

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-147780
(P2016-147780A)

(43) 公開日 平成28年8月18日(2016.8.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C04B 35/10 (2006.01)	C04B 35/10	4G030
C04B 35/64 (2006.01)	C04B 35/64	E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2015-25381 (P2015-25381)</p> <p>(22) 出願日 平成27年2月12日 (2015.2.12)</p> <p>特許法第30条第2項適用申請有り 平成26年10月29日に一般社団法人粉体粉末冶金協会が発行した「粉体粉末冶金協会講演概要集 平成26年度秋季大会」にて発表</p>	<p>(71) 出願人 503027931 学校法人同志社 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地</p> <p>(74) 代理人 110000475 特許業務法人みのり特許事務所</p> <p>(72) 発明者 廣田 健 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内</p> <p>(72) 発明者 加藤 将樹 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内</p> <p>(72) 発明者 笠原 孝太 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

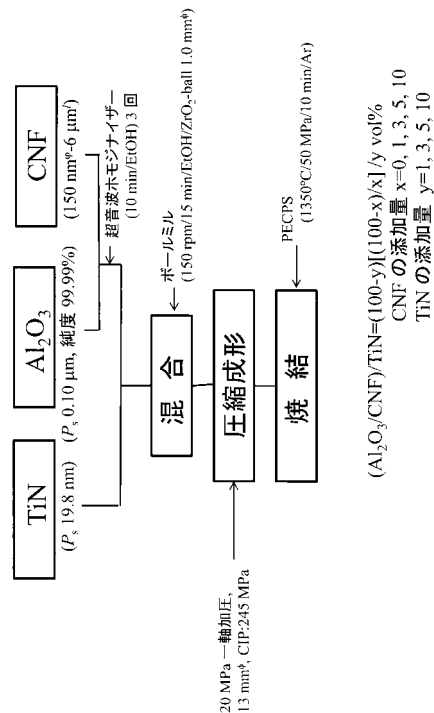
(54) 【発明の名称】 導電性高強度高硬度コンポジットセラミックス及びその作製法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 導電性を有した高強度高硬度コンポジットセラミックスの作製法の提供。

【解決手段】 アルミナ (Al₂O₃) 粉体とカーボンナノファイバー (CNF) を、Al₂O₃:CNFが体積比で97~95:3~5となるように混合し、混合粉を調製する工程A、前記工程Aで得られた混合粉と窒化チタン (TiN) 微粒子を、混合粉:TiNが体積比で96~93:4~7となるようにして湿式混合を行い、乾燥を行ってAl₂O₃-CNF-TiN粉体を調製する工程B、及び、前記工程Bで得られたAl₂O₃-CNF-TiN粉体を成形し、更に冷間静水圧プレスにて成形した後、パルス通電加圧焼結法で不活性ガス雰囲気下、昇温速度50 /min以上、圧力30~60 MPa、1300~1400 で3~30分の条件にて焼結する工程C、を含む製法である導電性高強度高硬度{(Al₂O₃)/CNF/TiN}コンポジットセラミックス。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性を有した高強度高硬度 $Al_2O_3/CNF/TiN$ コンポジットセラミックスを作製するための方法であって、当該方法が、

工程 A：アルミナ (Al_2O_3) 粉体とカーボンナノファイバー (CNF) を、 $Al_2O_3:CNF$ が体積比で 97~95:3~5 となるように混合し、混合粉を調製する工程、

工程 B：前記工程 A で得られた混合粉と窒化チタン (TiN) 微粒子を、混合粉:TiN が体積比で 96~93:4~7 となるようにして湿式混合を行い、乾燥を行って $Al_2O_3-CNF-TiN$ 粉体を調製する工程、及び

工程 C：前記工程 B で得られた $Al_2O_3-CNF-TiN$ 粉体を成形し、更に冷間静水圧プレスにて成形した後、パルス通電加圧焼結法で不活性ガス雰囲気下、昇温速度 50 /min 以上、圧力 30~60 MPa、1300~1400 で 3~30 分の条件にて焼結する工程

を含むことを特徴とする導電性高強度高硬度 $Al_2O_3/CNF/TiN$ コンポジットセラミックスの作製法。

【請求項 2】

前記請求項 1 記載の作製法を用いて作製された $Al_2O_3/CNF/TiN$ コンポジットセラミックスであって、電気抵抗率が $10^{-2} \sim 10^{-4} \cdot m$ 、曲げ強度が 500MPa 以上、ビッカース硬度が 19GPa 以上、破壊靱性値が $6.0MPa \cdot m^{1/2}$ 以上、相対密度が 98% 以上であることを特徴とする導電性高強度高硬度 $Al_2O_3/CNF/TiN$ コンポジットセラミックス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性高強度高硬度コンポジットセラミックス及び当該コンポジットセラミックスを作製するための方法に関し、特に酸化アルミニウム系コンポジットセラミックス ($Al_2O_3/CNF/TiN$ コンポジットセラミックス) 及びその作製法に関する。

【背景技術】

【0002】

エンジニアリングセラミックスの 1 種である酸化アルミニウム (Al_2O_3) は、金属材料に比較して、軽量 (密度 $D:3.987Mg/m^3$) で化学的安定性が高く、電気絶縁性 (抵抗率: $10^{16} \cdot m$) で、高ビッカース硬度 ($H_V:18 \sim 20GPa$) 並びに高い弾性率 ($E:380GPa$) 等を有する優れた素材である。しかしながら、 Al_2O_3 は脆性であり高硬度であるために、精密加工が困難であり、その応用範囲が限定されている。このセラミックスに、機械的特性を維持または向上させながら、高電気伝導性 (低電気抵抗) を付与することができれば放電加工が可能となり、精密加工を行うことが可能となる。

一方、窒化チタン (TiN) は、高融点 ($T_m:2950$)、高硬度 (ビッカース硬度 $H_V:20 GPa$)、高電気伝導率 ($\rho:3.0 \times 10^8 S \cdot m^{-1}$) を有するが、難焼結性であり、緻密なバルク体を得ることは難しいという問題点がある。

【0003】

これまでに、 Al_2O_3 系セラミックスに導電性を付与させる方法として、例えば下記の特許文献 1 には、TiN 超微粒子が均一に被着した実質的に球状の Al_2O_3 粒子を加圧成形、焼結することにより、 Al_2O_3 微粒子間に、TiN 超微粒子の連続した相が存在する導電性アルミナ系複合セラミックスが開示されている。

しかしながら、この特許文献 1 に開示されている複合セラミックスの比抵抗は $10^{-1} \cdot m$ オーダーの値であるので導電性が十分とは言えず、又、導電性を付与させるために一定量以上の TiN 超微粒子を被着させる必要があるため、90 重量% を超える Al_2O_3 含有率とすることが難しく、これにより曲げ強度 400MPa 以上のものを製造することは困難であった。

【0004】

また、下記の特許文献 1 には、 TiH_2 粉末 (粒子径 $6.5 \mu m$) と Al_2O_3 微粒子 (粒子径 $0.1 \mu m$) とカーボンナノファイバー (CNF: carbon nanofiber、直径 $150nm$ 、長さ $6 \mu m$) の混合物を脱水素した後、カプセルフリー- N_2 -HIP ($1200 /20MPa/1h$) にて窒化し、その後、

得られた粉体を一軸加圧成形し、パルス通電加圧焼結（1500 /50MPa/10min/Ar）を行うことによって（Al₂O₃/CNF）/TiNコンポジットを製造することが開示されているが、この方法で得られるコンポジットの曲げ強度 σ_b は400MPa、ビッカース硬度H_vは17.4GPaで、破壊靱性値K_{1C}は4.99MPa・m^{1/2}であり、機械的強度が充分ではなかった。

このように、高強度かつ電気導電性を持つセラミックスの作製法は提案されていないのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平8-119721号公報

10

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】K.Hirota, K.Kasahara, T.Ishiguro, H.Yagura, M.Kato, "Fabrication of dense Al₂O₃/TiN/CNF composites using both HIP and pulsed electric-current pressure sintering (PECPS)", HIP '14 Proceeding

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、従来技術における前述の問題点を解決し、優れた導電性（電気抵抗率： $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Ω・m）、高い曲げ強度（ σ_b :500MPa以上）、高硬度（H_v:19 GPa以上）、高破壊靱性（6.0MPa・m^{1/2}以上）、高密度（相対密度98%以上）を有するAl₂O₃系コンポジットセラミックスの作製法を提供することを課題とする。

20

本発明者等は、カーボンナノファイバー（CNF）が高い引張り強度、と弾性率及び、高い電気伝導率を有していることに注目し、Al₂O₃微粒子（粒子径0.1μm）粉体に低電気抵抗率（ 10^{-6} Ω・m）と高引張り強度（ σ_t :~220 GPa）を有するCNF（直径150nm、長さ4~5μm）を均質に分散させ、1350 /50MPa/10min/Arの条件でパルス通電加圧焼結（Pulsed Electric-Current Pressure Sintering: PECPS）すると、緻密で微細結晶粒子から構成されたAl₂O₃系コンポジットが作製でき、曲げ強度 σ_b と破壊靱性値K_{1C}は向上し、電気抵抗が極端に低下して放電加工が可能となった。しかし、柔らかいCNFを添加したことにより、ビッカース硬度H_vが低下した。そこで、Al₂O₃粉体とCNFを所定の混合比率（体積比）となるように混合して混合粉を調製し、得られた混合粉と、高電気伝導性と高硬度のチタニウムTiN微粒子（粒子径約20nm）を、混合粉:TiNが所定の混合比率（体積比）となるようにして湿式混合して均質に分散添加し、乾燥を行ってAl₂O₃-CNF-TiN粉体を得、この粉体を金型成形し、更に冷間静水圧プレス（cold isostatic pressing: CIP）にて成形した後、高速昇温、短時間加圧焼結可能なパルス通電加圧焼結を行うことで、導電性高強度高硬度のAl₂O₃/CNF/TiNコンポジットセラミックスが得られることを見出し、本発明を完成した。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題を解決可能な本発明の導電性高強度高硬度Al₂O₃/CNF/TiNコンポジットセラミックスの作製法は、以下の工程A~C:

40

工程A: アルミナ（Al₂O₃）粉体とカーボンナノファイバー（CNF）を、Al₂O₃:CNFが体積比で97~95:3~5となるように混合し、混合粉を調製する工程、

工程B: 前記工程Aで得られた混合粉と窒化チタン（TiN）微粒子を、混合粉:TiNが体積比で96~93:4~7となるようにして湿式混合を行い、乾燥を行ってAl₂O₃-CNF-TiN粉体を調製する工程、及び

工程C: 前記工程Bで得られたAl₂O₃-CNF-TiN粉体を成形し、更に冷間静水圧プレスにて成形した後、パルス通電加圧焼結法で不活性ガス雰囲気下、昇温速度50 /min以上、圧力30~60 MPa、1300~1400 で3~30分の条件にて焼結する工程を含むことを特徴とする。

50

【 0 0 0 9 】

又、本発明は、上記の特徴を有した作製法を用いて作製された導電性高強度高硬度 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}/\text{TiN}$ コンポジットセラミックスであり、当該 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}/\text{TiN}$ コンポジットセラミックスは、電気抵抗率が $10^{-2} \sim 10^{-4} \cdot \text{m}$ 、曲げ強度が500MPa以上、ビッカース硬度が19GPa以上、破壊靱性値が $6.0\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、相対密度が98%以上であることを特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明の作製法を用いることにより、電気抵抗率 $10^{-2} \sim 10^{-4} \cdot \text{m}$ の優れた導電性を有し、かつ、曲げ強度 σ_b が500MPa以上で、ビッカース硬度 H_V が19GPa以上、破壊靱性値が $6.0\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、相対密度が98%以上である $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}/\text{TiN}$ コンポジットセラミックスを作製することができる。

高電気伝導性を有する $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}$ コンポジットに微粒子TiNを添加分散させた本発明の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}/\text{CNF}$ 系コンポジットは、構造材料としての高強度、高硬度に加え、絶縁破壊の防止や放電加工による精密加工等が行える材料である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 1 】

【 図 1 】本発明の導電性高強度高硬度 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}/\text{TiN}$ コンポジットセラミックス作製法における工程を示すフローチャートであり、実施例における各工程の製造条件が記載されている。

【 図 2 】CNF添加量(x)とTiN添加量(y)を変化させて得られたセラミックスについての破面の走査型顕微鏡(SEM)写真である。

【 図 3 】左側のグラフは、CNF添加量を変化させて得られたセラミックスについての曲げ強度 σ_b の変化を示すグラフであり、右側のグラフは、TiN添加量を変化させて得られたセラミックスについての曲げ強度 σ_b の変化を示すグラフである。

【 図 4 】左側のグラフは、CNF添加量を変化させて得られたセラミックスについてのビッカース硬度 H_V の変化を示すグラフであり、右側のグラフは、TiN添加量を変化させて得られたセラミックスについてのビッカース硬度 H_V の変化を示すグラフである。

【 図 5 】左側のグラフは、CNF添加量を変化させて得られたセラミックスについての破壊靱性値 K_{IC} の変化を示すグラフであり、右側のグラフは、TiN添加量を変化させて得られたセラミックスについての破壊靱性値 K_{IC} の変化を示すグラフである。

【 図 6 】左側のグラフは、CNF添加量を変化させて得られたセラミックスについての電気抵抗率 ρ の変化を示すグラフであり、右側のグラフは、TiN添加量を変化させて得られたセラミックスについての電気抵抗率 ρ の変化を示すグラフである。

【 図 7 】(CNF添加量 $x=3$, TiN添加量 $y=5$)の組成を有した($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}$)/TiN材料の破断表面のSEM(EDS)マッピング画像である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 2 】

以下、導電性高強度高硬度 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}/\text{TiN}$ コンポジットセラミックスを作製することが可能な本発明の方法における工程A～Cについて説明する。

図1は、本発明の導電性高強度高硬度 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}/\text{TiN}$ コンポジットセラミックス作製法における工程の一例を示すフローチャートであり、実施例にて使用した各工程の製造条件が記載されているが、本発明は、これら条件に限定されるものではない。

【 0 0 1 3 】

まず、本発明における工程A(Al_2O_3 -CNF混合粉の調製工程)では、原料粉末としての Al_2O_3 粉体とCNFを、 Al_2O_3 :CNFが体積比で97～95:3～5となるように混合して混合粉を調製するが、この際、 Al_2O_3 粉体としては粒子径 $P_{90} \sim 0.15 \mu\text{m}$ (好ましくは $\sim 0.10 \mu\text{m}$)で、純度99.9%以上(好ましくは99.99%)のものが使用され、CNFとしては、直径が100～200nm(好ましくは130～170nm、特に好ましくは150nm)、長さが2～10 μm (好ましくは3～8 μm 、特に好ましくは6 μm)のものが使用され、いずれも市販品を利用することができる。尚、本願明細書において記載されている粒子径はいずれもレーザー回折散乱法によ

10

20

30

40

50

って測定された値である。

本製法の工程 A において、 $-Al_2O_3$:CNF の体積比が上記の範囲に限定されるのは、CNF 添加量が 3 体積% 未満になると、電気抵抗率が大きくなって十分な導電性が得られず、逆に CNF 添加量が 5 体積% を超えると、曲げ強度、ピッカース硬度、破壊靱性値が小さくなって機械的強度が低下するからである。

尚、 $-Al_2O_3$ 粉体と CNF の上記混合は、超音波ホモジナイザーを用いてアルコール（例えばエタノール）中で行うことが好ましい。

【0014】

そして、本発明における工程 B (Al_2O_3 -CNF-TiN 粉体の調製工程) では、上記工程 A で得られた混合粉と窒化チタン (TiN) 微粒子を、混合粉:TiN が体積比で 96~93:4~7 となるようにして湿式混合を行い、乾燥を行って Al_2O_3 -CNF-TiN 粉体を調製するが、この際、TiN 微粒子としては粒子径 $P_5 \sim 30$ nm (好ましくは ~ 20 nm) のものが使用され、市販品を利用することができる。尚、混合粉:TiN の体積比として上記の比率が選択されるのは、TiN の割合が 4 体積% よりも小さくなると、電気抵抗率が大きくなって十分な導電性が得られず、逆に TiN の割合が 7 体積% よりも大きくなると、曲げ強度、ピッカース硬度、破壊靱性値が小さくなって機械的強度が低下し、電気抵抗率が大きくなるからである。

尚、 Al_2O_3 -CNF 混合粉と TiN 微粒子の上記混合は、ボールミルを用いてアルコール（例えばエタノール）中に行うことができるが、TiN 微粒子の分散に超音波ホモジナイザーを使用することもでき、この場合には、ボールミルを用いた場合よりも、曲げ強度、ピッカース硬度、破壊靱性値を更に向上させることが可能である。

【0015】

本発明における工程 C (焼結工程) では、前記工程 B で得られた Al_2O_3 -CNF-TiN 粉体を金型等を用いて成形し、更に冷間静水圧プレスにて成形し、次いで、不活性ガス雰囲気下 (例えばアルゴンガス又は窒素ガス雰囲気下)、昇温速度 50 /min 以上、圧力 30~60 MPa、焼結温度 1300~1400 で 3~30 分の条件にてパルス通電加圧焼結することによって、導電性高強度高硬度 Al_2O_3 /CNF/TiN コンポジットセラミックスを製造する。

本発明において、一軸加圧下、低電圧でパルス状直流電流を流し、火花放電現象により瞬時に高エネルギーを発生させて試料の焼結を行うパルス通電加圧焼結法が適しているのは、急激なジュール加熱により溶解と高速拡散が起こり、短時間で高速焼結できるので、比較的粒成長を抑えた緻密な焼結体 (相対密度が 98% 以上) を得ることができるからである。

【0016】

本発明におけるパルス通電加圧焼結の特に好ましい条件は、アルゴンガス雰囲気下、昇温速度 50~120 /分、加圧力 50~60 MPa、焼結温度 1300~1400、保持時間 7~15 分の条件である。この際、焼結温度が 1300 未満になると、高い曲げ強度が得られず、焼結温度が 1400 を超えると、高い破壊靱性値が得られなくなるので好ましくない。保持時間については、3~30 分で充分緻密化するが、加圧力が 30 MPa 未満では焼結密度が低くなり、逆に 60 MPa を超えると通電加圧焼結に使用する金型の強度に上限があり使用出来なくなるという問題がある。昇温速度については、50 /分未満になると長時間の熱処理となり製造コストが高くなり、逆に 120 /分を超えると、焼結体内部の微細構造にムラが生じ、均質で大型の試料の作製が困難となるので好ましくない。

尚、本発明において、曲げ強度 σ_b は、スパン長さ 8 mm、クロスヘッドの送り 0.5 mm/min の条件で測定された三点曲げ強度の値であり、破壊靱性値 K_{IC} は、荷重 20 kg (196N) で 5 秒間正四角錐のダイヤモンド圧子をセラミックス表面に押し込み、形成された圧痕の四隅に発生するクラックの長さから評価するインデンテーション (IF) 法 (K. Niihara et al., J. Master. Sci. Lett., 1, 13-16 (1982)) に従って測定された値である。

【0017】

上記の工程 A~C を含む本発明の作製法では、CNF と TiN の最適添加組成を選択することにより、500 MPa 以上の曲げ強度を有し、低電気抵抗率 ($1.0 \times 10^{-1} \cdot m$) で、さらに破壊靱性値が $6.0 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ 以上で、ピッカース硬度が 19 GPa 以上で、相対密度が 98% 以上

10

20

30

40

50

の導電性高強度高硬度の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}/\text{TiN}$ コンポジットセラミックスが作製できる。

【実施例】

【0018】

導電性高強度高硬度の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}/\text{TiN}$ コンポジットセラミックスの作製例（最適添加組成の検討実験）

〔実験方法〕

原料粉末として Al_2O_3 （粒子径 $P_s \sim 0.10 \mu\text{m}$ 、純度99.99%）とCNF（ $150 \text{ nm} \times 4 \sim 5 \mu\text{m}^l$ ）を超音波ホモジナイザーにて30 min分散・混合させた。この混合粉とTiN微粒子（ $P_s \sim 20 \text{ nm}$ ）とを、遊星Ball-Mill（ ZrO_2 ポット45 ml, ZrO_2 ボール1 mm, 200 rpm）により湿式混合した。そして、乾燥を行った後、金型成形（一軸加圧、16 mm / 20MPa）し、更にCIPで加圧処理（245MPa）した。その後、得られた成形体を、市販のパルス通電加圧焼結装置（SPSシンテックス(株) / SPS-510Aを使用）を用いて、アルゴンガス雰囲気下、加圧圧力50 MPa、焼結温度1350、保持時間10分、昇温速度100 / 分の条件でパルス通電加圧焼結を行い、焼結および緻密化を行って焼結体を得た。微細構造観察にはFE-SEMを用い、機械的特性として、ビッカース硬度 H_V 、破壊靱性値 K_{IC} 、曲げ強度 σ_b の測定、電気的特性の評価として抵抗率 を四端子法で測定した。

10

又、CNF添加量 $x=3$ 、TiN添加量 $y=5$ の組成において、TiN微粒子の分散にボールミルを用いて作製された $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}/\text{TiN}$ コンポジットと、超音波ホモジナイザーを用いて作製されたコンポジットの、それぞれの物性値を測定し、比較した。

【0019】

20

〔結果・考察〕

以下の表1には、CNF添加量とTiN添加量を変化させて得られた $[(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF})]/\text{TiN} = (100-y)[(100-x)/x]/y$ 組成のコンポジットセラミックス（ $x=0,1,3,5,10$ ； $y=1,3,5,10$ ）の理論密度（ D_x ）、実測密度（ D_{obs} ）及び相対密度（ D_{obs}/D_x ）が要約されている。

又、表2には、CNF添加量とTiN添加量を変化させて得られた上記コンポジットセラミックスの物性値（曲げ強度 σ_b 、ビッカース硬度 H_V 、破壊靱性値 K_{IC} ）が要約されている。

更に、表3には、CNF添加量とTiN添加量を変化させて得られた上記コンポジットセラミックスの電気抵抗率 が要約されており、表4は、ボールミル及び超音波ホモジナイザーを用いて混合された（ $x=3, y=5$ ）の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}/\text{TiN}$ コンポジットの各種物性値を要約した表である。

30

【0020】

【表 1】

$$(Al_2O_3/CNF)/TiN = (100-y) [(100-x)/x]/y \text{ vol\% の } D_x, D_{obs} \text{ 及び } D_{obs}/D_x$$

		x=0	x=1	x=3	x=5	x=10
y=0	D_x	-	3.97	3.93	3.89	3.80
	D_{obs}	-	3.96	3.89	3.87	3.72
	D_{obs}/D_x	-	99.8	99.1	99.5	98.2
y=1	D_x	4.00	-	3.94	3.91	-
	D_{obs}	4.00	-	3.92	3.91	-
	D_{obs}/D_x	99.9	-	99.5	99.9	-
y=3	D_x	4.03	-	3.97	3.94	-
	D_{obs}	4.00	-	3.93	3.91	-
	D_{obs}/D_x	99.2	-	99.0	99.2	-
y=5	D_x	4.06	4.04	4.00	3.97	3.88
	D_{obs}	4.00	3.99	3.96	3.89	3.82
	D_{obs}/D_x	98.6	98.8	99.1	98.0	98.5
y=10	D_x	4.13	-	4.08	4.04	-
	D_{obs}	3.97	-	4.02	4.01	-
	D_{obs}/D_x	96.1	-	98.6	98.9	-

$$D_x(Al_2O_3) = 3.987 \text{ (Mg} \cdot \text{m}^{-3}) \text{ , } D_x(TiN) = 5.388 \text{ (Mg} \cdot \text{m}^{-3}) \text{ and } D_x(CNF) = 2.1 \text{ (Mg} \cdot \text{m}^{-3})$$

【 0 0 2 1 】

10

20

【表 2】

 $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF})/\text{TiN} = (100-y) [(100-x)/x]/y$ vol%の機械的特性

		x=0	x=1	x=3	x=5	x=10
y=0	σ_b (MPa)	[640]*	328	426	359	332
	H_v (GPa)	[19.2]*	23.7	21.8	21.6	16.1
	K_{IC} (MPa \cdot m ^{1/2})	[4.80]*	8.72	6.42	6.62	5.29
y=1	σ_b (MPa)	304	-	339	416	-
	H_v (GPa)	23.8	-	21.4	20.9	-
	K_{IC} (MPa \cdot m ^{1/2})	7.25	-	6.10	5.74	-
y=3	σ_b (MPa)	537	-	421	550	-
	H_v (GPa)	21.5	-	20.3	20.4	-
	K_{IC} (MPa \cdot m ^{1/2})	6.70	-	6.74	6.20	-
y=5	σ_b (MPa)	644	480	511	562	350
	H_v (GPa)	21.7	21.2	20.4	19.9	16.2
	K_{IC} (MPa \cdot m ^{1/2})	6.12	5.90	6.08	6.08	3.26
y=10	σ_b (MPa)	651	-	506	448	-
	H_v (GPa)	22.4	-	17.3	17.4	-
	K_{IC} (MPa \cdot m ^{1/2})	7.43	-	8.01	5.92	-

*PECPS/1300°C/5 min/30 MPa

【 0 0 2 2 】

【表 3】

 $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF})/\text{TiN} = (100-y) [(100-x)/x]/y$ vol%の電気抵抗率 ρ ($\Omega\cdot\text{m}$)

		x=0	x=1	x=3	x=5	x=10
y=0	-	※	1.8×10^{-1}	3.2×10^{-2}	2.3×10^{-3}	
y=1	※	-	1.6×10^{-2}	※	-	
y=3	※	-	1.3×10^{-2}	3.0×10^{-3}	-	
y=5	※	※	6.5×10^{-3}	2.0×10^{-4}	9.4×10^{-4}	
y=10	※	-	4.6×10^{-4}	1.3×10^{-3}	-	

※ 測定不可

【 0 0 2 3 】

10

20

30

40

50

【表 4】

ボールミル及び超音波ホモジナイザーを用いて混合された
(Al₂O₃/CNF)/TiNコンポジット(x=3, y=5)の特性

	D_x (Mg·m ⁻³)	D_{obs} (Mg·m ⁻³)	D_{obs}/D_x (%)	σ_b (MPa)	H_v (GPa)	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	ρ (Ω ·m)
ボールミル	4.00	3.96	99.1	511	20.4	6.08	6.5×10^{-3}
超音波ホモジナイザー	4.00	3.98	99.5	508	23.6	6.62	6.2×10^{-3}

10

【0024】

図2には、各セラミックスの破断面のSEM画像(倍率20k)が示されており、この図2のSEM画像から、粒子の異常粒成長は観察されなかった。尚、[Al₂O₃/CNF]/TiN=95[95/5]/5(体積%)の組成を有したコンポジットセラミックス(x=5, y=5)のSEM画像から、Al₂O₃マトリックスの結晶粒径は0.27 μ mであることがわかり、この結晶粒径は、TiH₂を出発原料とする前記非特許文献1記載の製法にて作製されるコンポジットセラミックスの結晶粒径1.87 μ mよりもかなり小さい。

20

【0025】

図3に示されたCNF添加量(左側グラフ)及びTiN添加量(右側グラフ)を変化させた際のセラミックスの曲げ強度 σ_b の変化を示すグラフから、TiN添加量が3体積%で、CNF添加量が5体積%である時、あるいは、TiN添加量が5体積%で、CNF添加量が3~7体積%である時に500MPa以上の曲げ強度が達成できることがわかった。又、CNF添加量が3体積%で、TiN添加量が5~7体積%である時、あるいは、CNF添加量が5体積%で、TiN添加量が3~8体積%である時に500MPa以上の曲げ強度が達成できることがわかった。

【0026】

図4に示されたCNF添加量(左側グラフ)及びTiN添加量(右側グラフ)を変化させた際のセラミックスのビッカース硬度 H_v の変化を示すグラフから、TiN添加量が3体積%で、CNF添加量が5体積%以下である時、あるいは、TiN添加量が5体積%で、CNF添加量が7体積%以下である時に19GPa以上のビッカース硬度が達成できることがわかった。又、CNF添加量が3体積%で、TiN添加量が8体積%以下である時、あるいは、CNF添加量が5体積%で、TiN添加量が6体積%以下である時に19GPa以上のビッカース硬度が達成できることがわかった。

30

【0027】

図5に示されたCNF添加量(左側グラフ)及びTiN添加量(右側グラフ)を変化させた際のセラミックスの破壊靱性値 K_{IC} の変化を示すグラフから、TiN添加量が3体積%で、CNF添加量が5体積%以下である時、あるいは、TiN添加量が5体積%で、CNF添加量が3~5体積%である時に6.0MPa·m^{1/2}以上の破壊靱性値が達成できることがわかった。又、CNF添加量が5体積%で、TiN添加量が3~7体積%である時に6.0MPa·m^{1/2}以上の破壊靱性値が達成できることがわかった。

40

【0028】

図6に示されたCNF添加量(左側グラフ)及びTiN添加量(右側グラフ)を変化させた際のセラミックスの電気抵抗率 ρ の変化を示すグラフから、CNFの添加により電気抵抗率が劇的に減少し、良好な導電性を有するコンポジットセラミックスとなることがわかり、TiN添加量が5体積%である時のCNF最適添加量は5体積%であり、CNF添加量が5体積%である時のTiN最適添加量は5体積%であることがわかった。

【0029】

図7に示された(CNF添加量x=3, TiN添加量y=5)の組成を有した(Al₂O₃/CNF)/TiN材料

50

の破断表面のSEM(EDS)写真は、この材料が、CNFが均質に分散された Al_2O_3 とTiNとのコンポジットであることを示している。

【0030】

上記表1～表3に示された物性値及び、図3～図6のグラフは、本発明の作製法において好ましい $-Al_2O_3$:CNFの体積比が97～95:3～5の範囲で、特に95:5が好ましいこと、及び、好ましい($-Al_2O_3$ +CNF混合粉):TiNの体積比が96～93:4～7の範囲で、特に95:5が好ましいことを示している。

【0031】

尚、前記表4に示されたCNF添加量 $x=3$ 、TiN添加量 $y=5$ の組成におけるTiN微粒子の分散にボールミルを用いた場合と超音波ホモジナイザーを用いた場合の比較実験の結果から、超音波ホモジナイザーを用いることによって、得られる(Al_2O_3 /CNF)/TiN材料の物性値は、曲げ強度 σ_b 及び電気抵抗率 ρ は大きく変化しないが、ビッカース硬度 H_V は20.4～23.6 GPaへと向上し、破壊靱性値 K_{IC} も6.08～6.62MPa $\cdot m^{1/2}$ へと向上することが確認された。

10

【0032】

〔結論〕

1. 微粒子粉体である Al_2O_3 、CNF、TiNを出発原料とし、高速昇温、低温短時間焼結を特徴とするPECPS処理を行う本発明の作製法を用いることによって、 Al_2O_3 マトリックスの結晶粒径を $0.3\mu m$ 以下の高密度コンポジットが得られる。

2. 高電気伝導性で繊維状のCNFを少量(3～5体積%)添加し、均質分散させることで、セラミックスの電気抵抗率が $10^{13}\Omega\cdot m$ から $10^{-5}\Omega\cdot m$ 程度にまで極端に低下し、放電加工に必要な低抵抗率($1.0\times 10^{-1}\Omega\cdot m$)が達成できる。一般に繊維状のCNFは凝集性が高く、均一分散が非常に困難であるが、3～5体積%程度の少量で低電気抵抗率を確保できたのは、CNFの均一分散に起因するものものと考えられる(パーコレーション理論)。

20

3. TiNの粒径を、従来の約 $0.3\mu m$ (300nm)から30nm程度まで微細化して Al_2O_3 マトリックス中に均質分散させることによって、TiNと Al_2O_3 マトリックスとの接触面積が、同一添加量にも関わらず、拡大されてTiNによる焼結時の Al_2O_3 の粒成長抑制効果が大きくなり、 Al_2O_3 の結晶粒径を微細化することができ、19GPa以上のビッカース硬度 H_V を有するコンポジットが作製できる。

4. CNFとTiNの最適添加量の組み合わせを見出すことで、高い機械的特性(曲げ強度、ビッカース硬度、破壊靱性値)と低電気抵抗率を実現することができた。

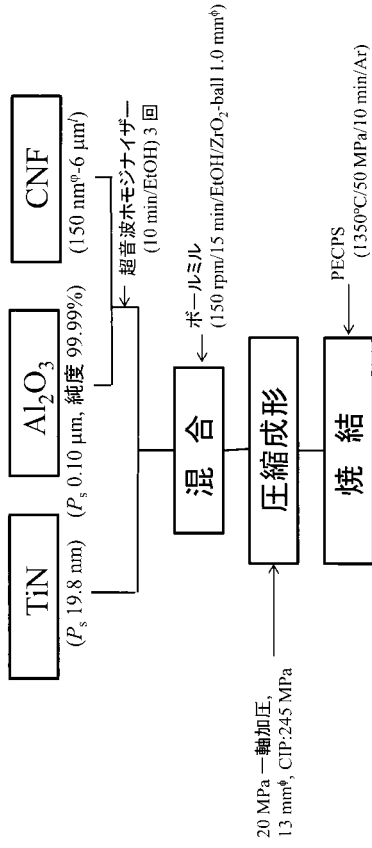
30

【産業上の利用可能性】

【0033】

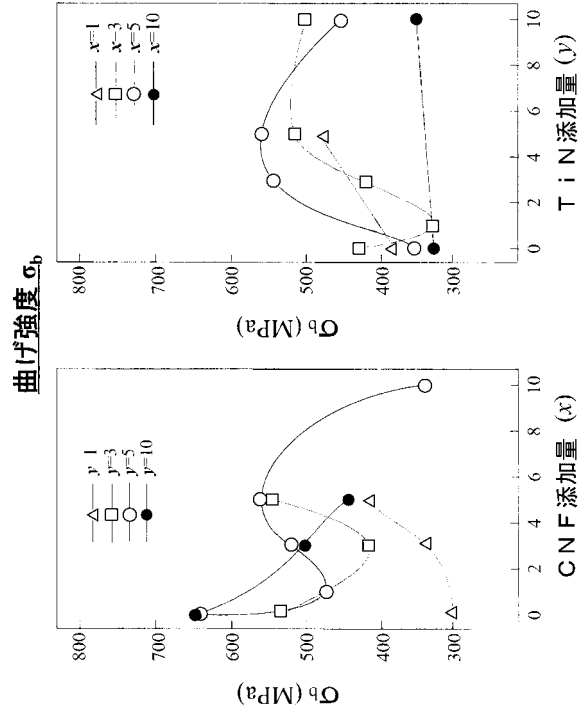
本発明の作製法を用いて作製された導電性高強度高硬度 Al_2O_3 /CNF/TiNコンポジットセラミックスは、十分な曲げ強度、ビッカース硬度、破壊靱性値を有し、かつ、電気抵抗率が $10^{-2}\sim 10^{-4}\Omega\cdot m$ である優れた導電性を有しているため、放電加工可能なエンジニアリングセラミックスとして非常に有用である。

【 図 1 】

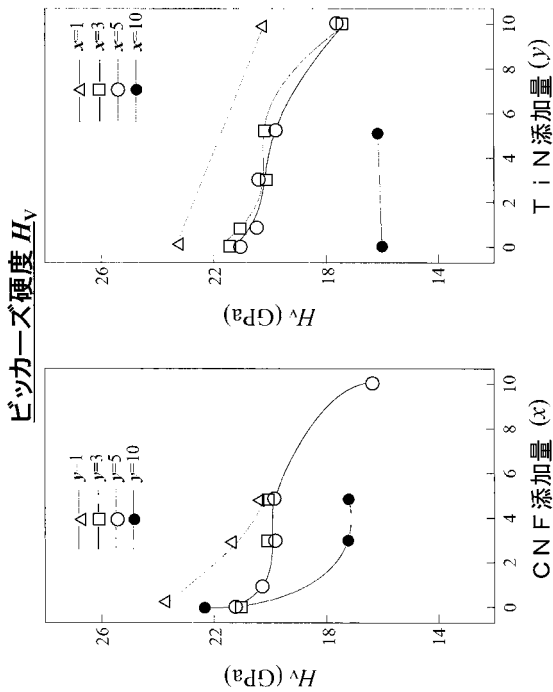


$(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF})/\text{TiN} = (100-y)/[(100-x)/x] / y \text{ vol}\%$
 CNF の添加量 $x=0, 1, 3, 5, 10$
 TiN の添加量 $y=1, 3, 5, 10$

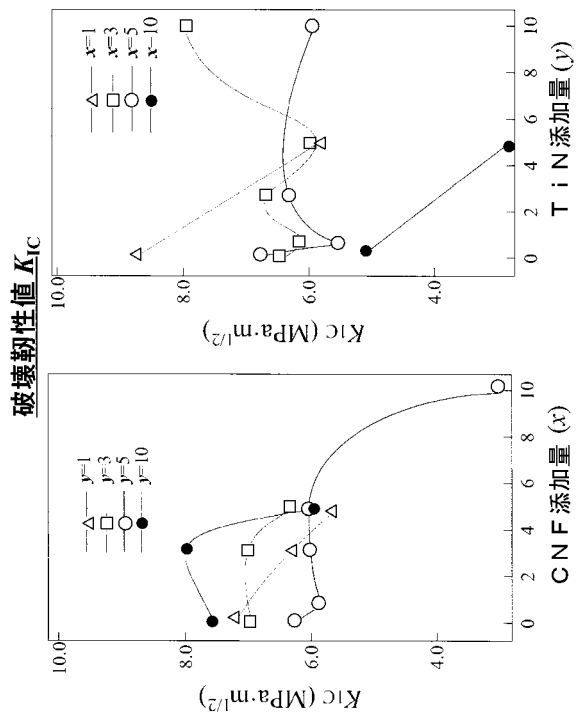
【 図 3 】



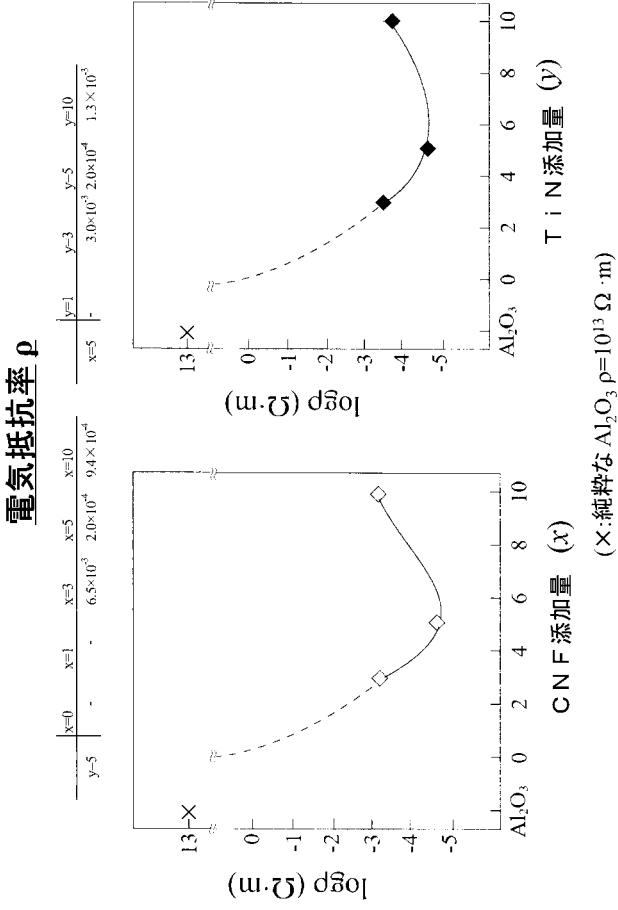
【 図 4 】



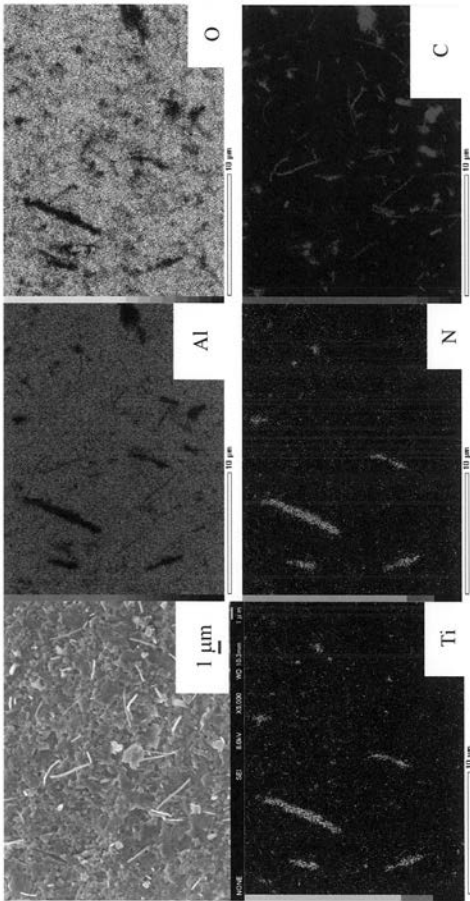
【 図 5 】



【 図 6 】

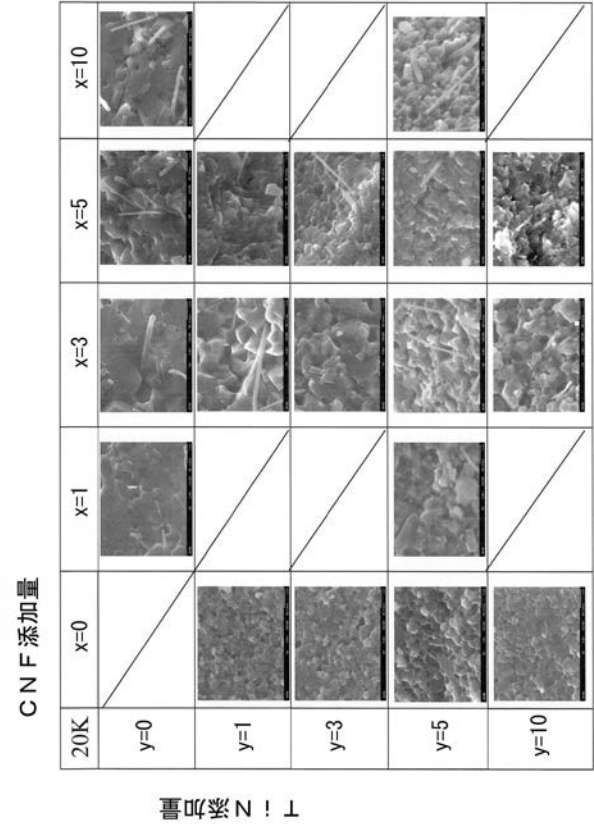


【 図 7 】



(x=3, y=5) の組成を有した ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}$)/TiN コンポジットの
破断表面のSEM (EDS) マッピング画像

【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA36 AA49 AA66 BA02 BA19 BA20 GA23 GA24 GA27