kathy Lu *J Mater Sci* (2008) 43:652–659
- 63) Jinpeng Fan, Daqing Zhao, w Minsheng Wu, Zening Xu, and Jun Song *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [2] 750–753 (2006)
- 64) Mehdi Estili a, b, \*, Hansang Kwon a, Akira Kawasaki a, Seungchan Cho a, Kenta Takagi a, Keiko Kikuchi a, Masayoshi Kawa i *Journal of Nuclear Materials* 398 (2010) 244–245
- 65) Huafeng Yang, a Fenghua Li, a Changsheng Shan, a Dongxue Han, ab Qixian Zhang, a Li Niu\*ab and Ari Ivaska *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 4632–4638
- 66) Fang Ji, Ya-Li Li, \* Jian-Min Feng, Dong Su, Yang-Yang Wen, Yan Feng and Feng Hou *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 9063–9067
- 67) A. peigney, Ch. Laurent, O. Dumorite and A. Pousset, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 18

- (1998) 1995-2004
- 68) Ch. Laurent, A. Peigney, O. Dumorite and A. Pousset, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 2005-2013
- 69) A. Peigney \*, S. Rul, F. Lef`evre-Schlick, C. Laurent *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 2183-2193
- 70) M. Takahashi, K. Adachi, R. Menchavez and M. Fuji, *Key eng. Mater.*, 317-318 2006, 657
- 71) R. L. Menchavez, M. Fuji, H. Takegami and M. Takahashi, *Mater. Letters*, 61, 2007, 754
- 72) R. L. Menchavez, M. Fuji and M. Takahashi, *Adv. Mater.*, 20, 2008, 2345
- 73) T. Kato, T. Shirai, M. Fuji and M. Takahashi, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 117, 2009, 992
- 74) B. Sheldon, W. A. Curtin, *Nature Materials*, 3, 505 (2004)
- 75) Nitin P. Padture, *Adv. Mater.*, 21, 1767 (2009)
- 76) J. Fan, D. Zhuang, D. Zhao, G. Zhang, M. Wu, *Appl. Phys. Letters*, 89, 121910 (2006)
- 77) E. L. Corral, J. Cesarano III, A. Shyam, E. Lara-Curzio, N. Bell, J. Stuecker, N. Perry, M. D. Prima, Z. Munir, J. Garay, E. V. Barrera, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [10] 3129 (2008)
- 78) K. Ahmad, W. Pan, S. Shi, *Appl. Phys. Letters*, 89, 133122 (2006)
- 79) J. Liu, R. L. Menchavez, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, *Electrochimica Acta*, 53, 7191 (2008)
- 80) J. Liu, R. L. Menchavez, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, *Electrochem. Commun.*, 10, 922 (2008)

## 第2章 攪拌によるスラリーの流動状態解析と

### 成形体均質性への影響評価

#### 2-1. 緒言

##### -1 ゲルキャストリングプロセスにおける攪拌プロセス

セラミックスは高硬度で耐熱性に優れることなどから、エンジン等の部材への適用が期待されている。このような部材は形状が複雑である場合が多い。また、機械的特性の他に、高い寸法精度や歩留まりが求められる。一般的に使用されるセラミックス成形手法は大きく分けて乾式成形、塑性成形、鋳込み成形に分けられる。このうち、塑性成形の中の射出成形や、鋳込み成形における泥漿鋳込、加圧鋳込み等が複雑形状の作製に適した手法であるとされている。しかしながら、射出成形や加圧鋳込みでは専用の型、設備が必要であり、小ロット他品種の生産には向かない事、また、泥漿鋳込みでは、寸法精度について問題点が指摘されている。これらの問題点において、解決策も研究されているが、新規のセラミックス成形プロセスも考案されている。その内の一つが本論文で用いているゲルキャストリング法<sup>1-3)</sup>である。

この手法の特徴は、スラリーをゲル化させて固化させることである。スラリーを注型後に固化させることが可能であるため、複雑な形状に対応しやすい。また、スラリー調製や型に従来の設備を適用することが可能であり、応用範囲が広い<sup>4-7)</sup>。

ゲルキャストリング法におけるゲル化過程には、重合反応などの有機物のゲル化反応が用いられる<sup>8-10)</sup>。高分子の網目構造により、スラリーが固定されるため、均質な成形体を得られるとされている。このような成形体の均質性はゲル化が均一に起こっていることを前提としている。開始剤の滴下や加熱、冷却が不均一に加えられた場合、ゲル化は不均一に進行する。不均一なゲルは乾燥時や焼成時にストレスの原因となり、クラックの発生など、物性低下を引き起こすと考えられる。

加えて、本論文で目的としている炭素・セラミックス複合導電材料の前駆体として考えた場合、等方的な導電性を得るためには、ゲル化反応を均一に進行させ、成形体中において、均一に高分子が生成されている必要がある。未反応で残存するモノマーと生成した高分子では、融点、沸点、分解温度に大きな差が生じ、残存する炭素成分が不均一となり、導電性を持たない欠陥部が生じる恐れがある。

以上のような理由から、ゲル化開始時には十分な攪拌を加え、均質な重合反応により成形体を得る必要がある。しかしながら、攪拌が不十分な場合に形成される不均一な状態の確認や、攪拌条件についての詳細な報告は成されていない。

## -2 攪拌工学における攪拌時の流動状態の評価

攪拌工学においては、攪拌状態の評価として、攪拌所要動力を用いた評価が行われている。攪拌所要動力は攪拌に使われる仕事量をあわらしており、実際に攪拌を行って、系で使用したエネルギー量から求める場合と、攪拌装置の各種幾何形状と液体の粘性から計算値として求める場合がある。それぞれの攪拌所要動力から求められる動力数と流れの状態を示すレイノルズ数の相関により、攪拌状態の評価が行われている。このような評価から、層流、乱流またはその間となる遷移状態などの、流動状態の推測が可能となる。動力数、レイノルズ数とも無次元数であるため、系の大きさに依存しない結果が得られ、適応範囲が広い。また、実際に攪拌が均一に行われているかを目視で確認するために、溶液中にヨウ素を溶解させ、定常攪拌状態を作り、ここにチオ硫酸溶液を滴下し、脱色反応が進行する状態を観察することも行われている。定常流が存在するような状態では、流れ内部の攪拌が不十分な部分がドーナツリング状に観察できることが知られている。

これらの評価は高分子溶液や反応系について行われることが多く、ゲルキャストリング法で行われるゲル化のように、固体化させる場合についての研究はなされていない。また、スラリーの様な懸濁液では外部から観察を行うことはできないため、脱色反応等を用いた観察のような可視化についての報告は見られない。

本項では、炭素・セラミックス複合導電材料の前駆体として用いる為の、均質な高分子ネットワークを有する成形体を作製するため、攪拌時の流動状態に着目した。第一に、スラリーの攪拌状態の評価として、異なる攪拌槽の大きさと実際のスラリーの攪拌を行い実測値として得られる数値と、既往の研究で得られている数式を用いて得た計算値を比較し、流動状態の定性的な評価が可能であるか検討した。その後、それぞれの攪拌条件によって得られる流動状態が成形体に及ぼす影響を比較するため、種々の攪拌条件で作製した成形体の切断面観察を行ない、流動状態との比較を行った。また、得られた成形体をアルゴン雰囲気下で焼成し、導電性発現への影響を確認した。

## 2-2. 実験方法

### -1 スラリー調製及び粘性評価

Table.2-1 に使用したスラリーの組成を示す。セラミックス粉末として、平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (昭和電工製:AL160-SG4)を使用した。ゲル化剤として、メタクリルアミド及び N,N-テトラメチルエチレンジアミンを用いた。分散剤はセルナーD305(中京油脂)を使用した。分散媒は蒸留水とした。これらの原料をボールミルにより 24 時間混合し、スラリーを得た。得られたスラリーを氷水浴中にて超音波を照射しながら減圧脱泡し、各測定、実験に使用した。

得られたスラリーの粘性をレオメーター (THERMO Haake 製:Reostress600)にて測定した。プローブは平行円盤( $\phi 60\text{mm}$ )を用いた。

Table 2-1 Composition of slurry

	mass %
alumina	80.1
distilled water	15.1
dispersant	0.7
monomer	3.2
cross-linker	1.1

### -2 攪拌所要動力測定及び動力相関図の作製

トルクメーター (HEIDON:BL1200Te SATAKE:ST-1000) を用いてスラリー攪拌時の攪拌シャフトにかかるトルクを測定した。Fig. 2-1 及び Table.2- 1 に測定条件を示す。攪拌翼は 6 枚翼のディスクタービンを用いた。攪拌翼は  $\phi 50, 75, 100$  の三種について測定を行った。それぞれの条件で、回転数を 100~500rpm まで変化させて測定を行った。

トルクの値から、式 (1) により攪拌所要動力を求めた。

$$P = 2\pi n \{ \tau (\pi D H) (D/2) \} (1 + \alpha) \quad (1)$$

$\tau$  はトルク値、 $n$  は回転数、 $D$  は槽径、 $H$  は液面高さである。 $\alpha$  は補正係数で 0. 2 である。得られた攪拌所要動力  $P$  より、式 (2) により実測動力数  $N_{p\text{exp}}$  を求めた

$$N_{p\text{exp}} = P / (\rho n^3 d^5) \quad (2)$$

$\rho$  はスラリー密度、 $d$  は攪拌翼の直径である。

続いて、攪拌レイノルズ数  $Re_d$  を式 (3) により求めた。

$$Re_d = nd^2 \rho / \mu \quad (3)$$

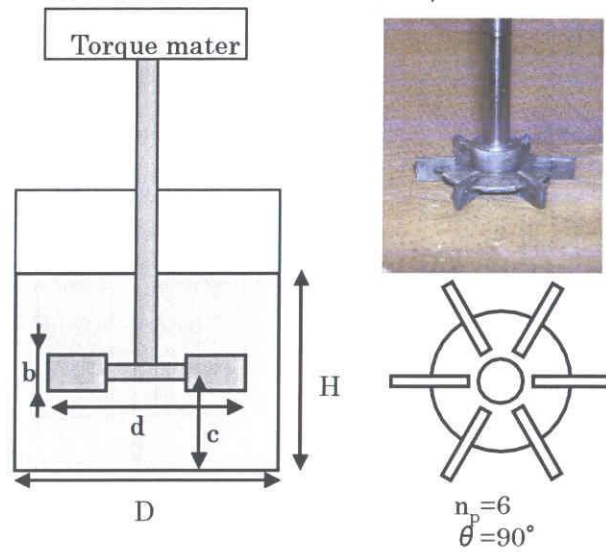


Fig.2-1. Schematic drawings of the apparatus and photograph of the disk turbine impeller.

Table 2-2 Size of vessel and impeller diameters

impeller	small	middle	large
d(mm)	50	75	100
D(mm)	85	125	170
H(mm)	63	95	126
b(mm)	10	15	20

$\mu$  はスラリーの粘性である。

比較として、式(4)に示す亀井の式を用いて攪拌槽の幾何形状に基づく計算により  $Np_{cal}$  の値を求めた<sup>11-14)</sup>。

$$Np_{cal} = \left\{ (1 + \alpha) \pi^4 \beta^2 \right\} / \left[ 8d^3 / D^2 H \right] f \quad (4)$$

式(4)に必要な補正係数等の計算式を以下に示す。

$$f = C_L / Re_G + C_t \left\{ \left[ (C_r / Re_G) + Re_G \right]^1 + (f_\infty / C_t)^{1/m} \right\} \quad (5)$$

f は摩擦係数であり、右辺の第一項は層流について、第二項は乱流状態を示す項である。

$$\beta = 2 \ln(D/d) / \left[ (D/d) - (d/D) \right] \quad (6)$$



$$\text{Re}_G = \{[\pi\eta \ln(D/d)]/(4d/\beta D)\} \text{Re}_d \quad (7)$$

$$C_L = [1.2/(1+\alpha)] \{0.215\eta m_p (d/H) [1-(d/D)^2] + 1.83(b \sin \theta / H)(n_p / 2 \sin \theta)^{1/3}\} \quad (8)$$

$$C_t = \left\{ [1.96X^{1.19}]^{7.8} + (0.25)^{-7.8} \right\}^{1/7.8} \quad (9)$$

$$m = \left\{ (0.71X^{0.373})^{-7.8} + (0.333)^{-7.8} \right\}^{1/7.8} \quad (10)$$

$$C_{tr} = 23.8(d/D)^{-3.24} (b \sin \theta / D)^{-1.18} X^{-0.74} \quad (11)$$

$$f_\infty = 0.0151(d/D)C_t^{0.308} \quad (12)$$

$$X = [1.2/(1+\alpha)] (\eta m_p^{0.7} b \sin^{1.6} \theta / H) \quad (13)$$

$$\gamma = [\eta \ln(D/d)/(\beta D/d)^5]^{1/3} \quad (14)$$

$$\eta = 0.711 \left\{ 0.157 + [n_p \ln(D/d)]^{0.611} \right\} / \left\{ n_p^{0.52} [1-(d/D)^2] \right\} \quad (15)$$

bは攪拌翼の高さ、 $\theta$ は攪拌翼の角度、 $n_p$ は羽枚数である。

### -3 成形体作製と断面観察

d=50mmの攪拌翼を用い、100、150、200、250、300、500rpmの一定の速度で攪拌した状態で、スラリーに開始剤、触媒を攪拌の中心付近（攪拌シャフト近傍）に滴下した。開始剤を滴下後3分間攪拌し、その後、触媒を滴下して3分間攪拌した。その後、攪拌を停止し、30min経過した時点で攪拌シャフトを引き抜いた。一定時間ごとに、固化の状態を目視により確認し、攪拌槽から取り出す事が可能な強度が得られた時点で脱型を行った。得られた成形体を切断し、断面状態の観察を行った。

得られた成形体の一部をアルゴン雰囲気下で熱処理し、断面観察を行うとともに、導電性の有無について確認を行った。試料の乾燥は恒温恒湿乾燥機（楠化成株式会社：E-TAC FX-206P）を用い、25°Cにおいて湿度を95%から60%まで、5%/dayで湿度を低くしながら乾燥を行った。

熱処理はアルゴン雰囲気下、1500°Cで行い、導電性の確認は、テスターを用いて行った。

## 2-3. 結果及び考察

### -1 攪拌条件と流動状態の評価

Fig.2-2 にスラリーの粘性測定の結果を示す。スラリーの粘性が剪断速度に依存していることが確認された。攪拌時に槽内には速度勾配が発生しているため、回転数をそのまません断速度として取り扱うことはできない。攪拌レイノルズ数を計算するためには、槽内の代表速度を選定し、代表粘度  $\mu'$  を求める必要がある。そこで、Metzner-Otto の手法により槽内の代表剪断速度  $n'$  を決定した。この手法では、まず測定対象の溶液（スラリー）について、ある回転数  $n_0$  におけるスラリーの動力数  $N_{p0}$  を算出する。その後、粘性既知のニュートン流体を仮定（ここでは粘性  $\mu = 0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  の水を使用）し、式（4）～式（15）を用いて、仮定した液体が  $N_{p0}$  の値を取る場合の攪拌レイノルズ数  $Re_{d0}$  を求める。式（3）に  $Re_{d0}$  を代入することで、粘度  $\mu_0$  を仮定する。スラリーの流動特性曲線（せん断速度  $\Gamma$  せん断応力  $\tau$  の相関）に傾き  $\mu_0$  で原点を通る直線を引き、交点のせん断速度  $n_{\text{cross}}$  を得る。この操作をいくつかの  $n_0$  について行う。横軸  $n_0$ 、縦軸  $n_{\text{cross}}$  のグラフを作製し、直線近似により傾き  $B$  を得る。この  $B$  は回転数  $n$  と代表せん断速度に対する比例定数である。

$$n' = B \cdot n \quad (16)$$

スラリーの粘性測定の結果より、得られた  $n'$  の剪断速度における粘度を代表粘度  $\mu'$  とした。この  $\mu'$  を使い、 $Re_d$  及び  $N_{p\text{cal}}$  の計算を行った。

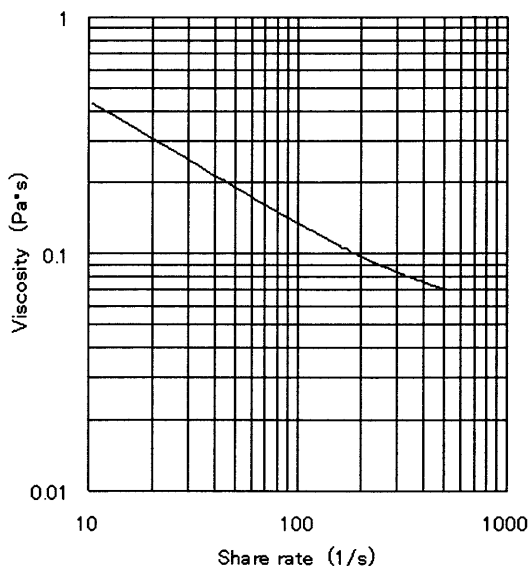


Fig.2-2. Rheological property of slurry.

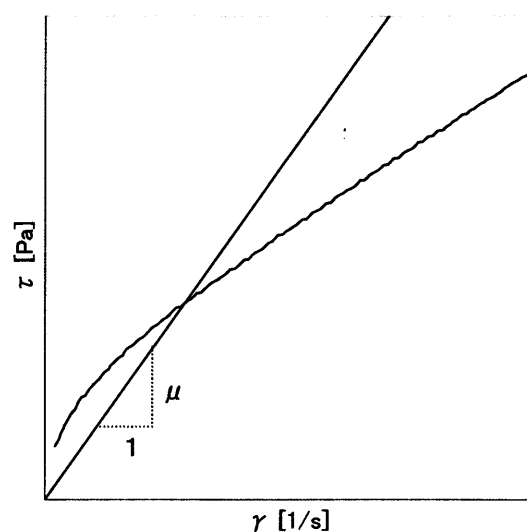


Fig.2-3. Slope fitting image for Metzner-Otto method.

流動状態が変化する境界を求めるため、式(1)から得られる、回転速度  $n$  と攪拌所要動力  $P$  の関係を Fig.2-4 に示す。攪拌翼ごとに、直線近似を行ない、傾きが2となる範囲が層流状態であることが知られている。実験結果では、 $d=50\text{mm}$  の最も小さい攪拌翼で  $n$  が  $1.65$  から  $2.50\text{S}^{-1}$  ( $100\sim 150\text{rpm}$ ) の範囲で層流状態が得られていることがわかった。乱流状態への移行は攪拌時の液面観察により、液中へ気泡が導入される状態となった時点境界とした。その結果、どの大きさの攪拌翼でも、 $Re_d$  の値が  $400$  近傍で乱流状態へ移行していることが確認できた。

Fig.2-5 に攪拌レイノルズ数と動力数の相関を示す。攪拌槽、翼の大きさに関わらず、実験値  $N_{p\text{exp}}$  と計算値  $N_{p\text{cal}}$  がよく一致していることが確認できる。このことから、ゲルキャスト法に用いる高濃度のアルミナスラリーにおいても、この手法を用いた流動状態の評価及びスケールアップ、攪拌装置の変更が可能でありあることを示した。また、前述の流動状態の境界をこの図中に示す。 $d=50\text{mm}$  の小さい攪拌翼を用いた攪拌条件で、層流から乱流状態までの流動状態が再現出来ており、以降の成形体作製ではこの攪拌翼を用いて試験を行うこととした。

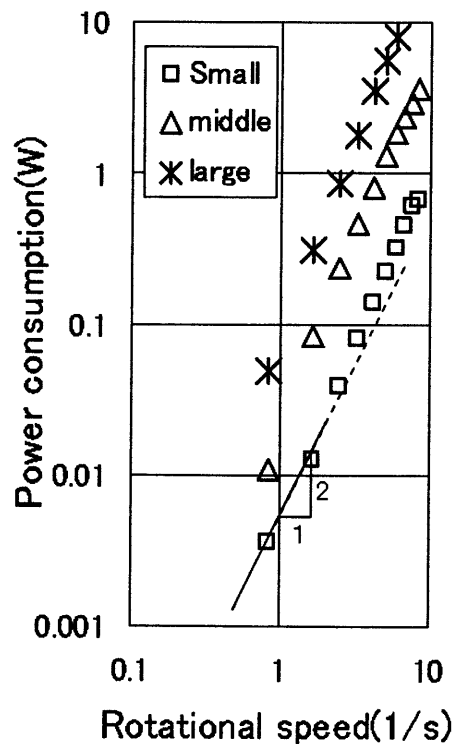


Fig.2-4. Dependence of power consumption on rotational speed.

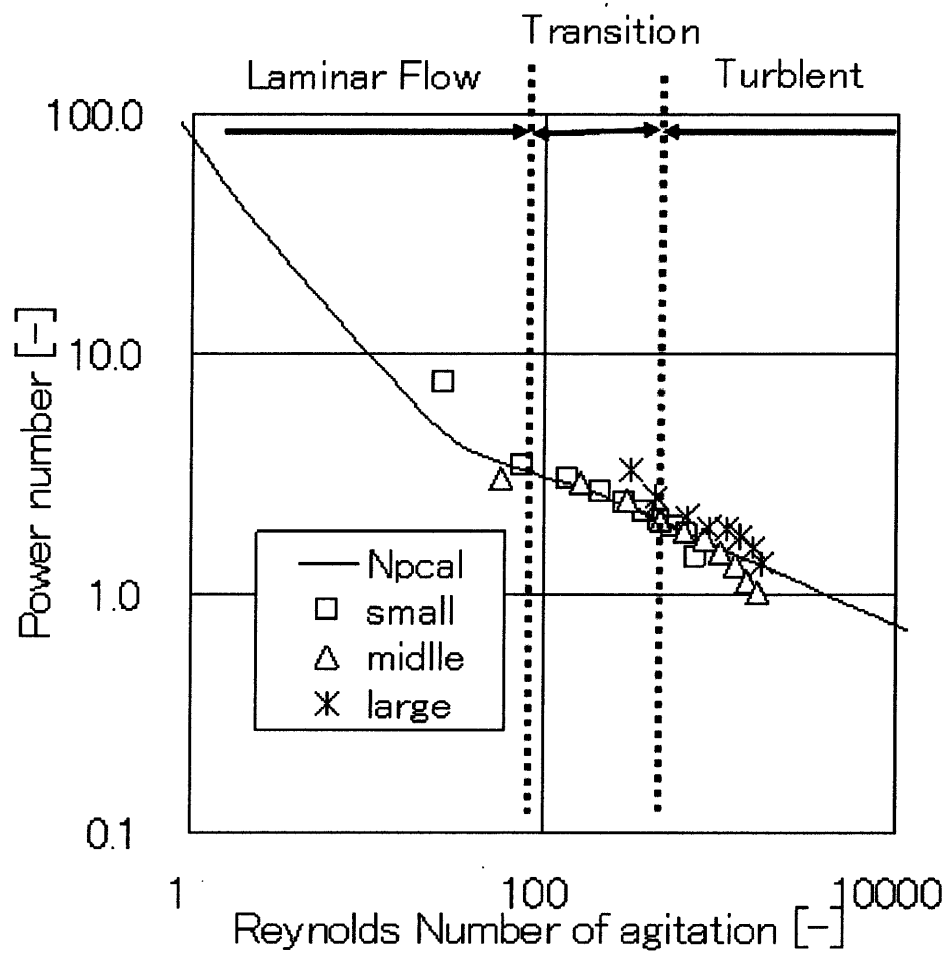


Fig.2-5. Power consumption of slurry mixing with calculated value.

## -2 流動状態と成形体均質性の相関

Fig.2-6 に成形体の切断面写真及び、脱型した時間、その時点での成形体の保形性、目視による欠陥の有無について示す。n=100~200rpm の条件では、スラリー液面の攪拌シャフト周囲に、傘状のゲルが先行して固化していた (Fig.2-9 a)。30 分経過後にシャフトを取り出した時点では、この部分のみ固化しており、それ以外の部分は流動性を持ったままであった。

n=100 rpm では、60 分で脱型が可能となったが、保形性が低く変形が見られ、ゲル化が完全では無かった。n=150 及び 200 rpm では、同じく 60 分で脱型が可能となり、成形体の保形に十分な強度となっていた。また、切断面観察において n=100~200rpm では成形体中に未固化の部分が存在していた。洗浄により未固化スラリーを取り除くと、攪拌シャフトを中心とし、攪拌パドルの上下にドーナツリング状の未固化部分が存在していることが確認できた。この未固化部分は、前述の脱色実験で見られている未脱色部のリングの形状と同様であった。この、未固化部分のリングの直径は、回転数が大きくなるにつれ拡大していた。

n>250rpm の条件では、上述のようなリング上の穴は見られなくなった。n=250rpm では 30 分で脱型が可能となっていたが、強度が低く、保形性が得られていなかった。n=300rpm では、脱型時間は同じ 30 分であったが、保形に十分な強度を有していた。500rpm では 20 分で脱型が可能となり、最も早い脱型時間が得られたが、切断面に、リング上の穴とは異なる、微小化気泡が多く存在することが確認できた。

これらの Fig.2-5 と Fig.2-6 の結果より、スラリーの流動状態とゲル化の進行、成形体の状態について検討を行った。

まず、n=100~200rpm ( $Re_a=67.7\sim 191.4$ ) の条件では、攪拌シャフト周囲のゲル化の早い部分と脱型後に確認されたドーナツリング状の未ゲル化部分の二つの不均一なゲル化の状態が確認できている。動力相関図より、流動状態は層流または層流に近い遷移領域であることがわかる。そのため、スラリーの流れは Fig.2-7 a) に示すような、定常流が支配的であったと考えられる。スラリー液面には外周から中心へ向かう流れが存在しており、スラリーよりも比重の軽い開始剤水溶液、触媒がこの流れによって攪拌シャフト周辺へ集中し、濃度の高い部分が生じたと思われる。流れが十分に強い場合には、再度、液中へ拡散されるが、定常流が発生しているような場合、液面中心部分は物質移動が起きにくくなっており濃度の高い状態が維持され、シャフトを中心とする傘状の部分が先行してゲル化したと考えられる。また、この部分で多くの開始剤、触媒が消費され、相対的にそれ以外の部分の濃度が低下する。特に、パドルの上下に存在する定常流の中心は物質移動が起こりにくいため、開始剤濃度が極端に低くなり、十分な開始反応が得られず、ドーナツリング状の未ゲル化部分となったと考えられる。

n=250~300rpm では、均一な固化状態が得られている。回転数では  $Re_a=265.5\sim 343.9$  とな

り、遷移領域の乱流領域に近い範囲であることがわかる。この範囲では、Fig.2-7 b)の様に流動状態は一定ではなくなっており、系の全体に物質移動が起こるようになる。このため、開始剤、触媒がスラリー中に均一に拡散しゲル化反応が開始されたと判断できる。300rpmの攪拌条件は、遷移状態と乱流の境界であり、定常流の性質が弱くなり、より良い攪拌状態が得られたものと考えられる。

n=500rpm では完全な乱流状態となっている。この状態では、液面の乱れが大きくなり、攪拌の中心、シャフト部分からの空気の巻き込みが発生する。成形体中に見られた気泡は、巻き込まれた泡によるものであると判断できる。脱型時間は最も短い20分となったが、導入される気泡は未ゲル化の部分と同様、マトリクス中の欠陥となるため、均質な成形体を得るための条件としては適当ではない。

以上の結果より、レイノルズ数で約400を示し、遷移状態と乱流状態の境界条件となる攪拌速度で最も均一な成形体を得られており、ゲルキャスト法による成形体作製に適した攪拌条件を定量的な値として得ることができた。

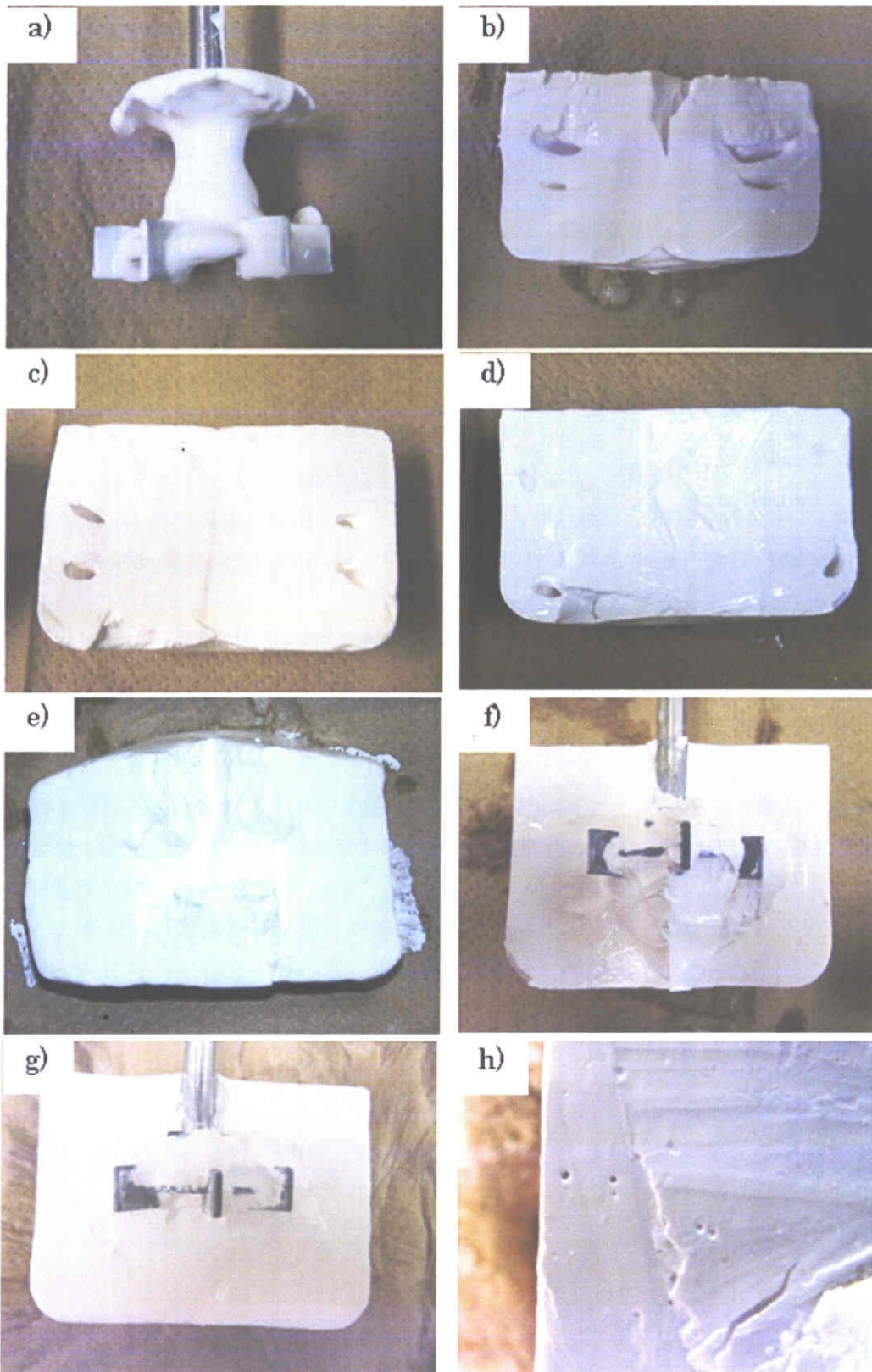


Fig.6. Cross-section photo of green bodies prepared with different rotational speeds : (a) 100 rpm, (b) 150 rpm, (c) 200 rpm, (d) 250 rpm, (e) 300 rpm, (f) 500 rpm and (g) small holes at 500rpm.

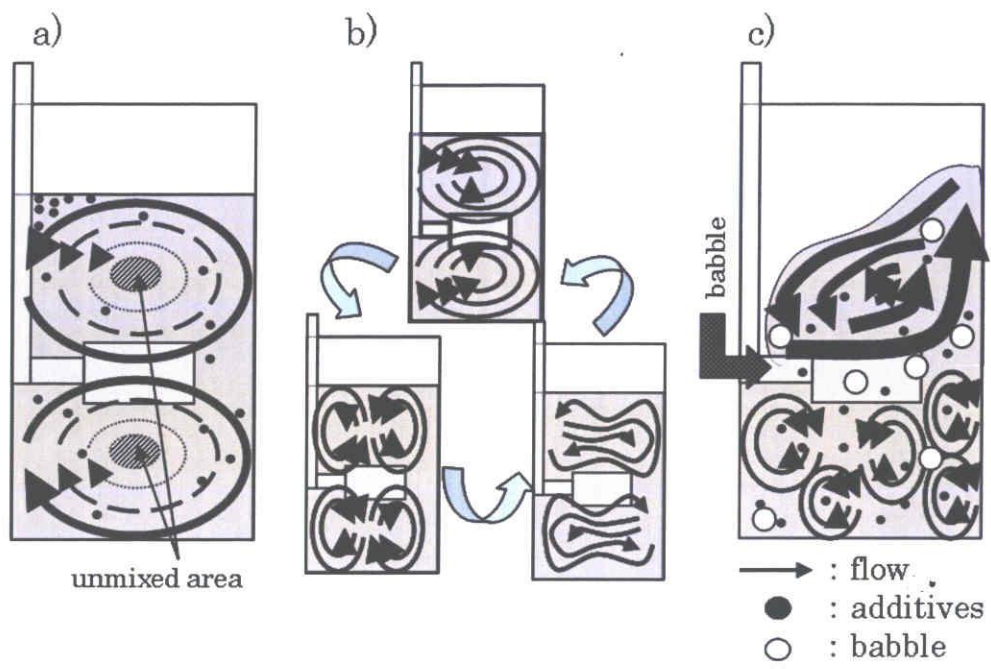


Fig.2-7. Flow pattern model in each region: (a) Laminar flow, (b) Transition, (c) Turbulent flow



### -3 不均一なゲル化が焼成体に及ぼす影響について

攪拌試験において得られたドーナツリング状の未ゲル化部分を有する成形体を乾燥、焼成し、断面観察及び導電性の有無について確認を行った。試料には、Fig.2-6 c)に示した、攪拌速度 200 rpm で作製したものをを用いた。ゲル化していなかったスラリーを蒸留水を用いて洗浄して除去し湿潤成形体を乾燥させた後、半分に切断し、焼成に供した。

乾燥後の試料は、亀裂が発生し、破断していた(Fig.2-8 a))。破断は、ドーナツリングの内側をつなぐように発生しており、乾燥時にゲル化部分との間にひずみが発生したものと考えられる。

焼成後の試料は、Fig.2-8 c)に示すように、炭素成分の生成により黒色となったが、未ゲル化部の周辺（ドーナツリング部）の周辺と、試料の曲面部（攪拌槽壁面側）と、直線面の一面（湿潤成形体観察時に切断を行った面）は灰色を呈した。

黒色の部分と灰色の部分に対して行ったラマン分光法による測定の結果を Fig2-9 に示す。どちらの部分も炭素成分の生成を示す  $1350\text{cm}^{-1}$  付近の D-band 及び  $1580\text{cm}^{-1}$  付近の G-band の二つのピークを示した。灰色の未ゲル化部分周辺ではさらに  $1620\text{cm}^{-1}$  の D'-band が明確に現れていた。D-band と G-band の強度比は、ゲル化部、未ゲル化部周辺でそれぞれ 1.40、1.43 であった。また、G-band の半値幅は、44.5 と 67.4 であった。これらの値から、それぞれの部位に存在する炭素成分は、アモルファスカーボンであり、炭素成分の構造としては大きな際は無いと考えられる。

しかしながら、導電性テスターの端子間距離を 10mm として抵抗値を測定した場合、黒色の部分が  $0.1\sim 0.5\Omega$  程度の値を示すのに対して、灰色の部分は  $1\sim 100\Omega$  の範囲で、ばらついた値を示した。

このような試料の色及び導電性の差異が生じた原因として、重合反応が不完全な事によるモノマーの残存と低分子量の重合体（オリゴマー）の生成が予想される。これらの低分子量の有機物が、未ゲル化スラリーを除去する際に流出、又は、焼成時に気化してしまうことで焼成体中の炭素成分の含有量が低下し、均質な導電性発現に十分な炭素ネットワークが得られなかったためと思われる。

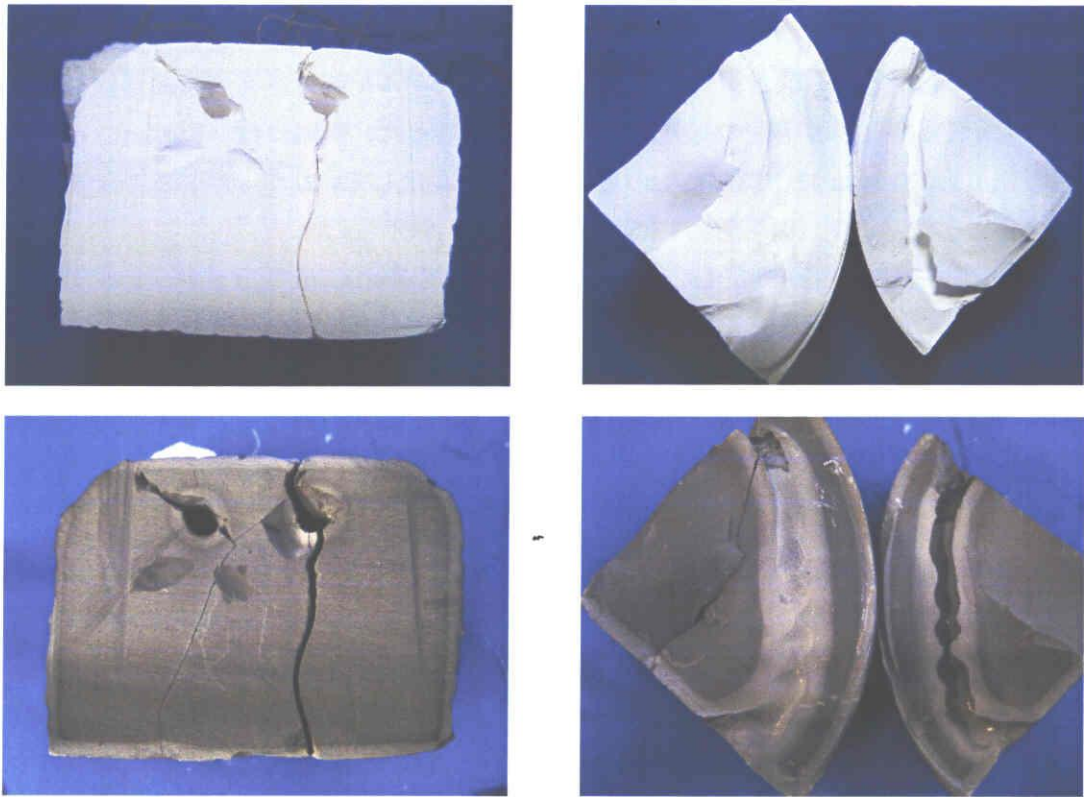


Fig.2-8. Observation on cutting surface

a) cutting surface of dried green body, b) break surface of green body around non-gelled ring, c) sintered surface, d) broken surface after sintering

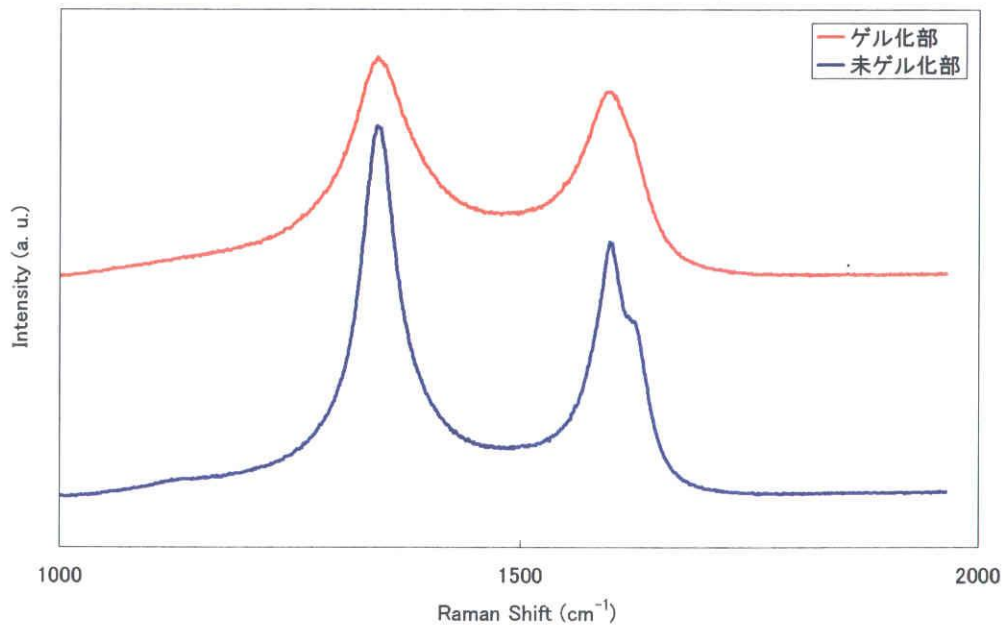


Fig.2-9 Raman shift of different part of sintered body solidified by unhomogeneous mixing condition.

a) gelled part, b) non-gelled part

#### 4. まとめ

以上の結果より、ゲルキャスト法に用いるスラリーに対して、攪拌工学で用いられる攪拌所要動力、動力数、攪拌レイノルズ数を用いた流動状態の推定及び評価が可能であることを示した。この結果を元に、開始剤、触媒を添加する際の攪拌条件と得られる成形体の均一性について検討を行い、不十分な攪拌状態、つまり、定常流が発生する層流領域となる条件では不均一なゲル化が発生することを確認した。また、適当な攪拌条件が、乱流状態となる直前の遷移領域で有ることが確認できた。これらの結果は、系の大きさに依存しない無次元数である動力数と攪拌レイノルズ数を用いて得られており、均一な成形体を得るだけでなく、ゲルキャスト法の工業的な応用に有意な知見を得ることができた。

また、炭素セラミックス複合体の前駆体として考えた場合に、ゲル化が不完全な部分に存在するモノマーやオリゴマーは、洗浄や焼成により流出しやすく、焼成体中の炭素含有量が低下し、導電性が低下又は発現しない部分を生じ、導電性の均質性を損なうことが確認された。このことから、ゲルキャスト法により作製された成形体を用いた本研究における炭素・セラミックス複合導電体の作製プロセスにおいて攪拌プロセスが非常に重要であることを示した。

## 参考文献

- 1) O.O.Omatete, M.A.Janey, R.A.Strehlow: Gelcasting a new ceramic forming process, *Am. Ceram Soc. Bull* 70 (10) (1991) 1641
- 2) A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney : Gelcasting of alumina, *J.Am. Ceram Soc.*, 74 (3) (1991) 612
- 3) M. A. Janney, W. Ren, G. H. Kirby, S. D. Nunn, S. Viswanathan, Gelcast tooling: Net shape casting and green machining, *Mater. Manuf. Process*, 13 (3) (1998) 389
- 4) J. Tong, D. Chen, Preparation of alumina by aqueous gelcasting, *Ceram. Int.*, 30, (8) (2004) 2061
- 5) F. Valdivieso, P. Goeuriot, F. Thevenot, Dispersion of three ceramic powders in a slurry The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN-SiC mixture, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 (2) (1997) 377
- 6) C. Takai, M. Tsukamoto, M. Fuji, M. Takahashi, Control of high solid content yttria slurry with low viscosity for gelcasting, *J. Alloy. Compd*, Vol.408-412,(2006) 533
- 7) B. P. Singh, R. Menchavez, M. Fuji, M. Takahashi, Characterization of concentrated colloidal ceramics suspension: A new approach, *J. Colloid Interf. Sci.*, 300 (1) (2006) 163
- 8) M. Potoczek, E. Zawadzak, Initiator effect on the gelcasting properties of alumina in a system involving low-toxic monomers, *Ceram. Int.*, 30 (5) (2004) 793
- 9) A. A. Babaluo, M. Kokabi, A. Barati, Chemorheology of alumina-aqueous acrylamide gelcasting systems, *J. Eur. Ceram. Soc.*,24 (4) (2004) 635
- 10) M. Kokabi, A. A. Babaluo, A. Barati, Gelation process in low-toxic gelcasting systems, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (15) (2006) 3083
- 11) N. Kamei, S. Hiraoka, Y. Kato, Y. Tada, S. Kuwabara, Y. S. Lee, T. Yamaguchi, and S.-T. Koh: Development of Power Correlations for Various Impellers in an Agitated Vessel in Laminar Region Based on a Numerical Analysis of 2-D Flow, *Kagaku Kogaku Ronbun*, 20, (1994) 595
- 12) S. Hiraoka, Y. Kato, Y. Tada, N. Ozaki, Y. Murakami and Y. S. Lee: Power Consumption and Mixing Time in an Agitated Vessel with Double Impeller, *Trans. IChemE*, 79 (A), (2001)805
- 13) S. Hiraoka, Y. Tada, Y. Kato, A. Matsuura, T. Yamaguchi and Y. S. Lee: Model Analysis of Mixing Time Correlation in an Agitated Vessel with Paddle Impeller, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 34, (2001) 1499
- 14) A. B. Metzner, R.H. Feehs, H.L. Ramos, R.E. Otto and J. D. Tuthill, Agitation of viscous Newtonian and non-Newtonian fluids, *AIChE J*, 7, (1961) 3

## 第3章 焼成過程における黒鉛化の進行と

### 複合体の導電性について

#### 3-1. 緒言

複合材料の材料設計は、マトリクス及びフィラーの材料特性を用い、複合則やパーコレーション理論などを用いて行われる<sup>1,2)</sup>。そのため、フィラー成分の特性は非常に重要であり、単体で十分な評価が行われる。特に、炭素材料は、アモルファスカーボンや乱層構造黒鉛、高配向性熱分解黒鉛等、原料、製造方法、熱処理履歴により、非常に多くの構造を持ち、様々な特性を発揮することが知られており、フィラーとして用いた場合に付与される特性も異なる<sup>3-8)</sup>。

本複合材料においても、複合体の導電性を評価するためには、炭素成分の構造を評価することが重要となる。しかしながら、本手法では *in-situ* でフィラー成分が生成される為、単体の特性を評価することは困難となる。特に、アルミナマトリクスが高強度、高耐食性であること、炭素成分の含有量が 1mass%以下であることから、単離して評価に用いることは非常に困難である。

これまで、本手法で作製された炭素・アルミナ複合材料中の炭素成分の評価として透過型電子顕微鏡の電子線回折像を用いた構造解析、X線光電子分光による化学結合の評価、TG-DTAを用いた炭素成分の重量減少挙動の測定、X線回折による結晶構造の評価等が行われてきた。これらの結果から、炭素成分が黒鉛構造を有している事、Al-C結合が存在している事、微量の炭素成分で導電性が発現している事等が明らかとなっている<sup>9,10)</sup>。しかしながら、炭素成分のより詳細な構造や、黒鉛化過程及び、それに伴う導電特性の変化については不明な点が多い。そこで、ラマン分光法を用いた炭素の構造解析に着目した。ラマン分光法は表面分析に適した手法であり、且つ、炭素が持つSP<sub>2</sub>又はSP<sub>3</sub>結合が強いラマン活性を持ち、感度よく黒鉛構造に関する情報が得られる。

以上の理由から、本章では、焼成過程における炭素成分の黒鉛化の進行に着目し、焼成温度と黒鉛化度、導電性の相関性について検討を行った。焼成温度を変えて試料を作製し、ラマン分光法による炭素構造の解析の結果を複合体の導電性を比較することで、焼成過程における黒鉛化の進行と複合体の導電性の関係について明らかとすることを目的とした。

## 3-2. 実験方法

### -1 ゲルキャストリング法による成形体の作製及び焼成

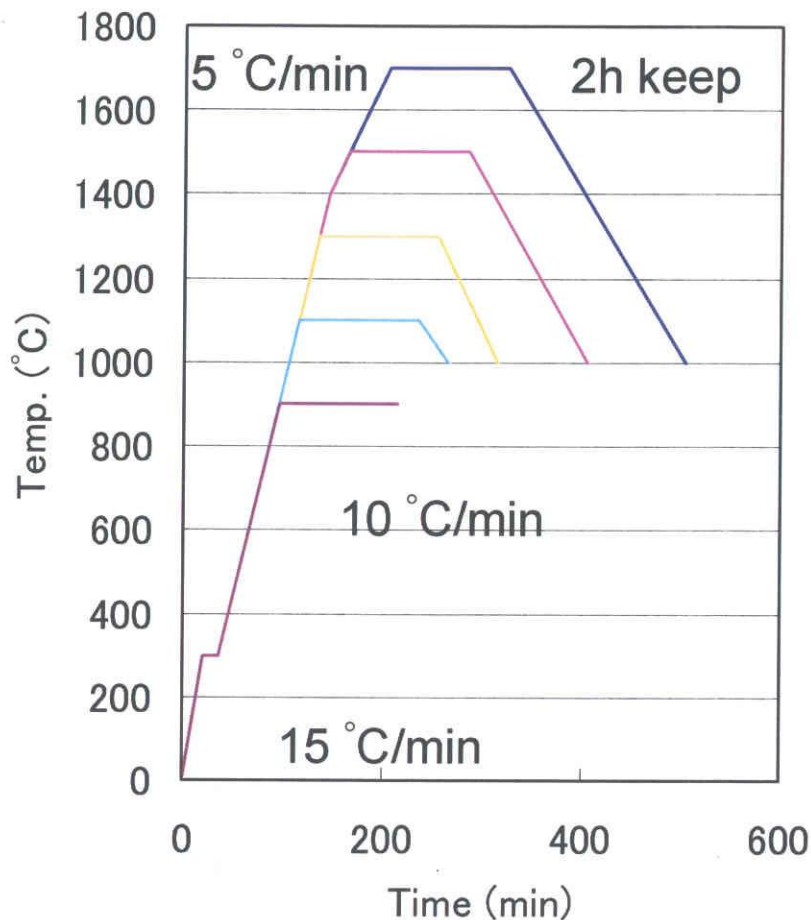
Table. 3-1 に使用したスラリーの組成を示す。セラミックス粉末として、平均粒径  $0.5\mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (昭和電工製:AL160-SG4)を使用した。ゲル化剤として、メタクリルアミド及び N,N'-テトラメチルエチレンジアミンを用いた。分散剤はセルナーD305(中京油脂)を使用した。分散媒は蒸留水とし、粉体濃度が 50vol%となるよう調整した。以上の総重量を 1kg に対して、 $\phi 5\text{mm}$  のジルコニアボールを粉体重量と同量及び、 $\phi 25\text{mm}$  ジルコニアボールを 5 個とともに、1L のポリエチレンボトルを使用し、ボールミルにより 60rpm にて 24 時間混合してスラリーを得た。得られたスラリーを氷水浴中にて超音波を照射しながら減圧脱泡を 15 分間行った後、スラリー温度を室温に戻し成形体の作製に使用した。

スラリー100g に対し、開始剤として、過硫酸アンモニウム 10mass%水溶液を  $104\mu\text{L}$  を添加し 3 分間攪拌した後、N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンを  $17\mu\text{L}$  滴下し再度 3 分間攪拌を行った。反応開始されたスラリーをテフロン製の型に注型し、乾燥防止のためアクリル板で蓋をし、窒素雰囲気下にて 12 時間静置した。固化確認後、脱型を行ない、降温恒温乾燥機 (楠化成株式会社 : E-TAC FX-206P) を用い、 $25^\circ\text{C}$  において湿度を 95% から 60% まで、5%/day で湿度を低くしながら乾燥を行った。

焼成は雰囲気調製炉を用いて行った。焼成は  $900^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$ 、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $1500^\circ\text{C}$ 、 $1700^\circ\text{C}$  の各温度にて 2 時間行った。焼成雰囲気はアルゴンとし、0.15MPa の雰囲気圧力とした。焼成過程については Fig.3-1 に示す。

Table 3-1 Composition of alumina slurry obtained by gelcasting

Kinds of starting materials	Composition (mass%)
alumina	80.0
distilled water	15.1
dispersant	0.720
methacrylamide	3.15
N,N'-methylene-bis-acrylamide	1.05



Sintering schedule

## -2 焼成体の密度及び導電性評価

焼成体密度は JIS R 1634 に準拠したアルキメデス法によって求めた。媒質には水を用い、含浸は減圧法にて行った。

焼成体の切断面及び研磨面について、走査型電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製 JSM-7000F 及び JSM-7600) を用いて観察を行った。試料は導電性コーティングを施さずに観察に供した。

3mm×3mm×40mm のサイズに切り出した試料を四端子法による導電率測定に用いた。測定は電流/電圧発生器 (アドバンテスト製: R6243) を用い、印加電流 0.1mA として行った。また、試料温度による導電性の変化について、測定温度に保った恒温槽内に試料を 30 分静置し試料温度を均一とした後、上記と同様の手法で測定した。測定中の試料温度を計測し、電圧印加に依る試料の温度変化が無いことを確認しながら測定を行った。

### -3 焼成体中炭素成分の構造評価

焼生体中の炭素含有量は固体中炭素分析装置（堀場製作所製：EMIA-110）を用いて測定した。試料は焼成体を粉砕し粉末状態とした。

炭素構造の解析にはラマン分光測定を用いた。測定は顕微ラマン分光装置（JASCO 製：NRS-3100）により、波長 532nm、照射出力 11mW のレーザーを励起に用いて、1000~2000  $\text{cm}^{-1}$  の波数帯を 1.86 $\text{cm}^{-1}$  間隔で露光時間 10s として行った。得られたスペクトルについて、炭素成分特有のピークである D-バンド (1350 $\text{cm}^{-1}$ ) 及び G-バンド (1580 $\text{cm}^{-1}$ ) についてピーク分離によるカーブフィッティングを行い、構造を推定した<sup>11,12)</sup>。

## 3-3 結果と考察

### -1 焼成温度による密度及び微構造の変化

Fig.3-2 に試料密度の焼成温度による変化を示す。900°Cから 1300°Cの焼成温度では、密度は 2.2  $\text{g}/\text{cm}^3$  程度の値を示しており、焼結の進行は見られない。1400°Cから密度の上昇が見られ、1700°Cにおいて、2.86  $\text{g}/\text{cm}^3$  となった。アルミナの真密度 (3.99  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) を基準と

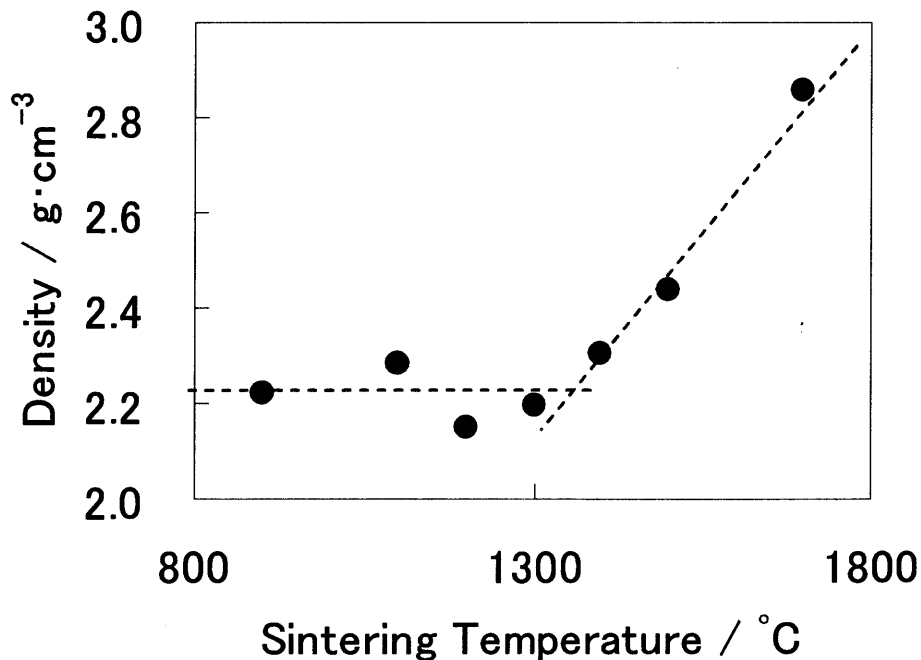


Fig.3-2 Density of alumina / carbon composite ceramics as a function of sintering temperature.



した開気孔率は、28.3%であった。同様の手順で作製した成形体を通常の酸素雰囲気下で1550℃、2時間焼成した場合、密度は3.87 g/cm<sup>3</sup>で開気孔率は3.13%であり、炭素成分を考慮したとしても、多くの開気孔が残存していた。

また、Fig.3-3にSEMによる破断面観察像を示す。900℃で焼成した試料は導電性が不足しており、コーティングなしでは観察することが出来なかった。1100℃以上の試料は観察が可能であった。1300℃以下で焼成された試料では粒子成長は殆ど見られ無かった。1500℃以上の焼成温度で焼結により成長した粒子が確認できる。1700℃焼成体においても粒子間の気孔が多く残っており、密度測定の結果と一致している。異常成長した粒子は見られず、酸素雰囲気下で焼成した場合よりも粒子サイズのバラツキは少ない様に見られた。カーボンブラックやカーボンナノチューブを用いた複合体において、炭素成分の存在によって粒子成長つまり、焼結が抑制されることが知られている。粒子表面が生成した炭素成分で被覆されることで焼結が阻害されていると考えられる。

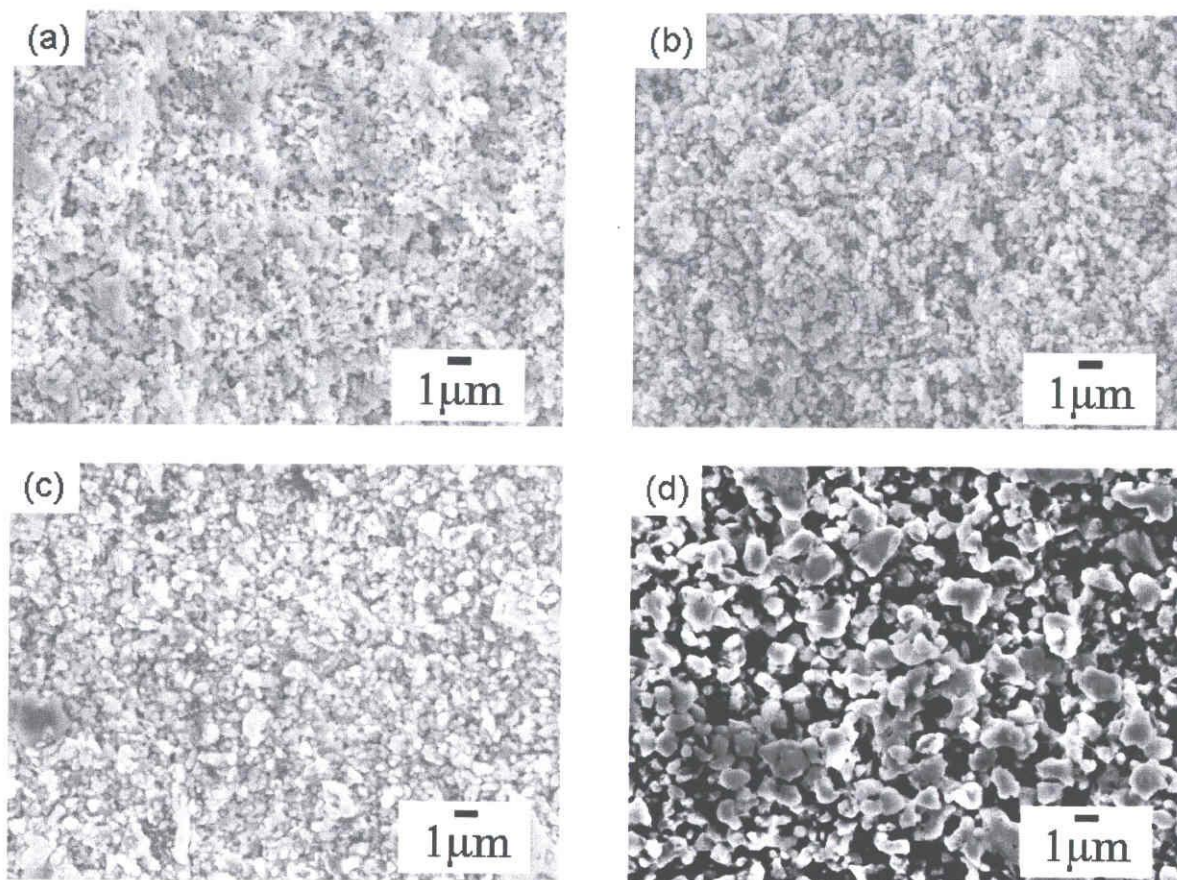


Fig.3-3 SEM images of the cutting surface of sintered bodies at each sintering temperature; a) 1100℃, b) 1300℃, c) 1500℃, d) 1700℃.

## 2 炭素成分の構造評価

炭素残存量の測定結果を Table 3-2 に示す。すべての焼成温度において、炭素含有量は 0.8wt%前後の値を示しており、優位な差は見られなかった。このことから、900℃以下の温度で高分子の炭素化は完了していることが確認できた。また、成形体の炭素原子の含有量は 3.1mass%で、計算値 3.0mass%とよく一致していた。この値を元とすると、炭素成分としての残存率は約 25%であった。

次に、ラマン分光法による試料の測定結果を示す。Fig.3-4 に示すように、焼成温度の上昇に従い、D-バンドが減少し、G-バンドが成長した。D-バンドは炭素の SP<sup>3</sup> 結合（一重結合）の C-C 伸縮振動を湿しており、G-バンドは SP<sup>2</sup> 結合（二重結合）の伸縮振動を示しており、グラファイト構造の六員環平面が存在することの指標となる。これらのピークを用いた炭素成分の構造解析として、G-バンドの半値幅  $\Delta \nu_{1580}$  と D-バンドと G-バンドの強度比  $I_{1350}/I_{1580}$  を用いる手法が知られている。 $\Delta \nu_{1580}$  は黒鉛の平面構造の完全性を示しており、欠陥が少ないほど小さな値となる。また、 $I_{1350}/I_{1580}$  は黒鉛平面の欠陥及びエッジと平面の存在比率であり、黒鉛化の進捗を示すものである。また、Fig.3-5 に  $\Delta \nu_{1580}$  と  $I_{1350}/I_{1580}$  の値をマッピングしたものを示す。参考値として、アモルファスカーボン（Amorphous Carbon : AC）、熱分解黒鉛（Pyrolytic Graphite : PG）、高配向性熱分解黒鉛（Highly Oriented Pyrolytic Graphite : HOPG）の文献値を併記する<sup>13)</sup>。900℃から 1300℃までは、 $\Delta \nu_{1580}$  のみが減少しており、C-C の二重結合は生成しているものの、黒鉛平面の生成及び成長は見られない。1400℃以上では二つの値が共に減少しており、炭素成分の黒鉛化が進行していることが確認できる。特に、1700℃焼成体中の炭素成分の構造は熱分解黒鉛のエッジ面に近い値を示していた。熱分解黒鉛や高配向性黒鉛は 2000℃以上及び 100MPa 以上の高温高圧条件下で作製されるものである<sup>15)</sup>。一般的なアモルファスカーボンでも、2000℃程度の熱処理温度を必要とする<sup>16,17)</sup>。これらの炭素材料作製条件と比較すると、本材料中の黒鉛化は一般的な過程よりも低温で進行していることがわかる。

Table 3-2 Amount of the carbon content in samples sintered at each temperature

Sintering temp.	Carbon content (mass%)
900 °C	0.78
1100 °C	0.70
1300 °C	0.77
1500 °C	0.78
1700 °C	0.84
(green body)	3.1

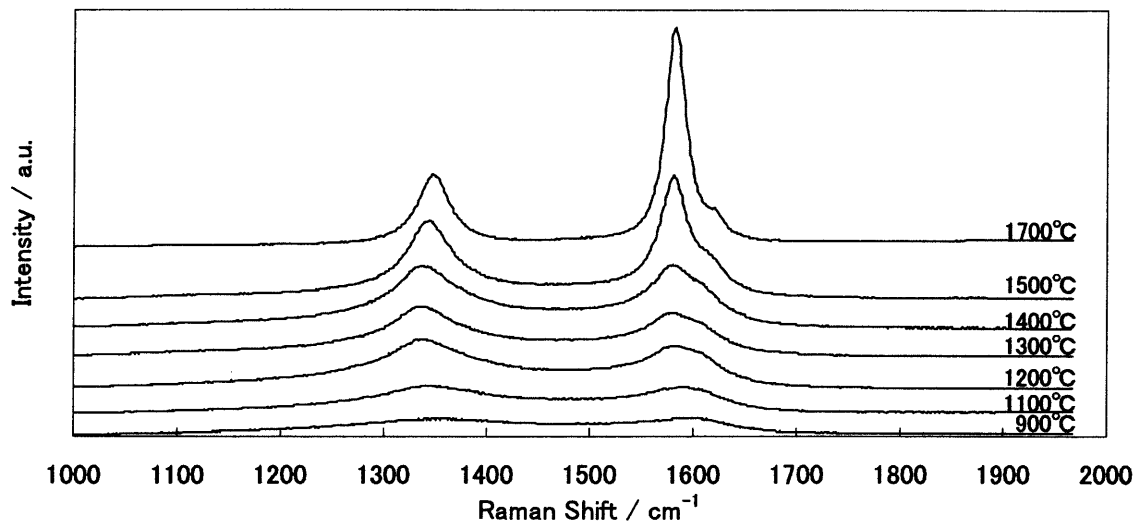


Fig.3-4 Raman spectrum of sintered bodies at each sintering temperature.

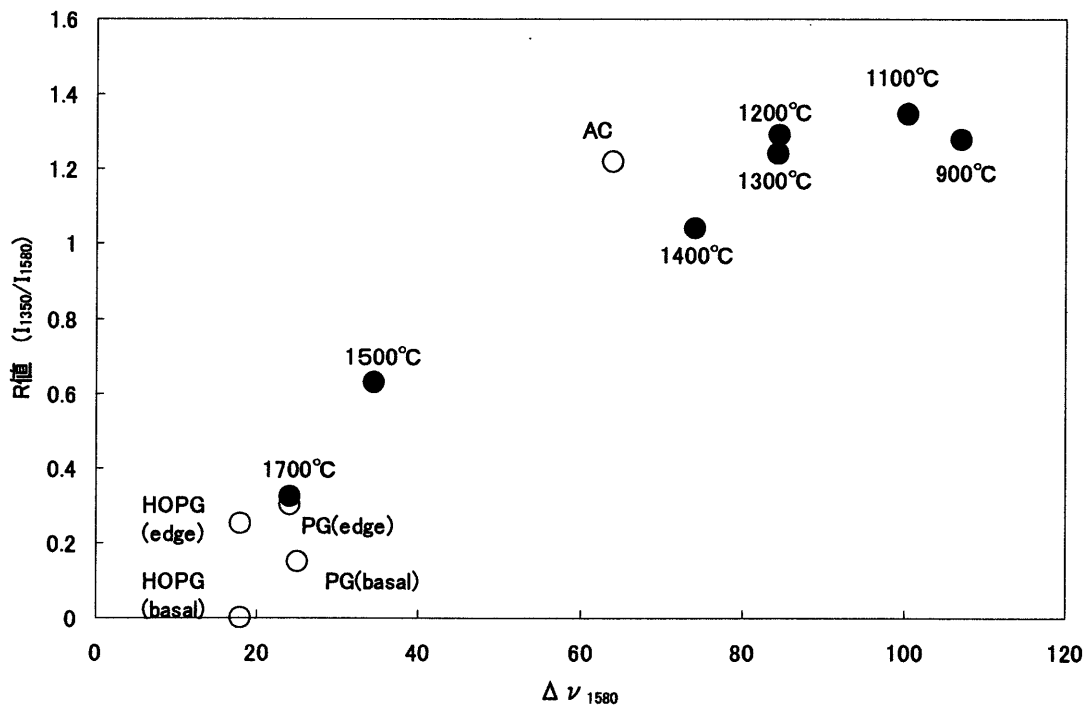


Fig.3-5 Correlation plot between the  $\Delta \nu_{1580}$  and  $I_{1350}/I_{1580}$ .

$\Delta \nu_{1580}$  : Half band width of the peak at  $1580\text{cm}^{-1}$

$I_{1350}/I_{1580}$  : Intensity ratio of peaks at  $1350\text{cm}^{-1}$  and  $1580\text{cm}^{-1}$

### -3 焼成温度による炭素成分の構造変化と導電性の相関

Fig.3-6 に焼成温度による導電性の変化を示す。900°Cでは導電性は得られなかった。1100°Cから1400°Cまでは導電率の上昇は微小であったが、1500°C以上では急激に向上した。同様の傾向は焼成体密度、黒鉛化度において見られており、このことから、導電性の変化について二つの理由が考えられる。一つめは、炭素成分同士の接触点の増加である。焼結が進行していない状態では、粒子同士は点で接触しており、接触面積が少なく、導電パスの形成が不十分であると考えられる。しかしながら、Fig.3-2 に示されるように1300°C以下では焼成体の密度に変化はなく、焼結の進行は見られていない。

そこで、もうひとつの要因として、炭素成分の構造変化に基づく導電性の向上が挙げられる。黒鉛化が進行することで、パス自体の導電性が向上し、複合材料の導電性が向上したと考えられる。900°Cから1400°Cまでは、 $\Delta v_{1580}$  の値だけが減少しており、炭素成分中に黒鉛平面が生成している事を示している。これにより、導電性の発現と緩やかな向上が得られていると予想される。1500°C以上では、 $I_{1350}/I_{1580}$  の値も減少しており、黒鉛平面同士の合一による結晶境界の減少、面配向の向上が起きている<sup>17)</sup>。黒鉛構造においては面内の導電性が高いことが知られており、このような黒鉛化度の上昇により、大きな導電性の増加がもたらされていると考えられる。

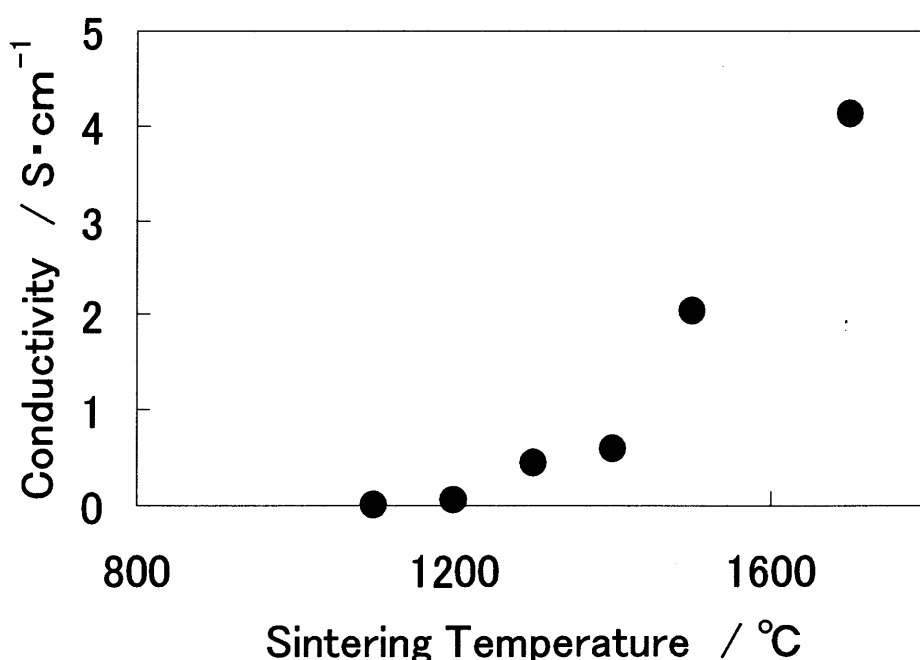


Fig.3-6 Electrical conductivity of alumina / carbon composite ceramics as a function of sintering temperature

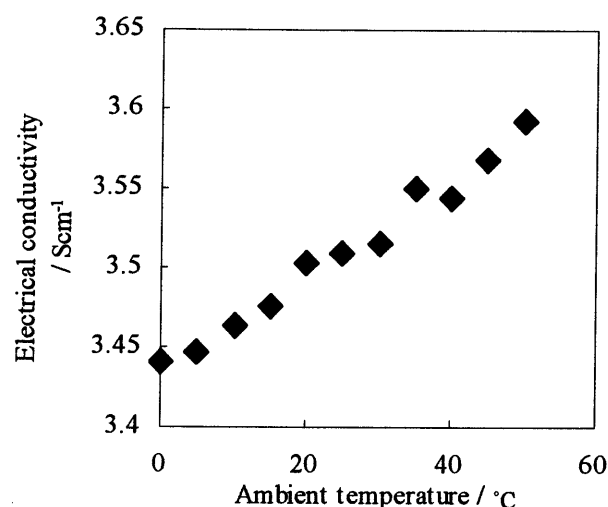


Fig. 3-7 Relation between the ambient temperature and electrical conductivity of 1700°C sintered sample

1700°C焼成体の導電性について試料温度の影響を測定した結果を Fig3-7.に示す。試料温度の上昇に伴って導電率が上昇する、半導体的な傾向が見られた。このような半導体的な挙動は温度依存性のほとんど無い構造欠陥によるキャリアの散乱が温度と共に抵抗を増加させる格子の熱振動によるキャリアの散乱よりも優勢となるために起こる。炭素材料におけるこの様な導電性の傾向は、炭素平面がバンド構造を形成していることを示しており、ラマン分光法で確認された炭素成分の黒鉛化の進行に基づくものであると考えられる。このことから、本材料の持つ導電性が炭素成分の形成する導電パスに依るものである事がいえる。

### 3-4 結論

以上の結果より、本複合材料の導電性発現において、炭素成分の黒鉛化が強く影響していることが明らかとなった。1400°C以下では炭素成分中に黒鉛平面が生成し導電性が発現しており、1500°C以上ではこれらの平面が合一、配向して黒鉛化が進行することで導電性が大きく上昇していることが示された。1700°C焼成体中の炭素成分は、熱分解黒鉛のエッジ面に近い構造を持っており、その導電性は、試料温度の上昇に伴って向上する黒鉛平面のバンド構造に基づいた半導体的な傾向を示した。これらの黒鉛化は通常の炭素材料の製造温度よりも低温で進行しており、マトリクス中での特異な黒鉛化の進行が低炭素量での高い導電性発現の要因となっていることが推測される。

## 参考文献

- 1) S. Hussain I. Barbariol, S. Roitti and O. Sbaizero, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 315-321 (2002)
- 2) C. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier, and A. Rousset, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 2005-2013 (1998).
- 3) J. Fan, D. Zhao, M. Wu, Z. Xu and J. Song, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 750-753 (2006)
- 4) K. Ahmad, W. Pan and S. Shi, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 133122 (2006)
- 5) K. Hirota, Y. Takaura, M. Kato, Y. Miyamoto, *J. Mater. Sci.* 42, 4792-4800 (2007)
- 6) G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida and H. Kimura, *Nanotechnology*, 19, 315708 (2008)
- 7) J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, *Science*, 282, 95-98 (1998)
- 8) K. Hernadi, E. Couteau, J. W. Seo and L. Forro *Langmuir*, 19, 7026-7029 (2003)
- 9) R. L. Menchavez, M. Fuji, T. Yamakawa, T. Endo and M. Takahashi, *Mater. Sci. Forum*, 561-565, 2123-2126, (2007)
- 10) R. L. Menchavez, M. Fuji and M. Takahashi, *Adv. Mater.*, 20, 2345-2351 (2008)
- 11) F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 53, 1126-1130 (1969)
- 12) P. Lespade, R. Al-Jishi and M. S. Dresselhaus, *Carbon*, 20, 427-431 (1982)
- 13) Y. Wang, D. C. Alsmeyer and R. C. McCreery, *Chem. Mater.*, 2, 557-563 (1990)
- 14) M. Minus and S. Kumar, *JOM*, 57, 52-58 (2005)
- 15) A. Oya, M. Mochizuki and S. Otani, *Carbon*, 17, 71-76 (1978)
- 16) A. Oya and S. Otani, *Carbon*, 17, 131-137 (1978)
- 17) T. Noda, K. Kamiya and M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 485-492 (1968)

## 第4章 高分子構造の炭素化への影響

### 4-1. 緒言

本研究で用いている手法では、成形体中の高分子は「ゲル化によるスラリーの固化」と「炭素の前駆体」という、二つの役割を持つ。前者は作製プロセスの設計に関わる点であり、後者は複合体の材料特性に影響する。

スラリーの固化について考えた場合、固化にかかる時間すなわち「ゲル化時間」と、得られる「湿潤成形体強度」が要点となる。

ゲル化時間は、開始剤の添加量や反応時の温度によって制御される<sup>1-4)</sup>。粒子の沈降防止や作業時間短縮の為に開始剤量を増やし重合速度を早くすることが有効であるが、第二章で述べたような開始剤濃度の偏析が起りやすくなることや、大型や複雑な形状の場合には一定の時間が必要であること、主鎖長が短くなることによる成形体強度の低下が懸念され、目的とする形状やプロセスに対して最適化が必須である。このようなゲル化時間の測定方法としては、ゲル化熱によるスラリー温度の上昇や回転粘度計による粘性変化が用いられている。ゲル化熱の測定は最も簡便な方法であるが、スラリーの粘性変化についての情報ではなく、また、熱の伝達、拡散により、誤差を生じやすい。回転粘度計による粘性変化の測定は、直接的に流動性を測定する点では優れているが、せん断力により生成するゲルの構造を常に破壊しているため、正確なゲル化点を求めることは難しい。近年、高分子ゲルの分野においては動的粘弾性測定を用いたゲル化時間の評価<sup>13,14)</sup>が行われているが、ゲルキャスト法においてこのような評価を行なっている例は見られない。

成形体強度については、高分子の構造が重要となる。ゲルの機械的特性は一次構造を決定するゲル化剤の種類、二次以上の高次構造を決定する濃度、架橋点密度等によって決定される。これはゲルキャスト法成形体についても同じであり、ゲル化剤の選定や添加量については、多くの研究がなされている<sup>5-10)</sup>。近年では多くの工業プロセスにおいて、環境負荷の低減、作業者の健康への配慮等により、有機溶媒系から水系への切り替えが進められており、セラミックプロセスについても同様である。このため、ゲルキャスト法用スラリーも水系について多くの報告がなされており<sup>1-4)</sup>、本研究でも水系のスラリーを用いている。水系に用いられるゲル化剤としては、アクリルアミド(AA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、メタクリルアミド(MA)など水溶性のビニルモノマー、寒天やゼラチンのような熱応答性のヒドロキシゲルが用いられる。ビニル系のモノマーでは、二官能性のモノマーを架橋剤とすることによって架橋点を生成させゲル化させる。この際に、架橋剤の濃度により成形体の強度を制御することが可能である<sup>2,3,5)</sup>。

炭素の前駆体として考えた場合、上述のような開始剤濃度による重合度の変化や架橋点

密度の違いが、炭素化、黒鉛化に及ぼす影響は不明である。一般的な炭素材料の作製プロセスでは、高分子の構造や配向性によって炭素化の挙動が異なることが知られている。本研究で作製する炭素・セラミックス複合材料においても形状やサイズ、工程に合わせてゲルの構造を調整した場合に、特性が変化する可能性が有る。そこで本項では、開始剤及び架橋剤の濃度を変えて成形体を作製し、動的粘弾性によるゲル化時間の測定、湿潤成形体の強度試験によりゲル構造の変化について測定を行い、焼成後の炭素成分の構造、複合材料の導電性との相関について検討を行った。加えて、モノマー種を変えた場合の影響を検討するため、炭素繊維の製造などでよく使われるアクリロニトリル (AN) を用いて試料を作製し、焼成体の炭素成分及び導電性を MA の場合と比較した。

## 4-2. 実験方法

### -1 スラリー組成と成形体の作製及び焼成

Table4-1 に使用したスラリーの組成を示す。セラミックス粉末として、平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (昭和電工製:AL160-SG4)を使用した。ゲル化剤として、メタクリルアミド及び N,N'-テトラメチルエチレンジアミンを用いた。前項で用いた粉体濃度 50vol% のスラリーを組成 A とし、乾燥後の成形において、アルミナ粉末に対する炭素原子の含有量が一定となるよう、モノマー、架橋剤の量を決定した。組成 B 及び C では架橋点密度を変化させるため、モノマー/架橋剤比を変化させた。組成 A では比が 1/5 であるのに対し、B では 1/30、C では 1/1 とした。組成 D 及び E では重合度を変化させるため、開始剤、触媒の濃度を変えた。組成 A の開始剤濃度を基準とし、D は 1/2 倍に、E では 5 倍とし、スラリー 1g に対する添加量を表記した。また、AN をモノマーとして用いた系の組成表を Table4-2 に示す。分散剤はセルナー D305(中京油脂)を使用した。分散媒は蒸留水とした。以上の総重量を 1kg に対して、 $\phi 5\text{mm}$  のジルコニアボールを粉体重量と同量及び、 $\phi 25\text{mm}$  ジルコニアボールを 5 個とともに、1L のポリエチレンボトルを使用し、ボールミルにより 60rpm にて 24 時間混合してスラリーを得た。得られたスラリーを氷水浴中にて超音波を照射しながら減圧脱泡を 15 分間行った後、スラリー温度を室温に戻し成形体の作製に使用した。スラリーに開始剤として、過硫酸アンモニウム 10mass% 水溶液を各組成の規定量添加し 3 分間攪拌した後、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンを規定量滴下し再度 3 分間攪拌を行った。反応開始されたスラリーをテフロン製の型に注型し、乾燥防止のためアクリル板で蓋をし、窒素雰囲気下にて 12 時間静置した。固化確認後、脱型を行ない、降温恒湿乾燥機 (楠化成株式会社 : E-TAC FX-206P) を用い、 $25^\circ\text{C}$  において湿度を 95% から 60% まで、5%/day で湿度を低下させながら乾燥を行った。

焼成は雰囲気調製炉を用アルゴン雰囲気下にて  $1700^\circ\text{C}$  で 2 時間行った。



Table4-1 Slurry composition of methacrylamide system

slurry composition	Alumina (mass%)	Distilled Water (mass%)	Dispesant (mass%)	Monomer (mass%)	Cross-linker (mass%)	Initiator ( $\mu$ L/g)	catalyst ( $\mu$ L/g)
A	80.0	15.1	0.720	3.15	1.05	1.03	0.170
B				3.92	0.240	1.03	0.170
C				1.52	2.75	1.03	0.167
D				3.15	1.05	0.515	0.0880
E				3.15	1.05	5.15	0.850

Table4-2 Slurry composition of Acrylonitril

	mass%
Alumina AL-160-SG4 昭和電工製	80.1
Solvent 蒸留水	16.1
Dispersant セルナ D-305 中京油脂製	0.7
Monomer アクリロニトリル acrylonitril	1.2
crosslinker N,N' メチレンビスアクリルアミド	0.8
Initiator 過硫酸アンモニウム 10wt%aq ( $\mu$ L/g)	1.03
触媒 N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン ( $\mu$ L/g)	0.17

## -2 スラリーのゲル化過程における動的粘弾性測定

レオメーター（HAAKE 製：RS-600）によるスラリーの粘弾性変化より、ゲル化挙動を測定した。センサープローブにφ35mmの溝付き平板を用い、平板間距離を1mm、周波数1Hz、ひずみを0.5としてオシレーションモードにて動的粘弾性測定を行った。成形体作製と同様に、開始剤を滴下し3分攪拌後、触媒の滴下開始時点を $t=0$  minとし、3分間の攪拌後、試料をセットし、 $t=5$  minより測定を開始した。

## -3 三点曲げ試験による湿潤成形体のハンドリング性評価

ゲル構造の変化による湿潤成形体のハンドリング性を三点曲げ測定により評価した。脱型直後の試料（3mm×5mm×60mm）に対して、支点間距離40mm、クロスヘッドスピード1mm/minで試験を行った。各組成について、10サンプルの測定を行った。

## -4 焼成体中の炭素構造及び導電性測定

焼成体中の炭素含有量は固体中炭素分析装置（堀場製作所製：EMIA-110）を用いて測定した。試料は焼成体を粉砕し粉末状態とした。

炭素構造の解析にはラマン分光測定を用いた。測定は顕微ラマン分光装置（JASCO 製：NRS-3100）により、波長532nm、照射出力11mWのレーザーを励起に用いて、1000~2000  $\text{cm}^{-1}$ の波数帯を1.86 $\text{cm}^{-1}$ 間隔で露光時間10sとして行った。得られたスペクトルについて、炭素成分特有のピークであるD-バンド（1350 $\text{cm}^{-1}$ ）及びG-バンド（1580 $\text{cm}^{-1}$ ）についてピーク分離によるカーブフィッティングを行い、構造を推定した。

3mm×3mm×40mmのサイズに切り出した試料を四端子法による導電率測定に用いた。測定は電流/電圧発生器（アドバンテスト製：R6243）を用い、印加電流0.1mAとして行った。

## 4-3 結果と考察

### -1 成形体中高分子の構造評価とハンドリング性の相関

Fig. 4-1(a)にゲル化反応によるスラリーの複素粘弾性の変化を示す。組成 A~D では、重合初期は緩やかに上昇し、重合反応が進行すると、急激に増加を始める。架橋を伴う重合反応では、重合初期においては直鎖状のポリマー主鎖の成長に伴う粘弾性変化が支配的であり緩やかに粘性が上昇し、重合度がある程度高くなると、架橋点及び物理的な絡み合いによる急激な粘弾性の上昇が起こることが知られている。組成 E は開始剤濃度が高い為、粘弾性測定開始前に架橋が始まっていたと考えられる。組成 A、B、及び C では、架橋による粘度上昇において、傾きの大きさが  $C > A > B$  となり架橋剤/モノマーの比率に対応しており、スラリー組成に基づくゲル中の架橋点密度の変化が確認できた。同じように、組成 A、D 及び E を比較すると、架橋が始まるまでの時間が  $D > A > E$  となっており、開始剤濃度により重合速度が変化していることが確認できる。

ゲル化点を決定するために、複素粘弾性における貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  の位相差  $\delta$  を用い、 $\tan(\delta) = E''(\omega)/E'(\omega)$  の時間変化について Fig. 4-1(b)に示す。損失弾性率は液体的な挙動、貯蔵弾性率は固体的な挙動を示す値である。これらの値の比である  $\tan(\delta) = 1$  となる点をゲル化点として取り扱うことが可能である<sup>14)</sup>。Table 4-3 にこの手法で得られたゲル化点を示す。組成 E では、測定開始時点で  $\tan \delta < 1$  であったため、外挿によりゲル化点を求めた。従来のゲル化時の温度変化の測定では組成 A と B の様に差があまり大きくない場合や E の様に、ゲル化までの時間が長い場合には正確なゲル化点を把握する事が困難であったが、本手法では詳細なゲル化点を把握することが可能であった。

次に、湿潤成形体の三点曲げ試験の結果を Fig. 4-2 に示す。また、これらの平均値及び平均値から算出したヤング率を Table 4-3 に示す。破断時の応力については架橋点密度の低い組成 B が最も大きく 1.47MPa であり、開始剤濃度の高い E が最も低く、0.739MPa となった。それ以外の組成では 1MPa 前後の値となり、大きな差は見られなかった。ひずみについては、架橋点密度の高い組成 C が最も小さなひずみを示し、逆に架橋点密度の低い B が最も大きな値をしめした。ヤング率については C が大きな値、E がやや小さい値を示しそれ以外の組成では同程度の値を示した。以上の結果より、組成 A を基準として各組成の湿潤成形体のハンドリング性を評価した。B では架橋点密度が低く高分子主鎖の屈曲性が高いため変形を受けやすい成形体となった。逆に C は高い架橋点密度によってヤング率が高くなり変形を受け難くなる反面、ひずみにより破断しやすい組成であった。D はヤング率については A とほぼ同じ値を示したが、破断応力、ひずみ共にやや低い値となった。開始剤濃度が低いことで主鎖長が長くなり、結合による架橋点だけでなく絡み合いによる物理的な架橋

点が生じることでCと同じ傾向を示したと考えられる。Eでは逆に、主鎖が短くなることで主鎖の絡み合いが減少することでヤング率が低下し、変形しやすい組成となっていた。

以上の結果の様に、組成を変えたスラリーで作製した成形体について、ゲル化時の粘弾性測定、湿潤成形体の三点曲げ試験により、成形体中の高分子構造の変化、ハンドリング性の変化を明らかにすることができた。

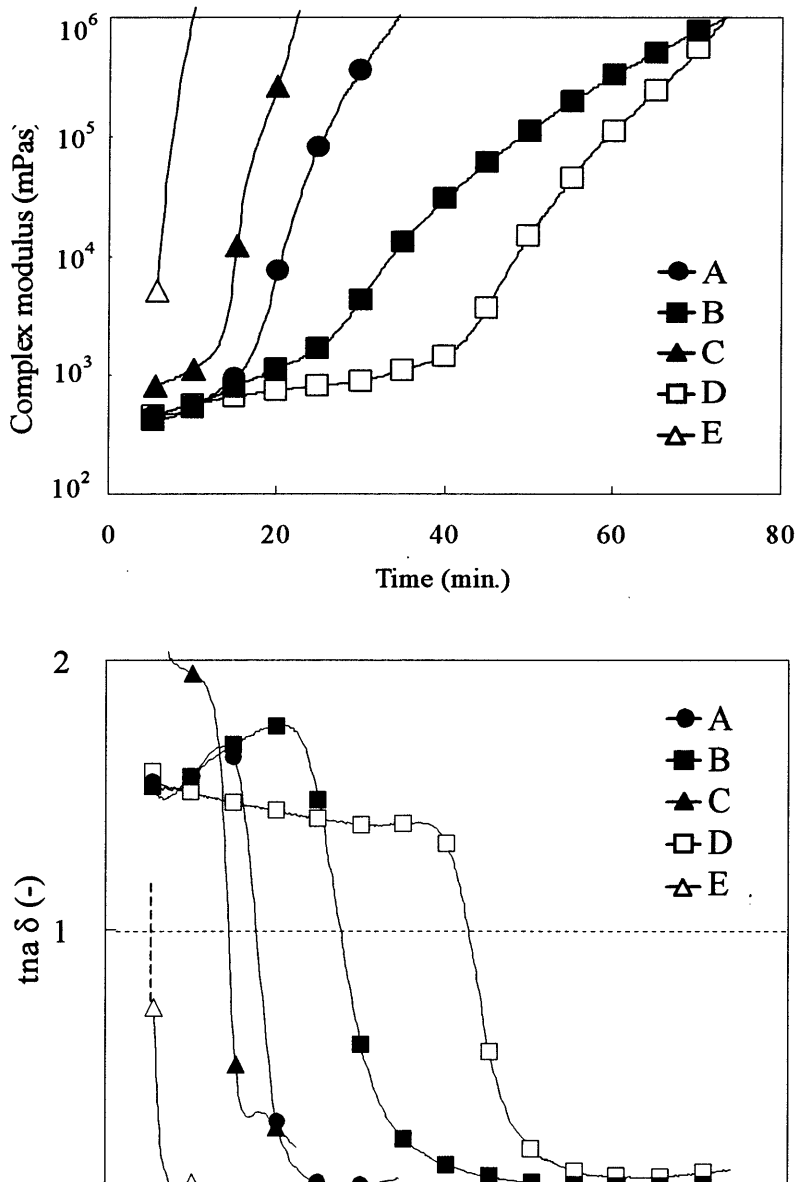


Fig.4-1 Dynamic Viscoelasticity measurement on gelation process of each slurry composition.

a) complex modulus, b) tangent  $\delta$  of phase lag between storage modulus and loss modulus

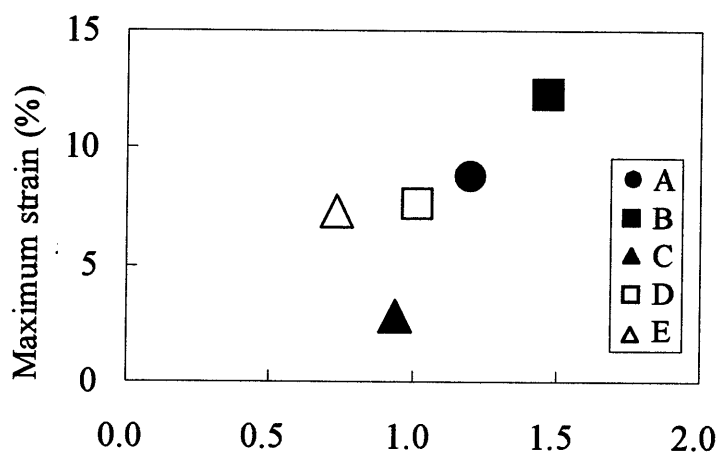


Fig.4-2 Relation of maximum strain and bending strength of each slurry composition

Table 4-3 Gel-poin, bending strength, electrical conductivity and carbon structure of each slurry composition

Slurry composition	gel point (min.)	bending strength (MPa)	maximum strain (%)	Yang's modulus (MPa)	electrical conductivity (S/cm)		$\Delta \nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$I_{1350}/I_{1580}$ (-)
A	17.7	1.20	8.73	0.137	3.11	0.89	24.2	0.27
B	27.7	1.47	12.3	0.120	2.93	0.86	23.9	0.24
C	14.6	0.937	2.80	0.335	2.90	0.87	26.3	0.30
D	42.6	1.02	7.59	0.134	2.13	0.75	23.1	0.21
E	5.50	0.739	7.27	0.102	2.84	0.82	24.2	0.24

## -2 高分子網目構造の焼成体特性への影響

次に、焼成体の導電性及び炭素含有量を Table4-3 に示す。導電率については組成 D がやや低い値をしめしたが、全体的に大きな違いは見られず、3S/cm 程度の値を示した。また、炭素含有量についても導電性と同様の傾向が見られた。組成 D の導電性、炭素含有量が低い原因としては、開始剤濃度が低いことにより未反応のモノマーが残存し、焼成過程において気化したのではないかと考えられる。

Fig. 4-3 及び Table4-3 にラマン分光測定及び解析の結果を示す。すべての試料において D-バンド及び G-バンドのピークが見られ、黒鉛構造が生成されていることが確認された。 $\Delta \nu_{1580}$  および  $I_{1350}/I_{1580}$  の値については試料間に有意な差は見られなかった。以上の結果よりメタクリルアミドをモノマーとして用いた場合、焼成時の炭素化、黒鉛化に対して架橋点密度及び重合度の影響は殆ど無いと考えられる。架橋点は N,N'-メチレンビスアクリルアミドのアミド結合により架橋されているが、この部分は主鎖の炭素-炭素結合の熱分解及び炭素化よりも低温で分解するため、黒鉛化への影響が小さいと考えられる。また、重合度が異なる場合、主鎖の運動性が変化し、炭素化の挙動が変化する事が考えられるが、ゲルキャスト成形体の場合には、高分子鎖は粒子の表面との相互作用によって拘束されており、重合度による変化が現れないと思われる。

以上の結果より、プロセスの精緻化、効率化を目的とし、スラリー中におけるモノマー、架橋剤、開始剤の量比を変えた場合でも、アルゴン雰囲気下焼成後の炭素の含有量、構造、及び導電性については、ほとんど変化しないことが明らかとなった。このことは、本手法の適応範囲が広く、複雑形状や大型形状への適応が可能であることを示している。

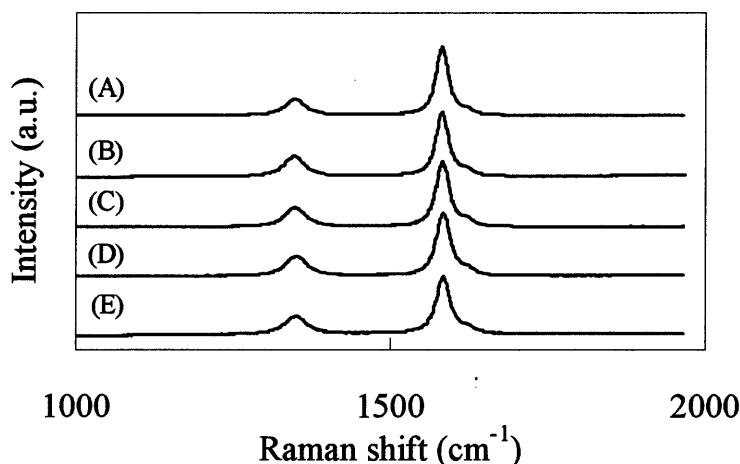


Fig.4-3 Raman spectrum of sintered body from each slurry composition

### -3 モノマー種の焼成体特性への影響

ANをモノマーとして用いた場合のMAの結果との比較を以下に示す。ラマン分光法による測定の結果を Fig. 4-4 に、炭素含有量、導電率及びラマン分光の結果から求めた  $\Delta \nu_{1580}$  と  $I_{1350}/I_{1580}$  の値について、メタクリルアミドを用いた場合との比較を Fig. 4-5 と Table 4-4 に示す。

アクリロニトリルを用いた場合でも D-バンド、G-バンドのピークが見られており、炭素化、黒鉛化が起きていることが確認できるが、導電性は大きく低下していた。炭素含有量はほぼ同じであり、導電パスの量的な差が原因では無いと考えることができる。しかしながら、成形体中の炭素原子量を元にしたポリマーから炭素への転化率を算出すると、メタクリルアミドの場合には 25.9%なのに対し、アクリロニトリルでは 74.1%であり、炭素としての残存率が高いことがわかる。炭素の構造については、 $I_{1350}/I_{1580}$  がほぼ同じであるのに対し、 $\Delta \nu_{1580}$  の値はアクリロニトリルの方が大きい値となった。このことから、炭素成分中の黒鉛平面の生成がメタクリルアミドの場合よりも低い事が予想される。アクリロニトリルは Fig. 4-6 に示すように熱処理過程において隣接するニトリル基が環化して剛直な主鎖の構造となり熱分解が起きにくく炭化しやすい事が知られている<sup>15)</sup>。しかしながら、このような黒鉛化を進めるためには、延伸や加圧が必要となる。成形体中の分子はこのような処理を受けていないため、黒鉛化が進み難かったものと予想される。

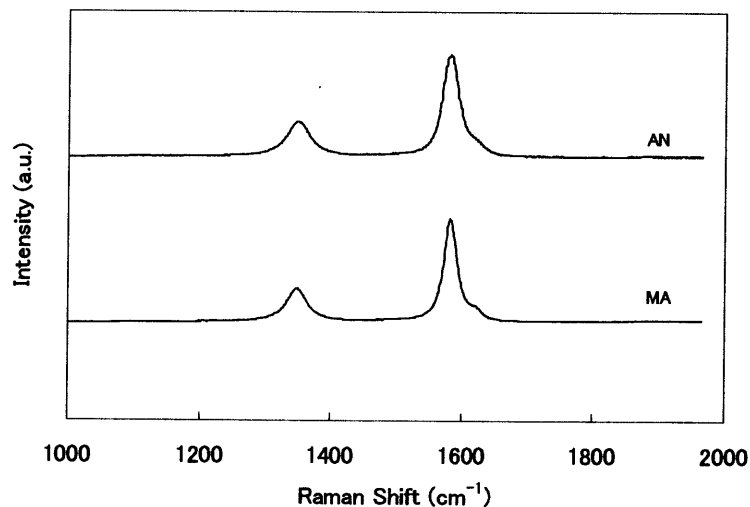


Fig.4-4 Raman spectrum of sintered body of acrylonitril system (AN) and methacrylamide system (MA).

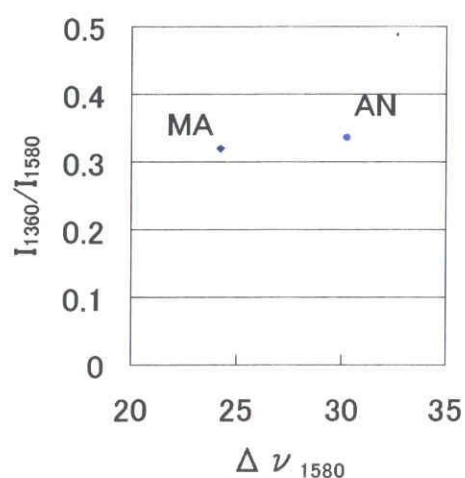


Fig.4-5 Comparison of carbon structure values from Raman analysis  
 AN: Acrylonitril system, MA:Mahtacrylamide system

Table 4-4 Electrical conductivity and carbon amount in sintered body

	Electrical conductivity (S/cm)	Carbon amount (mass%)	Carbonization rate (%)
MA	2.67	0.86	28.2
AN	0.50	0.85	74.1

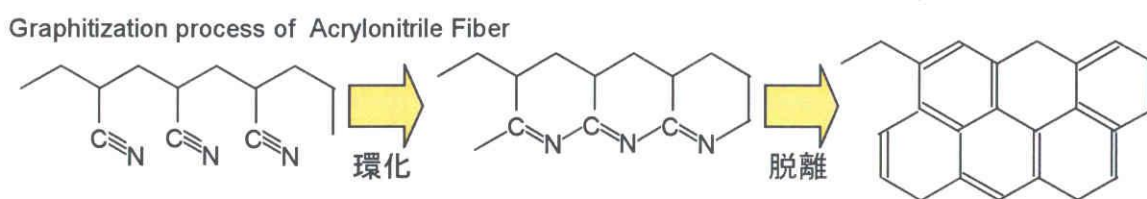


Fig.4-6 Schematic image of the graphitization from polyacrylonitril.



#### 4-4. 結論

高分子構造が生成される炭素成分の炭素化、黒鉛化と複合体の導電性に及ぼす影響について、開始剤添加量、モノマー／架橋剤比、モノマー種を変えることで検討を行った。

結果として、重合度と架橋点密度の高次構造を変化させた場合には、炭素化、黒鉛化の挙動、導電性共に変化は殆ど無かった。ゲル化時間、成形体強度は、有意に変化しており、ゲルの高次構造を変化させた場合でも、同様な導電性を持つ複合体の作製が可能であることが示された。高次構造による熱分解、炭素化挙動への影響よりも、アルミナ粒子が存在することによる炭素化、黒鉛化の促進効果が強いものと思われる。

モノマーを変更した場合には、黒鉛化度の低下に伴う導電性の低下が見られた。アクリロニトリルは炭素化しやすい反面黒鉛化が進行しにくいいため、導電率が向上しなかったと考えられる。

以上のように、モノマーによって決定される高分子の一次構造の影響が強く、高次構造はほとんど影響しないことが示された。このことは、特定のモノマーを用いて製造プロセスを設計するには、重合時間や成形体強度の調整のために開始剤添加量や架橋剤量を変化させても同等の導電性を持った複合体の作製が可能であることを示しており、本手法が炭素・セラミックス複合体の作成手法として、適応範囲が広いことが示された。

#### 参考文献

- 1) O. O. Omatete, M. A. Janney and R. A. Strehlow, Gelcasting - a new ceramic forming process, Am. Ceram. Soc., Bull., 70 (10) 1991 1641 - 1649
- 2) A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney and P. A. Menchhofer, Gelcasting of alumina, J. Am. Ceram. Soc., 74 (3) (1991) 612-618
- 3) M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Numm, R. J. Ogle and G. Westmoreland, Development of low-toxicity gelcasting systems, J. Am. Ceram Soc., 81 (3) (1998) 581 - 591
- 4) K. Niihara, B. Kim, T. Nakayama, T. Kusunose, T. Nomoto, A. Hikasa and T. Sekino, Fabrication of complex - shape alumina / nickel nanocomposites by gelcasting process, J. Euro. Ceram. Soc., 24 (2004) 3419 - 3425
- 5) F. S. Ortega, P. Sepulveda and V. C. Pandolfelli, Monomer systems for the gelcasting system, J. Euro. Ceram. Soc., 22 (2002) 1395 - 1401
- 6) X. Mao, S. Shimai and S. Wang, Gelcasting of alumina foams consolidated by epoxy

- resin, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 28(1) (2008) 217-222
- 7) X. Mao, S. Shimai, S. Wang, M. Dong and L. Jin, Rheological characterization of a gelcasting system based on epoxy resin, *Ceram. International*, 35 (1) (2009), 415-420
  - 8) L. Santacruz, M. Isabel and R. Moreno, Rheological characterization of synergistic mixtures of carrageenan and locust gum for aqueous gelcasting of alumina, *J. Am. Ceram Soc.*, 85 (10) (2002) 2432 - 2436
  - 9) A. J. Millan, M. I. Nieto, R. Moreno, C. Baudin, Thermogelling polysaccharides for aqueous gelcasting - part 3 : mechanical and microstructural characterization of green bodies, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 22 (2002) 2223-2230
  - 10) K. Jono, M. Fuji and M. Takahashi, Porous ceramics for Building materials Fabricated by in situ solidification method using natural polymers and west resoueces, *J. Ceram. Soc. Japan*, 112 (5) (2004) S138-S143
  - 11) R. L. Menchavez, K. Adachi, M. Fuji and M. Takahashi, Semi-Conductivity of gelcast alumina sintered under nitrogen atmosphere, *Adv. Mater. Research*, 11-12 (2006) 493-496
  - 12) R. L. Menchavez, M. Fuji and M. Takahashi, Electrically conductive dense and porous alumina with in-situ synthesized nanoscale carbon networks, *Adv. Mater.*, 20 (2008) 2345 - 2351
  - 13) H. Winter and F. Chanbon, Analysis of liner viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point, *J. Rheol.* 30 (2) (1986) 367 - 382
  - 14) A. B. Rodd, J. J. Cooper-White D. E. Dunstan and D. V. Boger, Polymer concentration dependence of the gel point for chemically modified biopolymer networks using small amplitude oscillatory rheometry, *Polymer*, 42 (8) (2001) 3923-3928
  - 15) M. Minus, S. Kumar, *JOM*, 57 (2005) 52

## 第5章 黒鉛化及び複合体の導電性に対する

### マトリクスの影響

#### 5-1 緒言

第3章及び第4章ではフィラーである炭素成分の黒鉛化と複合体の導電性に着目して研究を行なった。本章ではマトリクスの部分に着目した。

複合材料の特性はマトリクスとフィラーの組み合わせで設計される。本研究で用いている手法<sup>1)</sup>では、フィラーは成形体中の高分子から生成される炭素成分であり、黒鉛化など、構造的な変化はあるが、材質としては変化しない。そこで、特性を変化させるためにはマトリクスを変えることが考えられる。

この場合、特性だけでなく、製造プロセスも大きく変化する。ひとつはフィラーとマトリクス成分の混合過程であり、もうひとつは焼成過程である。本手法では、フィラーの混合を必要としないため、マトリクス原料粒子の分散のみを考えればよく、対応が容易である。問題となるのは、焼成過程である。第3章に示したように、アルミナマトリクス中では、焼成温度の上昇に伴って炭素成分の黒鉛化が進み、導電性が向上している。しかし、異なるマトリクスを用いた場合、同じ温度で焼成を行ったとしても、焼結挙動が異なるため、同様な黒鉛構造及び導電性が得られるとは限らない。

もう一点、マトリクスを変える目的として、焼成体の緻密化の問題が存在する。アルミナマトリクスの場合では、1700℃で焼成した試料の相対密度は80%程度であり、多くの空隙が残存している(第3章 Fig.3-2)。比較として、同じ成形体を酸化雰囲気下1550℃で焼成を行うと、95%程度の相対密度が得られる。焼成中の空隙は機械的、電気的な特性に対しては欠陥となるため、緻密化により特性の向上が図れると考えた。

そこで本章では、マトリクスとしてアルミナよりも焼結温度の低いシリカを用い、温度を変えて焼成を行い、密度や炭素の構造、導電性について測定を行った。得られた結果を、アルミナマトリクスの場合と比較することで、マトリクスが複合体の特性に及ぼす影響について検討を行った。

## 5-2 実験

### -1 スラリー組成と成形体の作製及び焼成

Table5-1 に使用したスラリーの組成を示す。セラミックス粉末として非晶質シリカ粉末（アドマテックス製：SO-C2）を用いた。ゲル化剤には、メタクリルアミド及びN,N-テトラメチルエチレンジアミンを用いた。分散剤はセルナーD305(中京油脂)を使用した。分散媒は蒸留水とし、粉体濃度が 50vol%となるよう調整した。以上の総重量を 1kg に対して、φ5mm のジルコニアボールを粉体重量と同量及び、φ25mm ジルコニアボールを 5 個とともに、1L のポリエチレンボトルに入れ、ボールミルにより 60rpm にて 24 時間混合してスラリーを得た。得られたスラリーを氷水浴中にて超音波を照射しながら減圧脱泡を 15 分間行った後、スラリー温度を室温に戻し成形体の作製に使用した。

スラリー100g に対し、開始剤として、過硫酸アンモニウム 10mass%水溶液を 104μL を添加し 3 分間攪拌した後、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンを 17μL 滴下し再度 3 分間攪拌を行った。反応開始されたスラリーをテフロン製の型に注型し、乾燥防止のためアクリル板で蓋をし、窒素雰囲気下にて 12 時間静置した。固化確認後、脱型を行ない、降温恒湿乾燥機（楠化成株式会社：E-TAC FX-206P）を用い、25℃において湿度を 95%から 60%まで、5%/day で湿度を低くしながら乾燥を行った。

焼成は雰囲気調製炉を用いて行った。焼成は 1300℃、1400℃、1500℃、1600℃、1700℃の各温度にて 2 時間行った。焼成雰囲気はアルゴンとし、炉内圧が 0.15MPa となるように調節した。

Table5-1 Slurry composition of Silica matrix

	mass%
Silica	68.8
Distilled water	24.8
monomer Methacrylamide	4.85
crosslinker N,N,N',N' - tetramethylethylenediamine	1.60

## -2 焼成体評価

焼成体密度は JIS R 1634 に準拠したアルキメデス法によって求めた。媒質には水を用い、含浸は減圧法にて行った。

炭素構造の解析にはラマン分光測定を用いた。測定は顕微ラマン分光装置 (JASCO 製 : NRS-3100) により、波長 532nm、照射出力 11mW のレーザーを励起に用いて、1000~2000  $\text{cm}^{-1}$  の波数帯を 1.86 $\text{cm}^{-1}$  間隔で露光時間 10s として行った。得られたスペクトルについて、炭素成分特有のピークである D-バンド (1350 $\text{cm}^{-1}$ ) 及び G-バンド (1580 $\text{cm}^{-1}$ ) についてピーク分離によるカーブフィッティングを行い、構造を推定した。

3mm×3mm×40mm のサイズに切り出した試料を四端子法による導電率測定に用いた。測定は電流/電圧発生器 (アドバンテスト製 : R6243) を用い、印加電流 0.1mA として行った。

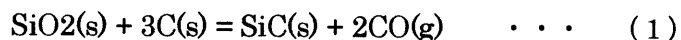
炭素含有量は TG-DTA を用い、昇温速度を 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とし、室温から 1400 $^{\circ}\text{C}$  までの範囲で測定を行った。

## 5-3 結果と考察

### -1 焼成体の特性評価

Fig.5-1 に焼成温度に対する密度の変化を示す。比較として、アルミナを用いた場合についても示した。

1300 $^{\circ}\text{C}$  では、シリカ、アルミナ双方とも 60% 程度の相対密度を示しており、焼結が進行していないことがわかる。シリカの試料では 1400 $^{\circ}\text{C}$ ~1500 $^{\circ}\text{C}$  で相対密度が増加し、1500 $^{\circ}\text{C}$  では 98% まで増加した。1700 $^{\circ}\text{C}$  では、若干密度が減少しているが、これは、Fig.5-2 に示すように、焼成体内部で発泡が起こり、気泡が生成したためと考えられる。シリカと炭素は 1500 $^{\circ}\text{C}$  以上の温度で以下の式の様に、炭化珪素 (SiC) を生成することが知られている<sup>2,3)</sup>。



この反応で生成する CO ガスにより気泡が生成し、密度が低下したと考えられる。

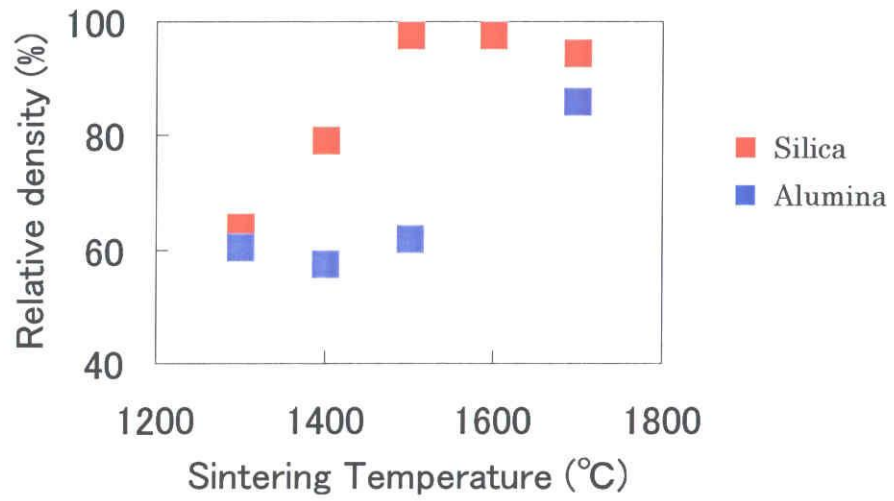


Fig.5-1 Density of silica-carbon and alumina-carbon composite as a function of sintering temperature.

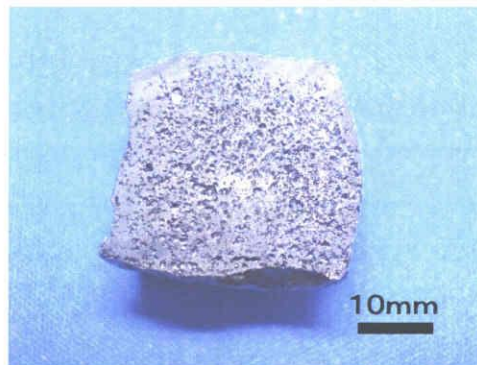


Fig.5-2 Cutting surface of silica matrix composite sintered at 1700 °C

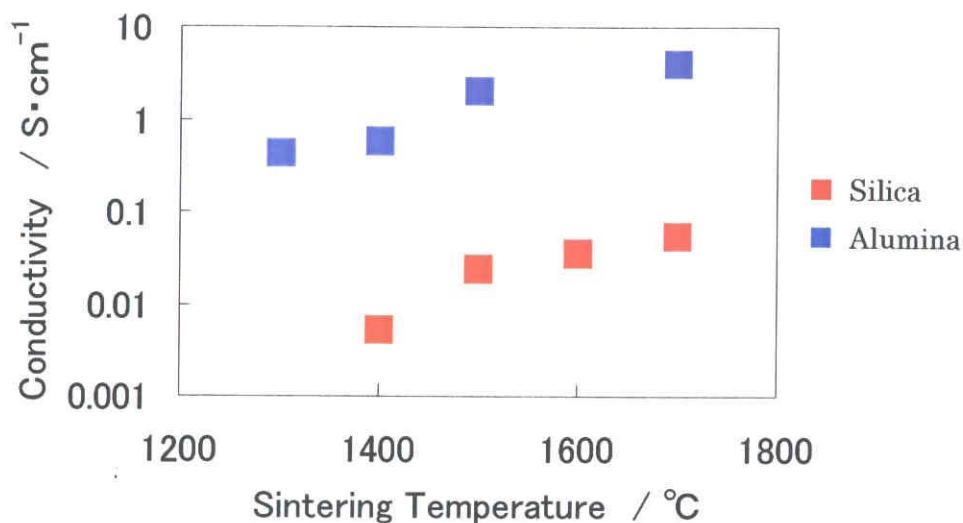


Fig.5-3 Comparison of electrical conductivity between silica and alumina matrix as a function of sintering temperature.

## ・2 黒鉛化に対するマトリクスの影響

次に、導電性の変化を Fig.5-3 示す。1300°Cの焼成体は、導電性が得られなかった。1400°C以上では、焼成温度の増加に従って導電性も上昇する傾向が見られたゾルゲル法で作製されたシリカと 5vol%のカーボンナノチューブ複合体の導電性について、0.04S/cm 程度の値が報告されており<sup>4)</sup>、これと比較すると、高い導電性が発現している。しかし、アルミナの場合と比較すると、得られた導電性は 1/100 程度であった。1700°C焼成体の TG-DTA では 600°C~660°Cの間で、0.75wt%の発熱を伴う重量減少が見られており、炭素成分の燃焼と考えられる。アルミナの場合の炭素含有量が 0.8wt%程度であったことから、炭素含有量による導電性の差では無いと考えられる。

ラマン分光法の測定結果を Fig.5-4 に示す。アルミナの場合と同様に、1350cm<sup>-1</sup>の D-band と 1580cm<sup>-1</sup>の G-band が確認されたが、焼成温度に伴う変化は異なる傾向が見られた。アルミナでは、焼成温度の上昇に伴って相対的に G-band がシャープなピークを示し、D-band は減少していたが、シリカでは、D-band が成長し、G-band はあまり変化せずブロードなピークを示した。Fig.5-5 に G-band の半値幅 ( $\Delta \nu_{1580}$ )と G-band と D-band の強度比 ( $I_{1350}/I_{1580}$ )をプロットしたものを示す。アルミナの場合には焼成温度の上昇に対して、双方の値が減少して黒鉛化が進行していることが明らかであるが、シリカではこのような黒鉛化度の上昇は見られなかった。1300°Cから 1400°Cでは  $\Delta \nu_{1580}$  は減少しているが  $I_{1350}/I_{1580}$  は増加しており、それ以上の温度では、 $\Delta \nu_{1580}$  の増加と、 $I_{1350}/I_{1580}$  の減少が見られる。しかし、全体的には、どちらの値もアルミナの 1300°Cの場合に近く、黒鉛化が殆ど進行していない事がわかる。

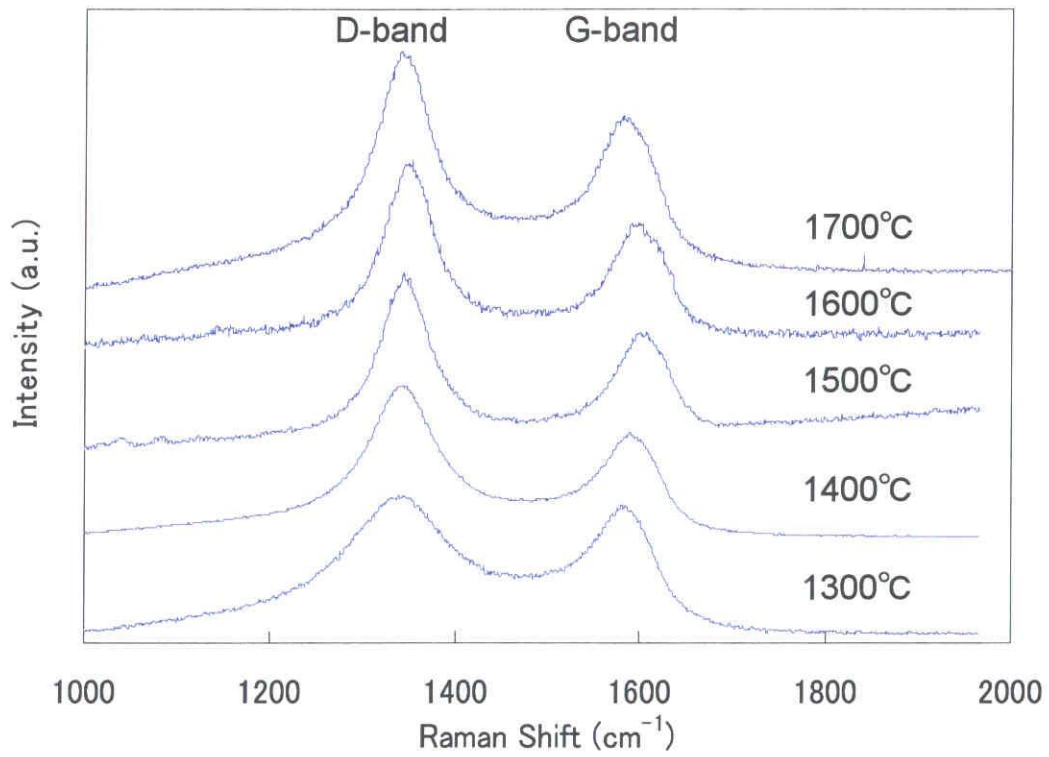


Fig.5-4 Raman spectrum of silica matrix composite at each sintering temperature.

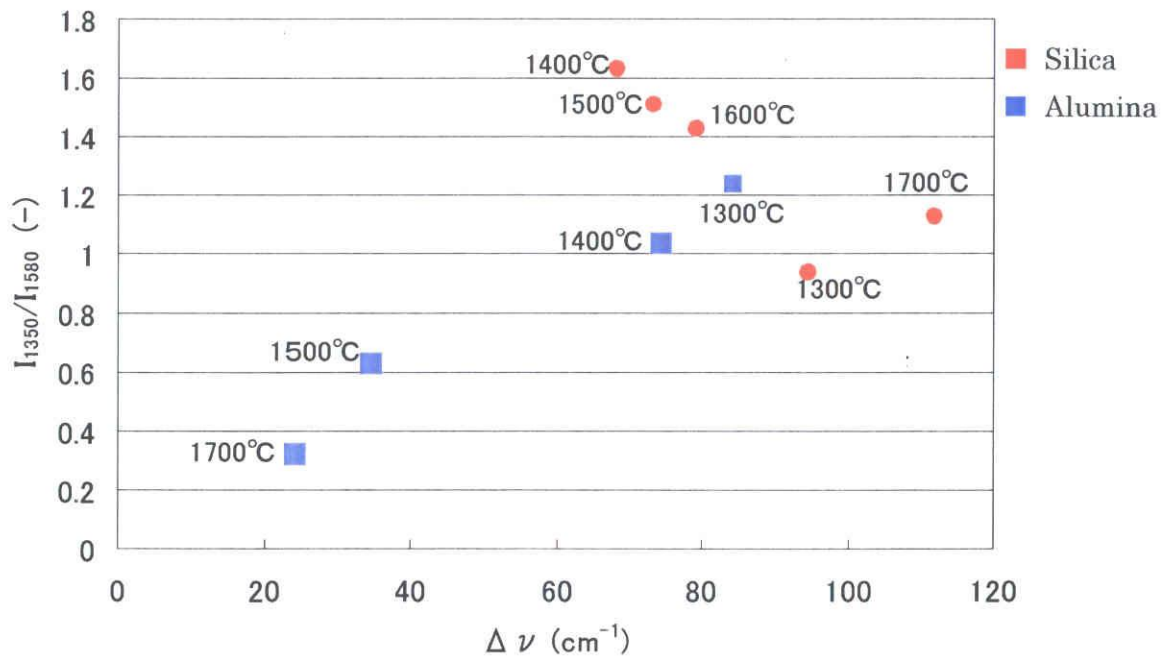


Fig.5-5 Correlation plot between the  $\Delta \nu_{1580}$  and  $I_{1350}/I_{1580}$  of silica and alumina matrix composite

$\Delta \nu_{1580}$ : Half band width of the peak at 1580cm<sup>-1</sup>

$I_{1350}/I_{1580}$ : Intensity ratio of peaks at 1350 cm<sup>-1</sup> and 1580cm<sup>-1</sup>



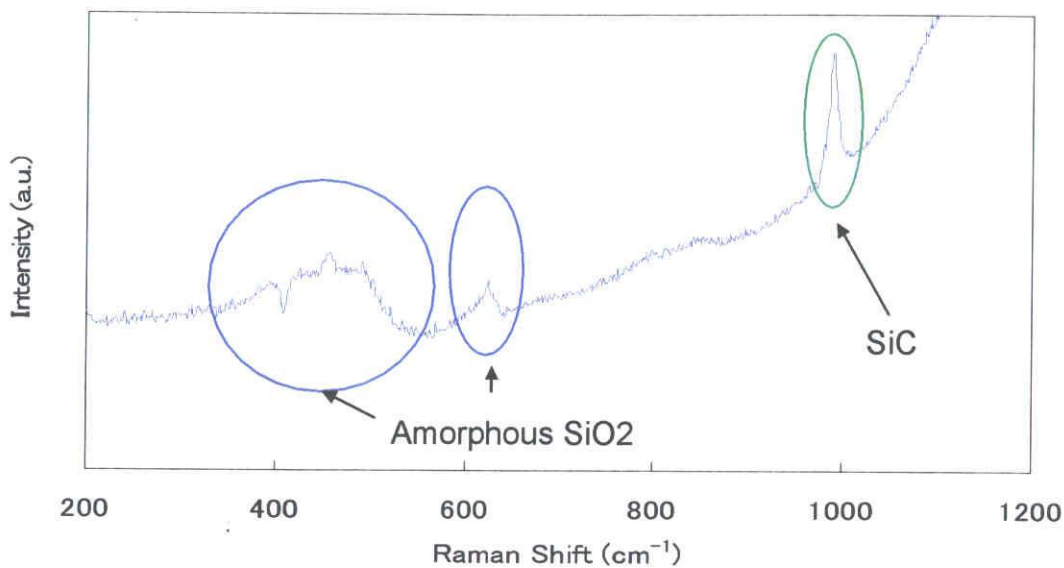


Fig.5-6 Raman spectrum of silica matrix composite at each sintering temperature.

焼成温度を上昇させた場合に、シリカマトリクスにおいて黒鉛化が進行しない理由の一つとして、SiCの生成反応による炭素の消費が考えられる。Fig.5-6に低波数側でのラマン分光法の測定結果を示す。アモルファスシリカのピークと共に、1000cm<sup>-1</sup>付近に、SiC由来のピークが見られており、SiCが生成していることが確認できる。SiC生成によって炭素が消費されることで、欠陥や構造の乱れが発生し、黒鉛度が向上していないと考えられる。

しかしながら、1300°Cでの焼成体について比較すると、黒鉛化度、密度とも大きな差が見られないにもかかわらず、アルミナでは導電性が発現しているのに対して、シリカでは導電性が得られなかった。このことから、SiCの生成以外に、高分子から生成される炭素成分に差が有ることが予想される。つまり、アルミナの粒子表面において、特異な炭素化が発現している可能性が示唆された。

## 5-6 結論

マトリクスをシリカとすることで、相対密度の高い、導電性複合体を得ることに成功した。しかし、その導電性はアルミナの場合と比べて低いものであった。焼成温度を上げても黒鉛化が進行していないことが確認されており、これが導電性が向上しない理由と考えられる。黒鉛化が進まない要因の一つは、SiCの生成による炭素成分の消費であると考えられるが、SiCの生成温度よりも低い1300°Cにおいてもアルミナの場合では発現した導電性がシリカでは発現しないという差が確認されており、マトリクスが焼成過程における黒鉛化だけでなく、より低温での炭素化過程にも強く影響し、最終的な焼成体の特性に強く関

与する事が示唆された。これらの結果より、種々のマトリクス材質へ本手法を用いて導電性付与することは可能であるが、より高い導電性を与えるための炭素成分の黒鉛化にはマトリクスの選択が不可欠である事が示された。

## 参考文献

- 1) R. L. Menchavez, M. Fuji and M. Takahashi, *Adv. Mater.*, 20, (2008) 2345
- 2) R. V. Krishnarao, J. Subrahmanyam, *Cremics International*, 22 (6), (1996) 489
- 3) H. Martin, R. Ecke, E. Muller, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 18 (12), (1998) 1737
- 4) C. Xiang, Y. Pan, X. Liu, X. Shi, X. Sun, J. Guo, *J. Nanosci. Nanotech.*, 6 (12), (2006) 3835

## 第6章 セラミックスマトリクス中における

### 高分子の炭素化挙動について

#### 6-1. 緒言

第5章の結果が示すように、1300℃で焼成されたアルミナ又はシリカをマトリクスとして用いた焼成体で、焼成体密度、黒鉛化度、炭素含有量が殆ど同じであるにも関わらず、アルミナでは導電性が発現し、シリカでは発現しなかった。この結果より、黒鉛化過程以前の炭素化過程において、マトリクスが異なる場合に、構造の異なる炭素が生成しているのではないかと考えた。

一般的に、低温で高い黒鉛化度を持つ炭素を作製する手法として、高圧を印加することで黒鉛化を促進する高圧黒鉛化<sup>1,3)</sup>や金属、金属化合物の添加による触媒黒鉛化<sup>1,4)</sup>などが知られている。これらはどちらも、1500℃程度の温度域で黒鉛化を進めるが、上述のような1300℃以下の温度域ではそういった効果の報告はなされていない。

そこで、アルミナマトリクスが炭素化過程に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、高分子だけの場合と成形体について、加熱時の試料から生成するガス成分及び官能基の脱離について測定を行い、得られる炭素成分の構造について検討を行った。

#### 6-2. 実験

##### 6-2-1 試料作製

試料作製に用いたスラリー及びモノマー水溶液の組成をTable 6-1に示す。スラリーには、セラミックス粉末として、平均粒径  $0.5\mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (昭和電工製:AL160-SG4)を使用した。ゲル化剤として、メタクリルアミド及びN,N-テトラメチルエチレンジアミンを用いた。分散剤はセルナーD305(中京油脂)を使用した。分散媒は蒸留水とし、粉体濃度が50vol%となるよう調整した。以上の総重量を1kgに対して、 $\phi 5\text{mm}$ のジルコニアボールを粉体重量と同量及び、 $\phi 25\text{mm}$ ジルコニアボールを5個とともに、1Lのポリエチレンボトルを使用し、ボールミルにより60rpmにて24時間混合してスラリーを得た。

モノマー水溶液は、上記のスラリーから粉体の重量を差し引いた組成とした。モノマー、架橋剤、分散剤をすべて蒸留水に投入し、マグネチックスターラーにて一時間攪拌を行い、均一な水溶液を得た。

得られたスラリーを氷水浴中にて超音波を照射しながら減圧脱泡を15分間行った後、ス

Table 6-1 composition of slurry and monomer solution

	mass%	
	slurry	Monomer solution
Alumina	80.1	-
Distilled water	15.1	15.1
Dispersant Serna D-305 (Tyukyoyushi, Japan)	0.7	0.7
monomer Methacrylamide	3.2	3.2
crosslinker N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine	1.1	1.1

ラリー温度を室温に戻し成形体の作製に使用した。スラリー100g に対し、開始剤として、過硫酸アンモニウム 10mass%水溶液を 104 $\mu$ L を添加し 3 分間攪拌した後、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンを 17 $\mu$ L 滴下し再度 3 分間攪拌を行った。反応開始されたスラリーをテフロン製の型に注型し、乾燥防止のためアクリル板で蓋をし、窒素雰囲気下にて 12 時間静置し成形体を得た。

モノマー水溶液には、溶液 20g に対して開始剤水溶液を 104 $\mu$ L を添加し 3 分間攪拌した後、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンを 17 $\mu$ L 滴下し再度 3 分間攪拌を行った。そのまま 12 時間静置して、ゲルを得た。

成形体、ゲルともに、固化確認後、脱型を行ない、降温恒湿乾燥機（楠化成株式会社：E-TAC FX-206P）を用い、25 $^{\circ}$ Cにおいて湿度を 95%から 60%まで、5%/day で湿度を低くしながら乾燥を行った。

## -2 高分子の熱分解挙動の測定

成形体中及び乾燥したゲルの高分子の熱分解挙動を熱重量減少と発生ガスの質量分析により測定を行った。示差熱天秤（TG-DTA, リガク：ThermoPlus8210）と四重極型質量分析計（MS, ANELVA：M-QA200ST）を用いた。TG-DTA 炉内に試料を設置し、真空ポンプにより減圧を行い、120 $^{\circ}$ Cで 1 時間、試料の乾燥を行った、その後、炉内にヘリウムガスを流入し、MS の値が安定するまで放置し、測定を開始した。昇温は 10 $^{\circ}$ C/min で行い、炉内へのガス流入量を 300ml/min、MS への流入量を 100ml/min とした。質量の測定レンジは 2~75 とした。

### 6-3 成形体内炭素成分の残存官能基の測定

成形体中及びゲルに含まれる官能基をフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, 日本分光 : FT/IR-6200) を用いて測定した。試料は乾燥させた成形体、ゲル及び、これらを 300℃と 600℃で熱処理したものを用いた。試料の熱処理は赤外加熱式の管状炉を用いて行った。炉内にて減圧下、120℃で一時間乾燥を行った後、アルゴン雰囲気気置換し、所定の温度へ 10℃/min の速度で昇温し、5 分間保持し、放冷した。得られた試料を乳鉢にて粉碎し、KBr 粉末に対して 5mass% 加え、測定試料とした。バックグラウンドは KBr 粉末とし、拡散反射法によって測定した。水分の吸着を抑えるため、試料はサンプルパンにセットし 130℃の熱乾燥機にて乾燥させ、冷却せずに拡散反射ユニット内に装填し、 $2 \times 10^{-2}$  Pa まで減圧した。分解能は  $1\text{cm}^{-1}$  とし、積算回数は 256 回で行った。

また、同様の熱処理を行った資料について、ラマン分光測定による測定を行った。測定は顕微ラマン分光装置 (JASCO 製 : NRS-3100) により、波長 532nm、照射出力 11mW のレーザーを励起に用いて、1000~2000  $\text{cm}^{-1}$  の波数帯を  $1.86\text{cm}^{-1}$  間隔で露光時間 10s として行った。得られたスペクトルについて、炭素成分特有のピークである D-バンド ( $1350\text{cm}^{-1}$ ) 及び G-バンド ( $1580\text{cm}^{-1}$ ) についてピーク分離によるカーブフィッティングを行い、構造を推定した。

## 6-3. 結果と考察

### 6-3-1 セラミックスマトリクスの有無による熱分解挙動の変化

Fig. 6-1 に TG-DTA、Fig. 6-2 に MS、6-3 に FT-IR の測定結果を示す。質量分析の結果は、メタクリル酸アミドの MASS スペクトルを参考に、基準スペクトルと思われる質量数のみを示した。Table 6-2 に MS における各質量数の帰属、Table 6-3 に FT-IR における各ピークの帰属を示した。

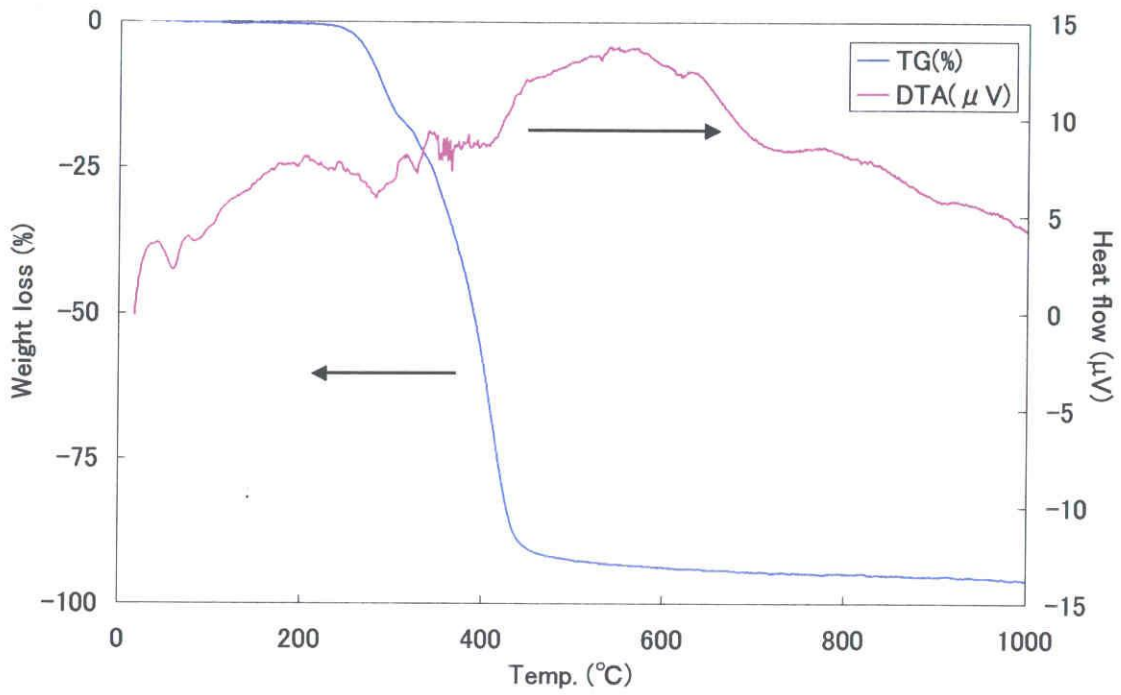
ゲルの分解挙動は、まず、TG-DTA では、260℃~290℃と、310℃~440℃の 2 段階の大きな重量減少を示し、その後測定終了まで緩やかな減少が続いた。1 段階目で 17%、2 段階目で 75% の重量減少を示し、最終的には 5% が炭素として残存した。MS では 1 段階目の重量減少時に質量数 15、16 のピークが現れている。300℃熱処理後の IR の結果では第一アミド基及びメチル基を示すピークが相対的に弱くなり、架橋点のアミド基の C-H の伸縮を示すピークが消えていることから、側鎖のメチル基の脱離及びアミド結合の分解によるアンモニアの脱離が起き、特に、架橋点の分解が進んでいると予想できる。次に、2 段階目の重量減少では、すべての質量数のピークが現れており、ポリマー全体が熱分解を受けていることがわかる。IR 測定の結果でも、600℃熱処理後はすべてのピークが見られなくなっており、

この温度域で、熱分解が完了していることを示している。600℃以上での緩やかな重量減少は、MASS スペクトルでは、700℃付近で 28 及び 44 のピークが、700~900℃付近で 39、41、56 のブロードなピークが見られており。炭素中に残存していた酸素による炭素の燃焼及び、残存した主鎖骨格うち、分子量の低い物が炭化水素として気化していると考えられる。

対して、成形体の TG-DTA における重量減少の傾向はゲルの場合とほぼ同じで、二段階の大きな減少し、それ以降の緩やかな減少を示した。1 段階目、0.56%、2 段階目 2.58% の重量減少を示し、1000℃では、3.7%となった。乾燥した成形体に含まれる高分子（分散剤中の高分子も含む）は、4.6%であることから、高分子のうち、19.6%が炭素として残存した。このことから、アルミナの存在により、炭素が残存しやすくなっている事が確認できる。

一段階目の熱重量減少時に見られる MS のピークはゲルの場合と同じ 15、16 であるが、ピークの形状がシャープになっている。300℃熱処理後の IR では、アミド基のピークがやや小さくなっているが、メチル基のピークは残存していた。二段階目の重量減少時では、ゲルと同じく各質量数のピークが現れているが、15、16、44 のピークが他のピークと比較して小さくなっている。600℃熱処理後の IR では、架橋点の第二アミドを示すピークとメチル基のピークが消失しているが、第一アミド基を示すピークが残存している。主鎖骨格と側鎖にアミド機が残存している事が確認できる。600℃以上での緩やかな重量減少は、質量数 28 のガスの生成によるものと考えられる。他の質量数のピークが表れていないことから、炭化水素の気化によるものではなく、残存炭素からの分子の脱離と思われる。600℃熱処理後もアミド機が残存していたことから、炭素成分中に残存した窒素原子が窒素ガスとして脱離したものと予想される。

a) gel polymer



b) gelcasted green body

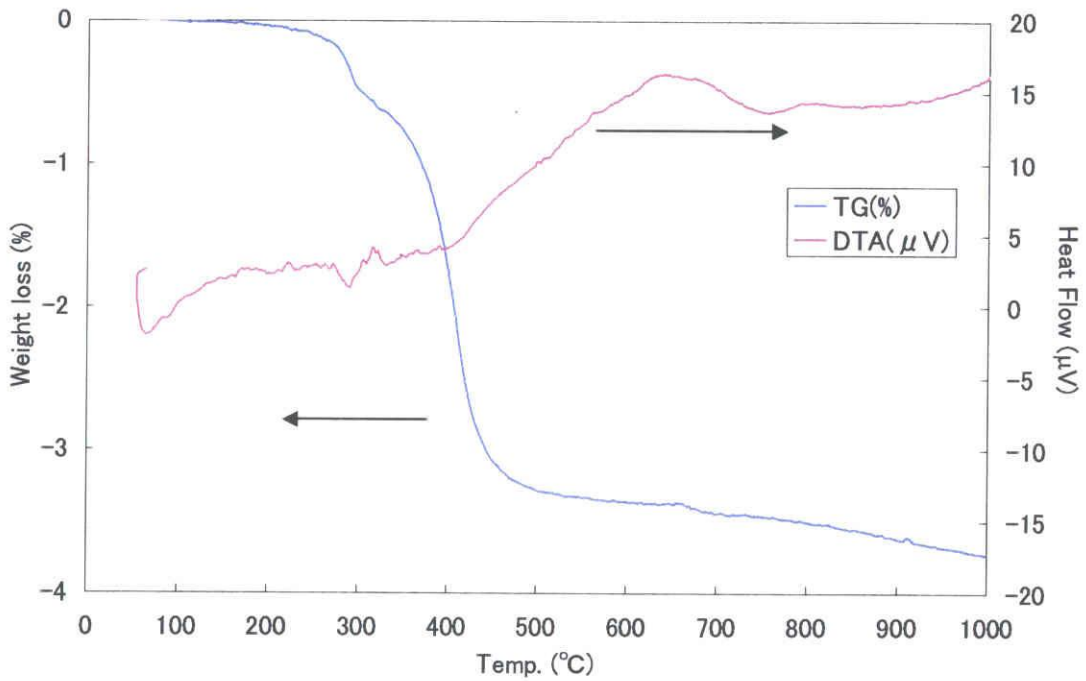
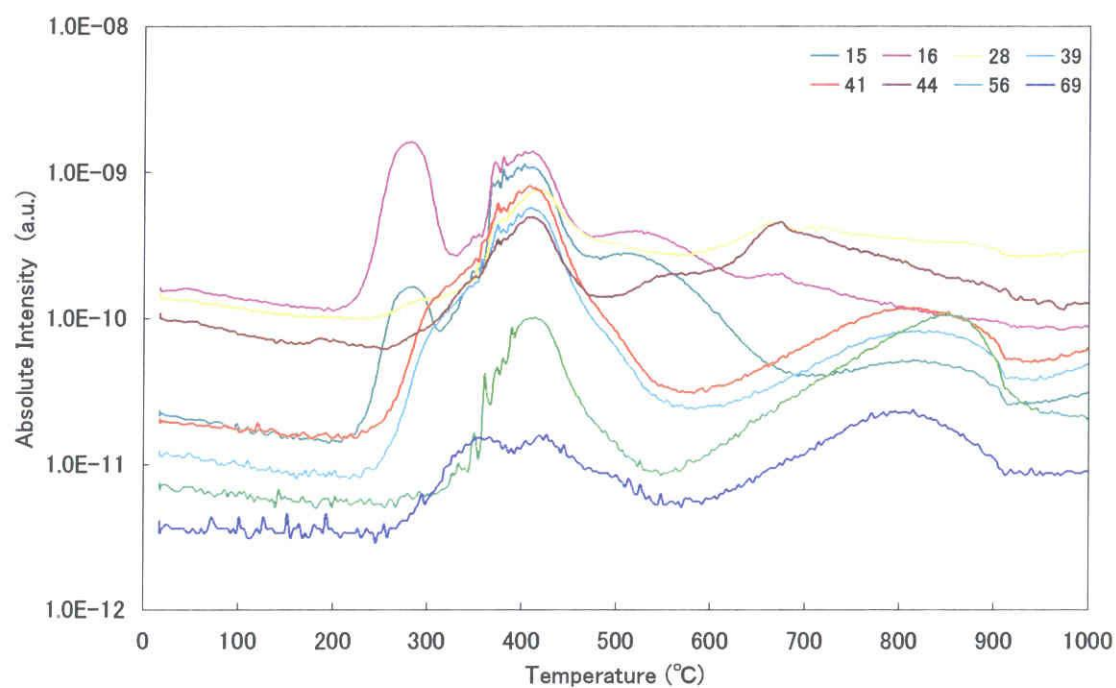


Fig. 6-1 TG-DTA analysis of gel polymer and gelcasted green body under He atmosphere. a) gel polymer, b) gelcasted green body

a) gel polymer



b) gelcasted green body

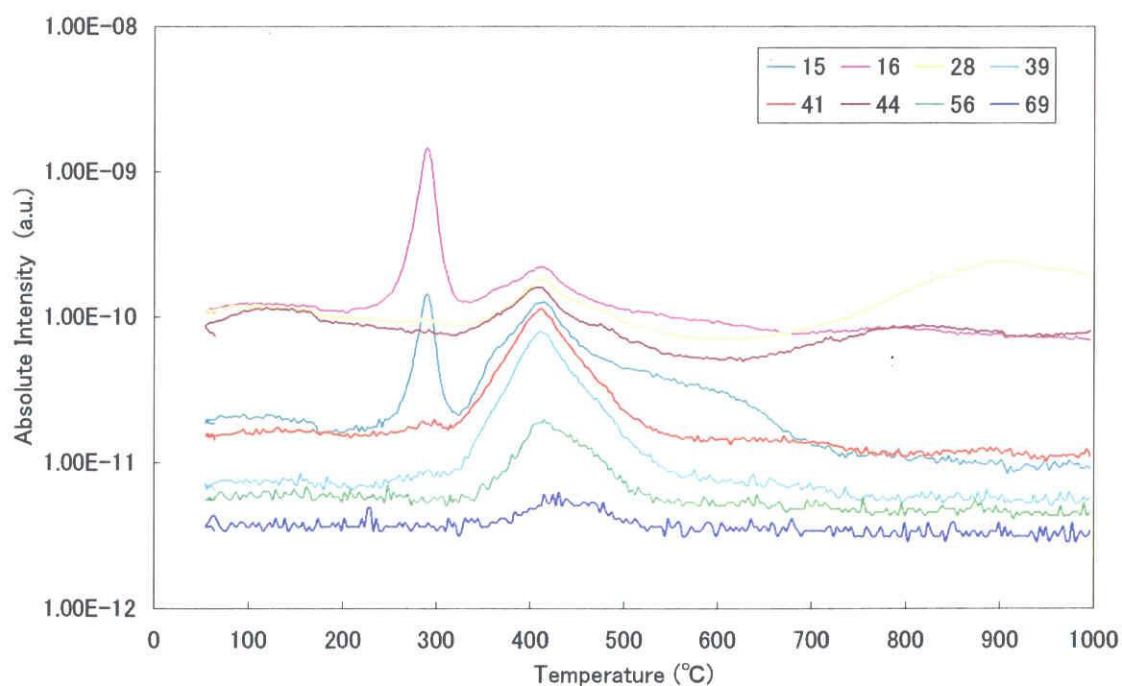


Fig. 6-2 Mass spectrometry of thermal decomposition gas under He atmosphere from (a) gel polymer, (b) gelcasted green body.



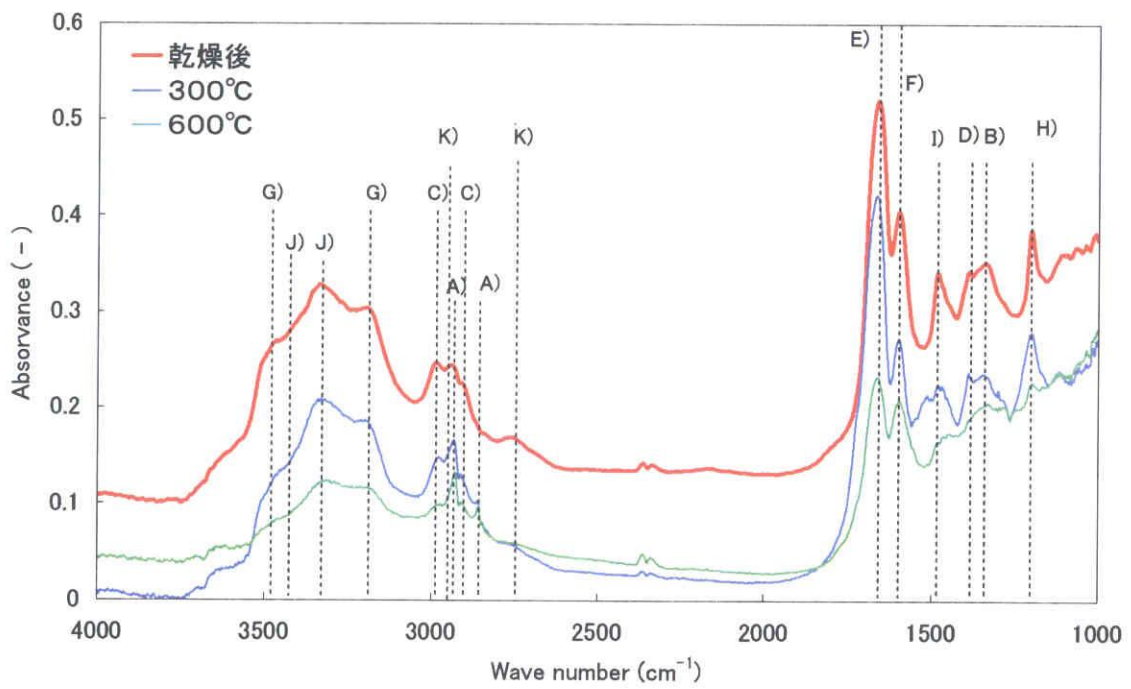
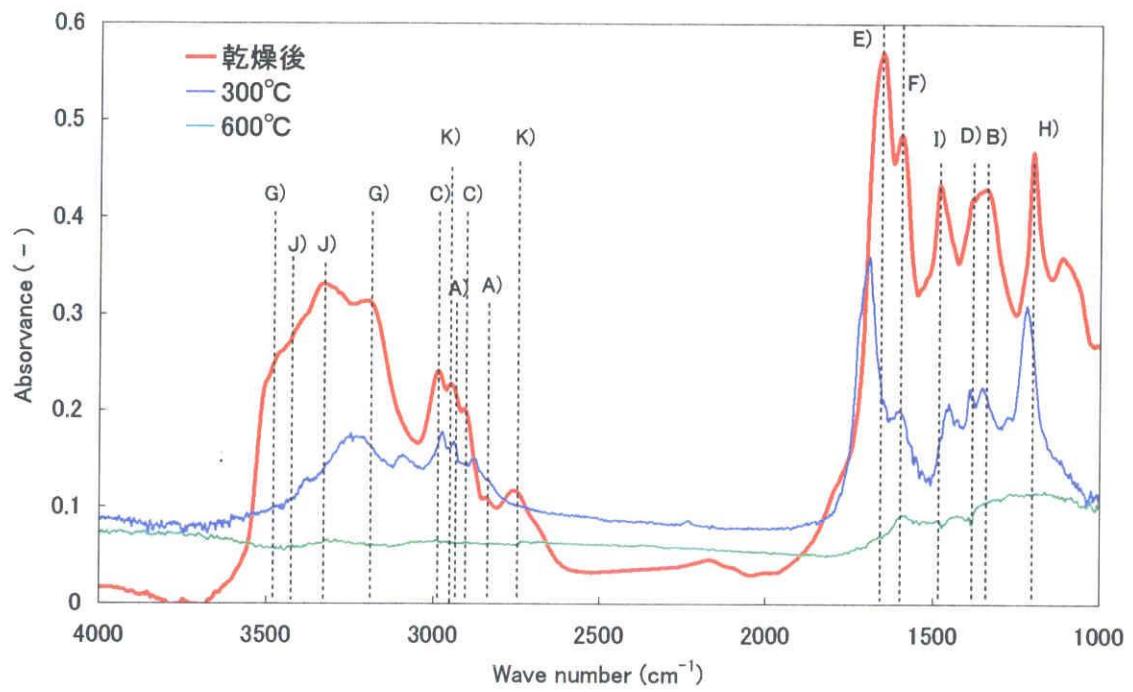


Fig. 6-3 FT-IR spectrometry of dried and heat treated sample of (a) gel polymer, (b) gelcasted green body.

Table 6-2 Mass number assignment of thermal decomposition gas from metacrylamide gel and gelcasted green body

質量数	フラグメント	
15	$\text{CH}_3^+$	メタクリルアミド: 側鎖
	$\text{NH}^+$	架橋点: アミド基
16	$\text{NH}_2^+$	メタクリルアミド: アミド基
28	$\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2^+$	メタクリルアミド: 主鎖骨格
	$\text{CO}^+$	メタクリルアミド: アミド基、炭化水素燃焼
39	$\text{C}_3\text{H}_3^+$	メタクリルアミド: 主鎖骨格
41	$\text{C}_3\text{H}_4^+$	メタクリルアミド: 主鎖骨格
44	$\text{CO}^+\text{-NH}_2$	メタクリルアミド: アミド基
	$\text{CO}_2^+$	炭化水素燃焼
56	$\text{CH}_2\text{-CH-C}\cdot\text{O}^+$	メタクリルアミド: 主鎖骨格
	$\text{C}_4\text{H}_8^+$	炭化水素
69	$\text{C}_3\text{H}_5\text{-C}\cdot\text{-O}^+$	メタクリルアミド: 主鎖骨格

Table 6-3 Peak assignments of FT-IR for methacrylamide and N,N"-methylenebis-acrylamide gel polymer

主鎖	$\text{CH}^2$	2935-2953	CH伸縮	A)	
		2860			
		1350	CH変角	B)	
メチル基	$\text{CH}_3$	2995	CH伸縮	C)	
		2879			
		1390	CH変角	D)	
アミド基	第一	CONH	1670	CO伸縮	E)
		CONH <sub>2</sub>	1600	NH変角	F)
	3400-3500		NH伸縮	G)	
	3100-3350				
	第二	CONHR	1210	CN伸縮	H)
			1485	NH変角	I)
			3440-3460	NH伸縮	J)
		3270-3320			
		NH-CH-NH	2960	CH伸縮	K)
2770					

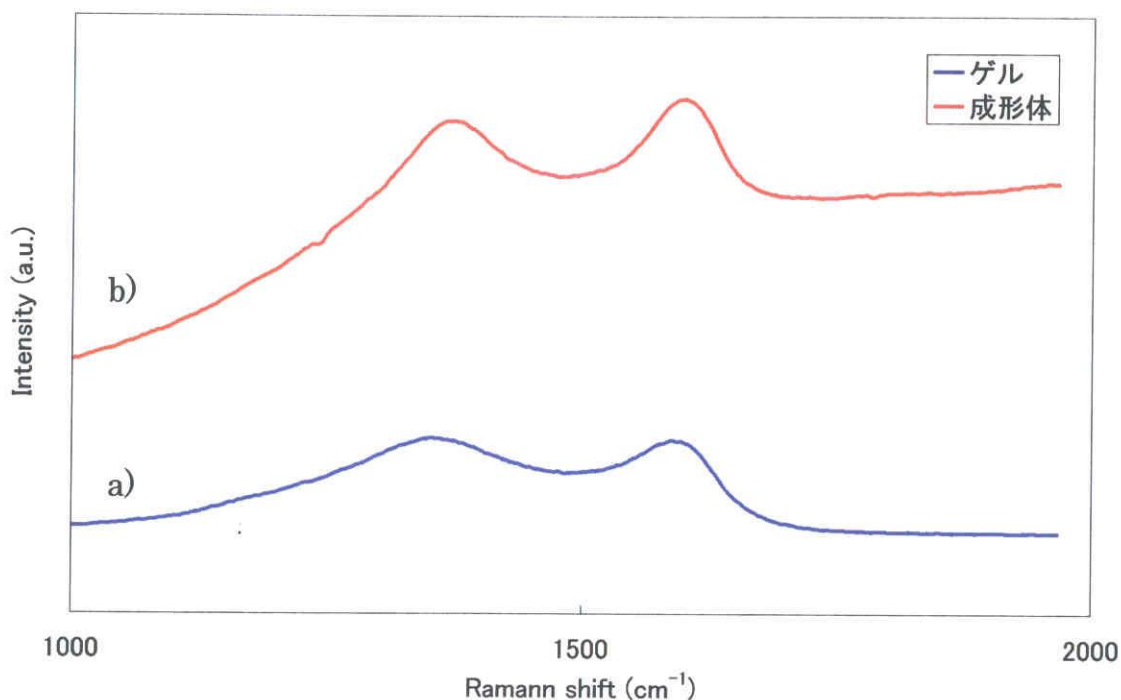


Fig. 6-4 Raman spectrometry of dried and heat treated sample of (a) gel polymer, (b) gelcasted green body.

次に、ラマン分光法による測定結果を示す。ゲル、成形体とも、300℃では炭素起因の D-band、G-band は観測されなかった。Fig. 6-8 に 600℃で熱処理した試料の測定結果を示す。どちらの試料でも、炭素起因のピークが確認された。G-band の半値幅及び D-band と G-band の強度比についても、ほぼ同じ値を示しており、アモルファスなカーボンと考えられる。

## -2 セラミックスマトリクス中における黒鉛化促進の要因

これらの結果から、焼成過程における高分子の炭素化、黒鉛化にアルミナマトリクスが与える影響について考察を行った。

ゲルのみの場合には、600℃までに官能基の脱離と主鎖骨格の熱分解が起きている。対して、アルミナ粒子が存在する場合には、架橋点の分解は進むが、メチル基、アミド基の脱離が抑えられており、官能基が残存した炭素が生成していた。アミド機が残存することで、炭素構造の中に窒素原子が取り込まれ、1000℃までの間に、この窒素原子が脱離によるガスの生成が見られた。

黒鉛化の過程において、官能基の脱離や欠陥の移動によって、面構造の生成が起りやすくなり、黒鉛化が進行しやすくなると考えられている。本研究における炭素成分の低温

での黒鉛化も窒素原子の残存及び脱離による易黒鉛化炭素の生成が原因であると考えられる。

黒鉛化しやすい炭素成分は易黒鉛化炭素<sup>7,8)</sup>と呼ばれるが、このような炭素は、黒鉛の結晶が生成する際に、結晶の方向が揃っており、黒鉛平面が成長しやすい構造を持つ。逆に、黒鉛化し難い炭素は難黒鉛化炭素<sup>9,10)</sup>と呼ばれる。両者は主に、原料となる有機物の種類によって区分けされる。易黒鉛化炭素の原料としては、コークスやポリ塩化ビニルなどの結晶格子の相互配列が整ったものが原料として知られている。

本実験ではアルミナ粒子の有無の違いで、炭素化挙動が異なっている。このような現象の原因として、アルミナ粒子表面と高分子の相互作用が考えられる。粒子表面に存在するヒドロキシル基などの官能基と高分子のアミド基が水素結合を起こすことで、高分子の結晶格子の配列が整い、易黒鉛化炭素の生成に寄与したのではないかと考える。また、アミド基の熱分解温度の上昇が水素結合サイトの増加によって起こることが報告されており<sup>9)</sup>、粒子表面との水素結合より、主鎖が炭素化する温度（600℃以上）までアミド基が残存し、炭素構造中への窒素原子の取り込み及び脱離が起きることで、黒鉛平面の生成が促進されたことも考えられる。

第4章で示したアクリロニトリルを用いた場合に、 $\Delta\psi$ の値が低くなったのは、水素結合を起こすアミド基を待たないため、アルミナ粒子との相互作用が無かったためと思われる。また、第5章で示したように、シリカでは炭素成分の黒鉛化が進行していないのは、アルミナとシリカでは表面の官能基、電荷が異なっており、アミド基との相互作用力の大きさが異なる事が要因と考えられる。

#### 6-4. 結論

以上の結果より、ゲルキャスト成形体を不活性雰囲気下で焼成した場合に起こる黒鉛化の促進の要因について知見を得た。セラミックマトリクスが存在することで、高分子の熱分解においてアミド基等の官能基の残存を促し、これによって炭素成分が易黒鉛化炭素として生成し、低温で黒鉛化が起きている要因と考えられる。マトリクスの種類が異なる場合に黒鉛化が起きていないことなどから、粒子表面と高分子の相互作用によるアミド基の熱分解の抑制が重要と思われる。

## 参考文献

- 1) 炭素材料学会編：“新・炭素材料入門”，リアライズ社，(1996)
- 2) T. Noda, K. Kamiya, M. Inagaki, Bull. Chem. Soc., 41, (1968) 485
- 3) M. Inagaki, A. Oberlin, S. de Fonton, High temp. - High Press., 9, (1977) 453
- 4) A. Otani, Tanso, 102, (1980) 124
- 5) 炭素材料学会編：“最新の炭素材料実験技術(分析・解析編)”リアライズ社，(2003)
- 6) 独立行政法人産業技術総合研究所，有機化合物スペクトルデータベース SDBS,  
<http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced  
Industrial Science and Technology, 2010, 12, 25)
- 7) A. Oberlin, G. Terriere, J. L. Boulmier, Tanso, 80, (1975) 29
- 8) R. E. Franklin, Proc. Roy. Soc., A209, (1951) 196
- 9) K. Clou, J. F. Janssens, N. Blaton, A. T. H. Lenstra, H. O. Desseyne,  
Thermochimica Acta, 398, (2003) 47



## 第7章 結言

本論文では、ゲルキャストリング法により作製された成形体をアルゴン雰囲気下で焼成し、成形体中に存在する高分子を前駆体として炭素を生成させる新しい炭素・セラミックス複合導電材料の作製プロセスを用い、この手法で得られる複合材料の特徴である低炭素量での導電性の発現と、炭素成分が黒鉛構造を持つ点に着目し、主に、成形体中高分子の炭素化及び黒鉛化について研究を行った。以下の章より構成される。

### 第1章

既往の複合材料およびそれらの材料設計、製造プロセスについて要約し、本研究における炭素・セラミックス複合材料の作製プロセス及び材料評価の指針を得た。機能性付与を目的としたセラミックスマトリクス複合体では複合則やパーコレーション理論に基づいて、材料設計がなされている。機能性の発現に効果的なパーコレーション構造を得るためには、ナノサイズのフィラーが有利であり、近年盛んに研究されているが、ナノ粒子の分散は非常に困難であるため、複雑な工程が必要となっている。そこで本研究では簡便な炭素・セラミックス複合導電性ラミックスの手法としてゲルキャストリング成形体を不活性雰囲気下で焼成する新たな手法について研究を行うことを述べた。

### 第2章

複合体の前駆体となるゲルキャストリング成形体の作製プロセスの中で経験的、定性的に評価されてきた重合開始剤投入時の攪拌条件について定性的な評価法の適応を試みた。無次元数で有る動力数及び攪拌レイノルズ数により攪拌時の流動状態を評価し、攪拌が不十分な状態ではゲル化が進行しない部分が発生することを可視化して示すことに成功した。また、ゲル化が進行しなかった部分は、アルゴン雰囲気下での焼成後、ゲル化が十分に進行した部分と比べ導電性が劣ることを示し、本手法のゲルキャストリング成形過程における攪拌条件の重要性を示した。

### 第3章

焼成過程における炭素成分の黒鉛化の進行に着目し、焼成温度と黒鉛化度、導電性の相関性について検討を行った。焼成温度を変え試料を作製し、ラマン分光法による炭素構造の解析の結果と複合体の導電性を比較することで、焼成過程における黒鉛化の進行と複合体の導電性の関係について明らかとした。1300℃以下の焼成温度では黒鉛平面の生成が、1400℃以上では平面の成長、合一による結晶境界、欠陥の減少による急激な黒鉛化の進行が確認された。この二つの黒鉛化の挙動により、導電性が向上することが確認され、炭素成分の黒鉛化が複合体の導電性発現に重要な役割を果たしていることを示した。

## 第4章

ゲルキャストリング法では目的とする材料の形状、サイズに合わせて重合速度や架橋点密度、モノマー種が選択され使用される。そこで、これらの高分子の構造が炭素化、黒鉛化に及ぼす影響について検討を行った。開始剤濃度、架橋剤添加量によって二次以上の高次構造を変化させた場合には、得られる複合体の特性に大きな変化はなかった。高分子の一次構造の変化として、モノマー種を炭素繊維の合成に用いられるアクリロニトリルとした場合、炭素平面の生成がメタクリルアミドよりも低く、導電性も低い値を示した。これらの結果から、炭素成分の黒鉛化に対して一次構造の影響は強いものの、高次構造は殆ど影響しないことが明らかとなった。これにより、形状やサイズに対する本手法の適応性の高さが示唆された。

## 第5章

複合体の特性及び作製プロセスを決める要因となるマトリクスが黒鉛化に及ぼす影響を明らかとするために、マトリクスにシリカを用いアルミナの場合と比較した。シリカマトリクスの場合でも導電性の付与は成功し、アルミナよりも相対密度の高い複合体が得られたが、その導電性は低い値を示した。焼成温度が上昇しても炭素成分の黒鉛化が進行していないことが原因であると考えられる。この結果より、マトリクスを変化させた場合に、黒鉛化よりも低温の炭素化の過程に変化が現れる可能性が示唆された。

## 第6章

第5章の結果を受け、アルミナマトリクス中における炭素化挙動を高分子ゲルのみの場合と比較した。熱分解、炭素化による重量減少、発生する分解ガスの成分、官能基の脱離について測定を行い、アルミナが存在する場合には、熱分解が抑制され、アミド基やメチル基の残存した炭素が生成されていることが明らかとなった。このような炭素中の官能基がより高温で脱離する際に、黒鉛平面の生成、成長を促進し、通常よりも低温で黒鉛化が進んでいることが予想され、炭素・アルミナ複合材料が高い導電性を示す要因となっていると考えられる。

以上、本論文ではゲルキャストリング成形体をアルゴン雰囲気下で焼成する新たな炭素・セラミックス複合体の作成手法、特に、成形体中高分子の炭素化、黒鉛化に関する研究を行った。プロセスの精緻化と共に、複合体の特性に影響する各種の要因を明らかにしたことで、材料特性の向上と、手法の適応範囲の拡大に対して有用な知見が得られた。本論文で得られた成果は、複合セラミックス製造の新たな手法の発展に寄与するものであると考える。



## 研究業績一覧

### 学術論文

- 1) “Effect of mixing condition of additives on the solidification of green body by gelcasting method”, 加藤文明, 白井 孝, 渡辺秀夫, 藤 正督, 高橋 実, 山田 悠介, 岩田修一, 加藤禎人, 森 秀樹, Journal of the Ceramic Society of Japan (2009), 117(Sept.), 987-991.
- 2) “Graphitization behavior of polymer in the gelcasted alumina by sintering” 加藤文明, 白井 孝, 藤 正督, 高橋 実, Journal of the Ceramic Society of Japan (2009), 117(Sept.), 992-995.
- 3) “Electrically conductive property of dense alumina/nano-carbon network composite fabricated by combination of gelcasting and argon sintering.” 加藤文明, 白井 孝, 渡辺秀夫, 藤 正督, 高橋 実, Transactions of the Materials Research Society of Japan (2009), 34(3), 537-539.
- 4) “Effect of polymer structure in gelcast green body for graphitization.” 加藤文明, 白井 孝, 渡辺秀夫, 藤 正督, 高橋 実, Ceramic Transaction, 印刷中

### 関連学術論文

- 1) “Water absorption and retention of porous ceramics fabricated by waste resources” 加藤文明, 大橋一仁, 藤 正督, 高橋 実, Journal of the Ceramic Society of Japan (2008), 116(Feb.), 212-215.
- 2) “Gelcasting fabrication of porous ceramics using a continuous process” F. Zhang, 加藤文明, 藤 正督, 高橋 実, Journal of the European Ceramic Society (2006), 26(4-5), 667-671
- 3) “Effects of surfactants on the microstructure and some intrinsic properties of porous building ceramics fabricated by gelcasting” 藤 正督, 加藤文明, F. Zhang, 高橋 実, Ceramics International (2006), 32(7), 797-802
- 4) “Effects of pore structure on the sound absorption property of porous ceramics fabricated by in-situ solidification technique using agar” 白井 孝, 加藤文明, 遠藤洋平, 藤 正督, 高橋 実, Transactions of the Materials Research

Society of Japan (2009), 34(1), 117-120

- 5) "Fabrication of porous ceramics for refractories from several routes", 藤正督, 白井 孝, 加藤文明, A.Eiad-ua, 折戸浩二, 渡辺秀夫, 高橋 実, Proceedings of UNITECR2009, CD-ROM(2009)

## 学術発表

### 国際学会

- 1) Effect of mixing condition of additives on the solidification of green body by gelcasting method, 加藤文明, 藤 正督, 高橋 実, 山田悠介, 岩田修一, 加藤禎人, 森 秀樹, 10th International Conference on Ceramic Processing Science (ICPCS-10), 2008年5月, 犬山, Oral
- 2) Electrically conductive property of dense alumina/nano-carbon network composite fabricated by combination of gelcasting and argon sintering, 加藤文明, 白井 孝, 渡辺秀夫, 藤 正督, 高橋 実, The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), 2008年12月, 名古屋, Oral
- 3) Effect of polymer structure in gelcast green body for graphitization, 加藤文明, 白井 孝, 渡辺秀夫, 藤 正督, 高橋 実, ICCCI 倉敷, Poster
- 4) Effect of ceramics matrix sintering behavior for graphitization of polymer in gelcasted green body, 加藤文明, 白井 孝, 渡辺秀夫, 藤 正督, 高橋 実, 34th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC), 2010年1月, Daytona

### 国内学会

- 1) その場固化成形法におけるゲル化におよぼす攪拌条件の影響, 加藤文明, 藤 正督, 高橋 実, 山田悠介, 岩田修一, 加藤禎人, 森 秀樹, 日本セラミックス協会 2008年年会, 長岡
- 2) ゲルキャスト法と還元雰囲気下焼成による導電性セラミックスの作製, 加藤文明, 藤 正督, 高橋 実, 山田悠介, 岩田修一, 加藤禎人, 森 秀樹, 東海若手セラミスト懇話会, 2008年7月, 岐阜
- 3) その場固化法とアルゴン雰囲気下焼成により作製されたアルミナ/ナノカーボンネットワーク複合体の導電性について, 加藤文明, 白井 孝, 渡辺秀夫, 藤 正督, 高橋 実, 日本セラミックス協会第21回秋期シンポジウム, 2008年9月, 北九州
- 4) その場固化法を利用した導電性セラミックスの作製と特性評価, 加藤文明, 白井 孝, 渡辺秀夫, 藤 正督, 高橋 実, 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会,

2008年12月、名古屋

- 5) 新規アプローチによるアルミナ/ナノカーボンネットワーク複合体の作製とその導電性評価, 加藤丈明, 白井 孝, 渡辺秀夫, 藤 正督, 高橋 実, 日本材料学会東海支部第3回学術講演会, 2009年3月, 名古屋
- 6) ゲルキャストニング成形体中ポリマーの炭素化について, 加藤丈明, 白井 孝, 渡辺秀夫, 藤正督, 高橋 実, 日本セラミックス協会 2009年年会, 東京
- 6) ゲルキャストニング法を用いたシリカ/炭素複合導電性セラミックスの作製, 加藤丈明, 白井 孝, 山田伊久子, 渡辺秀夫, 藤 正督, 高橋 実, 日本セラミックス協会 2010年年会, 東京

## 受賞・研究助成等

- 1) 2009年3月 日本材料学会東海支部第3回学術講演会 優秀講演賞
- 2) 2009年度 名古屋工業大学 学術活動部門 副学長表彰
- 3) 2009年度 ホソカワ粉体工学振興財団 研究者育成のための助成金

## 謝辞

本研究は名古屋工業大学未来材料創成工学専攻 セラミックス基盤工学研究センター 藤 正督教授にご指導を賜り遂行することができました。藤教授の懇切なるご指導、ご配慮と、研究の場を与えていただいたことに心より感謝し、厚く御礼申し上げます。

また、本論文の執筆に当たり、適切なるご助言とご指導を賜りました名古屋工業大学未来材料創成工学専攻 安達信泰准教授、名古屋工業大学物質工学専攻 高木幸治准教授に深く謝意を表します。

本研究を進めるにあたり、多くのご助言、ご指導を頂いた名古屋工業大学 高橋 実学長、名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター 白井 孝准教授、筑波大学 渡辺秀夫先生、名古屋工業大学 化学工学研究室 加藤禎人准教授、同 岩田修一助教に深く感謝いたします。

また、数々のご協力を頂きました名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター 荒木 規技官、日比野寿技官、土本順三技術補佐員、折戸浩二技術補佐員、並びに、インテリジェントプロセス設計研究グループの皆様に、深く感謝いたします。