

Title	放電プラズマ焼結法による黒鉛と高融点材料の接合に関する研究
Author(s)	大國, 友行
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34471
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

博士学位論文

放電プラズマ焼結法による
黒鉛と高融点材料の接合に関する研究

大國 友行

2014年1月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

目 次

第 1 章 序論	1
1.1 炭素材料の紹介とその定義.....	1
1.2 炭素材料の特徴および欠点.....	2
1.3 炭素材料の製造方法.....	4
1.4 炭素材料の用途.....	7
1.5 接合方法の分類.....	8
1.6 黒鉛材料の接合例.....	8
1.7 放電プラズマ焼結法による接合例.....	9
1.8 本研究の背景.....	9
1.9 本研究の目的.....	10
1.10 本論文の構成.....	11
参考文献.....	13
第 2 章 黒鉛と AlN テープの接合	16
2.1 緒言.....	16
2.2 実験方法.....	17
2.2.1 出発原料.....	17
2.2.2 接合方法.....	18
2.3 結果および考察.....	21
2.4 結言.....	27
参考文献.....	28
第 3 章 Al-Y-O 相の浸透を利用した黒鉛と AlN 粉体の焼結接合	29
3.1 緒言.....	29
3.2 実験方法.....	29
3.2.1 出発原料.....	29
3.2.2 接合方法.....	30
3.2.3 評価方法.....	30
3.3 結果および考察.....	31
3.3.1 接合温度が接合強度に与える影響.....	31
3.3.2 焼結助剤量が接合強度に与える影響.....	36
3.4 接合機構.....	38
3.5 結言.....	39
参考文献.....	40
第 4 章 黒鉛/AlN 複合テープを中間層とした黒鉛板と AlN 焼結板の接合	41
4.1 緒言.....	41

4.2 実験方法.....	42
4.2.1 出発原料.....	42
4.2.2 接合方法.....	42
4.2.3 評価方法.....	43
4.3 結果および考察.....	44
4.4 結言.....	52
参考文献.....	53
第5章 黒鉛と SiC 粉体の焼結接合.....	54
5.1 緒言.....	54
5.2 実験方法.....	54
5.2.1 出発原料.....	54
5.2.2 接合方法.....	55
5.2.3 評価方法.....	55
5.3 結果および考察.....	56
5.3.1 接合界面の評価.....	56
5.3.2 接合強度および高温強度の評価.....	63
5.3.3 接合機構の提案.....	66
5.4 結言.....	67
参考文献.....	68
第6章 SiC を中間層とした黒鉛と W 粉体の焼結接合.....	69
6.1 緒言.....	69
6.2 実験方法.....	70
6.2.1 出発原料.....	70
6.2.2 接合方法.....	70
6.2.3 評価方法.....	71
6.3 結果および考察.....	71
6.3.1 接合界面の分析.....	71
6.3.2 引張強さと耐熱衝撃試験.....	75
6.3.3 接合機構.....	79
6.4 結言.....	80
参考文献.....	81
第7章 黒鉛と高融点材料接合体の応用展開.....	82
7.1 緒言.....	82
7.2 大型化の検討.....	82
7.3 黒鉛/高融点材料接合体の用途例.....	85
7.3.1 黒鉛/AlN 接合体.....	85

7.3.2 黒鉛/SiC 接合体	85
7.3.3 黒鉛/W 接合体	85
7.4 黒鉛/高融点材料接合の応用への課題.....	86
7.5 結言.....	87
参考文献.....	88
第 8 章 総括	89
謝 辞.....	93
本学位論文に関する論文・発表・特許.....	94

第1章 序論

1.1 炭素材料の紹介とその定義

炭素材料の歴史は古く、その起源は人類が火を手に入れた頃の消炭や木炭であると考えられている[1-3]。遺跡から発見された木炭の放射性炭素の測定から、推定された年代は1万年ほど前に遡る[4]。その後、紀元前30世紀頃からは青銅器が作られるようになり、金属の還元にも木炭が使用され始めたのを機に、紀元前20世紀のヒッタイトによる鍛鉄の製造を経て、鉄の焼き入れ、焼き戻しにも炭素材料は使用されるようになる[5]。我が国においても、2世紀には鉄器が伝来し、8世紀には奈良の大仏の製作において、銅や錫を溶融させる熱源や金メッキの際に使用した水銀を蒸発させるために使用されてきた[4,5]。一方で現代では、浄水器、脱臭剤の活性炭、タイヤのカーボンブラック、テニスラケットのカーボンファイバー、キーボードのグラフィートフィルム、CD/DVD/HD（ハードディスク）表面のダイヤモンド状炭素、リチウムイオン二次電池の負極材料、航空機機体のカーボンファイバー強化プラスチック(CFRP)、人工心臓弁の低温等方性熱分解炭素(LTI)等々[4,6-9]、我々の身の回りに炭素材料が使用されており、縁の下でその役割を担っている。

「炭素材料」という言葉は、これまで以下の3種類の意味で使用されてきた[5]。

① 元素番号6である炭素原子から構成される材料であり、この定義では炭素の結合様式が sp^3 混成軌道である立方晶および六方晶ダイヤモンド、ダイヤモンド・ライク・カーボン、 sp^2 混成軌道である黒鉛、グラフェン、カーボンナノチューブ、フラーレン、そして、 sp 混成軌道であるクムレンやポリインといったカルビンが含まれる。

② 産業分野で最も大きい市場を有する黒鉛およびその類似体の範囲である炭素材料を含む表現であり、この定義ではバルクや粉体等の形態は関係なく、工業材料として広く浸透しているコークスやバインダーを用いた炭素質および黒鉛質の材料として、等方性黒鉛や製鋼用電極に代表される人造黒鉛の他に、活性炭や炭素繊維等が含まれる。

③ 黒鉛材料と対比して、非晶質黒鉛質炭素から成る炭素材料を示す定義である[10]。しかしながら、その後、フラーレンやナノチューブ、カルビン等の出現に

より③の定義は変えざるを得なくなってきた[11]。

現状において学術上の定義では、炭素材料という表現は①に示された内容のものであり、炭素の混成軌道に限らず、同素体すべてを含んでいる[9, 11]。

本章では、工業材料として広く浸透しているコークスやバインダーを用いた炭素質および黒鉛質の材料を中心に述べ、それらの総称を慣用表現として、炭素材料と表現する。また、本研究ではその炭素材料中でも工業的に広く浸透している材料の一つであり、集合組織を高度に制御した等方性黒鉛をモデル材料として選択し研究対象とした。

1.2 炭素材料の特徴および欠点

炭素材料の特徴を以下に示す[12]。

- ① 熱に強い（非酸化性雰囲気）
- ② 薬品に侵され難く、耐久性がある
- ③ 電気と熱の良導体である
- ④ 熱膨張係数が小さく、熱衝撃に強い
- ⑤ 軽い（密度 $1.5\sim 2.2 \text{ Mg/m}^3$ ）
- ⑥ 高温では金属材料より機械的強度が高い($1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上)
- ⑦ 潤滑性がある（固体潤滑剤）
- ⑧ 毒性がない
- ⑨ 放射線に強い
- ⑩ 中性子の吸収断面積が小さく、中性子減速能が大きい

これらの特徴の中で特に重要な幾つかの点について言及する。

①熱に強い（非酸化性雰囲気）

黒鉛-液相-気相の3重点は約 10^3 気圧、 4100 K である。つまり黒鉛を液相にするためには高压下で 4000 K 以上にする必要があり、常圧下では融点を持たない[13]。また、黒鉛の昇華点は $3650\pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ [5,12,14]と非常に高い。

⑥高温では金属材料より機械的強度が高い

Fig. 1.1 に炭素・黒鉛材料およびその他材料の高温引張強さを示す[13]。

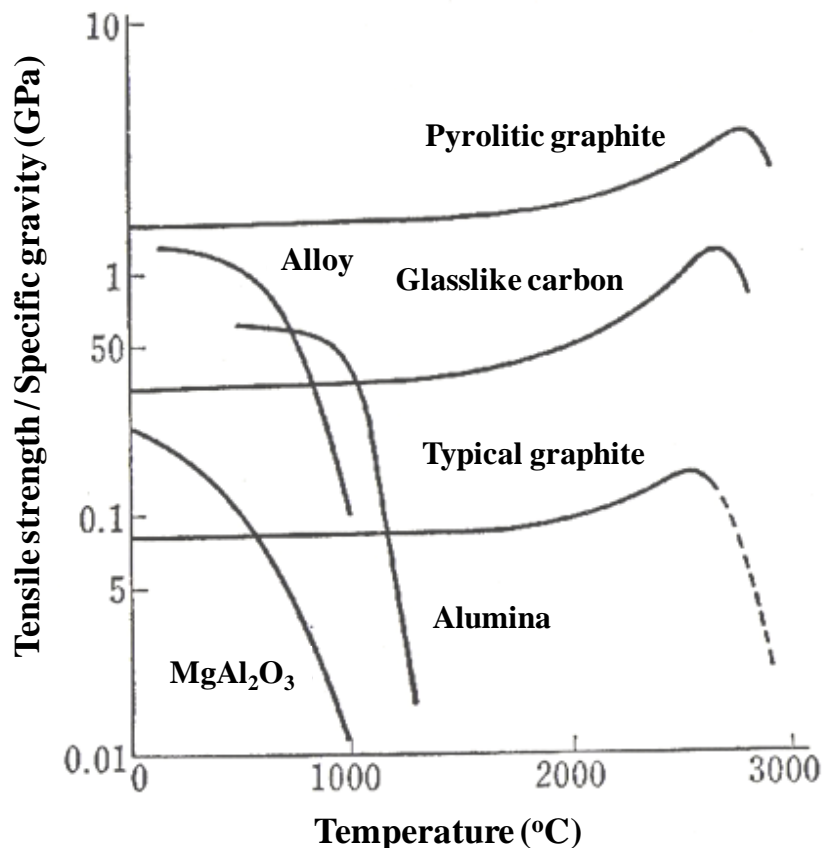


Fig. 1.1 Tensile strength of glasslike carbon, typical graphite, pyrolytic graphite and other materials.

黒鉛材料は室温から 2500 °C 程度までは強度が増加し、2500 °C での引張強さは常温の約 2~4 倍となり、他の材料との差異は明らかである[13,14]。これは多結晶黒鉛材料の製造中、熱処理から冷却するさいに生じた微細亀裂が、高温下で黒鉛材料の熱膨張により閉じ強度が増加するものと解釈されている。これらの理由から、炭化ケイ素(以下、SiC と略す。)、窒化アルミニウム(以下、AlN と略す。)、窒化ケイ素(以下、Si₃N₄ と略す。)等のファインセラミックスの製造において、1700~2200 °C で使用する高温炉に炭素材料が必要不可欠な存在となっている[15]。

炭素材料はこのように高温下での熱処理用途に広く使用されるが、一方で鉄(以下、Fe と略す。)、コバルト(以下、Co と略す。)、チタン(以下、Ti と略す。)、モリブデン(以下、Mo と略す。)等の金属と熱処理をした場合、炭素原子が金属

内に拡散することで、金属の融点の低下や炭化層を形成するため、特定の金属の熱処理には使用できないといった問題がある[16]。また、炭素材料の製造において、揮発分を有した原料を使用することから製造工程における熱処理により、質量が減少し、結果として多くの気孔を有する。この気孔量は炭素材料の中で密度の高い高密度等方性黒鉛においても気孔率に換算して12~25%程度[17,18]になる。それに加え、黒鉛の結晶構造は六角網面がVan der Waals力により積層していることから、鉛筆の芯に代表されるようにその積層面は比較的簡単に劈開する。これら高い気孔率と劈開しやすい結晶構造から、黒鉛はセラミックスや金属と比較し、室温での強度が弱いといった欠点がある。

1.3 炭素材料の製造方法

Fig. 1.2に炭素製品の製造工程の概略を示す。セラミックスと異なり、炭素材料は自己焼結性を有しない。このため炭素材料の原料には主原料である、か焼コークス等をフィラーとし、その他にバインダーを用い賦形化するか、もしくは、フィラーとバインダーの両方の性質を持つ生コークスまたはメソフェーズ小球体を原料とし作製する。後者では後工程である混ねつ工程を行わない場合もある。原料コークスは粉砕され使用されるが、等方性黒鉛では均質緻密な構造を作るため数 μm ~数十 μm に粉砕されるのに対し[2,19]、人造黒鉛電極の場合では、バインダーからの揮発分を系外へ放出する目的で、粒度を配合するため、粉砕後のフィラーはおおよそ20mm~0.2mmの間で、粗粒、中粒、微粒に分級される[20,21]。混ねつ工程ではフィラーとバインダーを加熱しながら混合する。加熱温度はバインダーピッチの軟化点より高く、一般的な人造黒鉛電極の場合、150℃前後である[12]。等方性黒鉛では200℃以上の温度で長時間混ねつし、ピッチの揮発分の一部を除いて変性させている[12]。成形工程では人造黒鉛電極の場合では、押出し成形が、等方性黒鉛では冷間静水圧成形(以下、CIPと略す。)が採用されている。押出し成形ではフィラー粒子は押出し方向へ配向し、物理特性が異方性を示すのに対して、CIPの場合では水、油等の圧力媒体により、等方的に加圧され、物理特性が等方的になる。焼成工程では成形品は700℃~1000℃程度で熱処理され、機械的強度を得る。この間、バインダーに含まれる有機物は熱分解し、重縮合、環化、芳香族化、多核化し、フィラーと一体化する。含浸工程では焼成工程でバインダーに含まれる有機物の一部が分解ガスとして放出されるため、質量は減少し、焼成体には多くの気孔が生じる。この気

孔にコールタールピッチ等の含浸材を充填し、再度、熱処理することでより緻密な焼成体が得られる。得られた焼成体はアチェソン炉等により、約 3000 °C に熱処理することで炭素質から黒鉛質へ変化する。半導体や原子力用途等で高純度な黒鉛が必要な場合は高純度化工程で純化することもできる。この工程では、ハロゲンガス雰囲気下で 2000 °C もしくはそれ以上の温度で加熱するとにより、不純物をハロゲン化物とし蒸発させることで、純度を数百 ppm オーダーから、10 ppm 以下にまで高純度化させることが可能である。

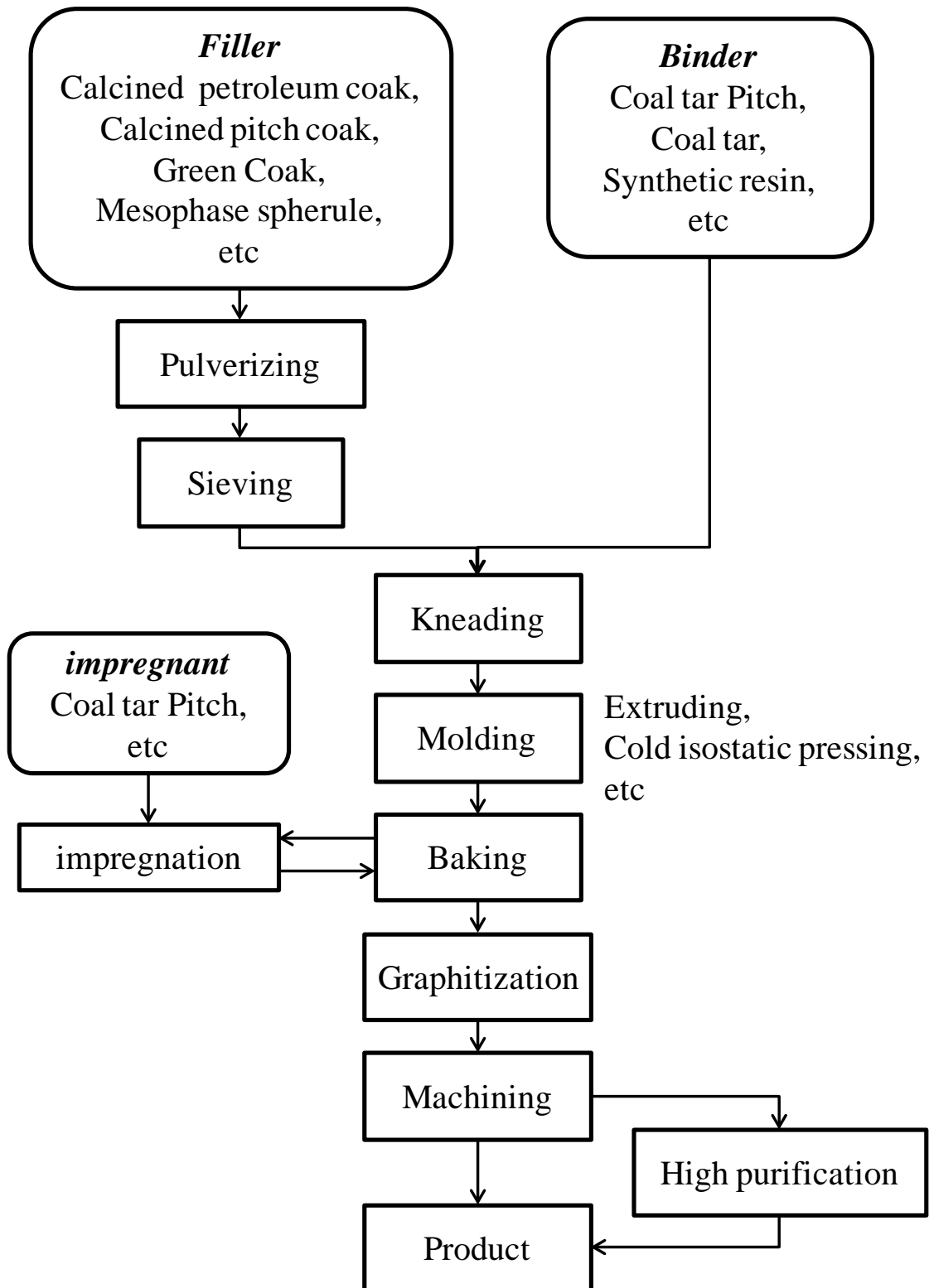


Fig. 1.2 Typical manufacturing process of carbon materials.

1.4 炭素材料の用途

1.1 節にて身の回りにある炭素材料について触れた、本節では産業分野を中心に主だったものを幾つか示す。炭素材料の用途については多くの書籍があるので、詳細はそれらを参照されたい[12,14,17,19,22,23]。

(1)冶金用途

冶金工業において、耐熱性の高い黒鉛質のるつぼやポートが頻繁に使用される。例えば鉄や銅中の酸素や窒素ガス分析するためのるつぼ、原子炉の燃料棒を鑄造する場合のウラン用のるつぼ、包装用などのアルミ蒸着用のるつぼ等がある[22]。その他、超硬合金の焼結等に使用されるホットプレス用、もしくは、銅、鋳鉄、アルミ合金等の連続鑄造に使用されるダイスに使用される[23]。

(2)放電加工用途

放電加工は 1943 年にソビエトの Razarenko 夫妻により開発された加工方法であり、現在では金型を加工する場合に利用されることが多い[22]。その原理は電極と加工物を数十～数百 μm の間隔で加工液中に配置し、両者の間に毎秒数百から数万回の放電を繰り返し発生させることで加工物の一部を除去し、加工するものである[23]。黒鉛材料は機械加工性に優れ複雑形状の電極の作製が可能、熱膨張係数が低く寸法精度が良い、軽量であり大型の電極が作製できる、銅電極の 1.5～2 倍以上の速度で加工が可能等の特徴がある[23]。

(3)半導体用途

シリコンの単結晶引き上げ(以下、CZ と略す。)法に使用される黒鉛として、黒鉛るつぼ、ヒーター、電極、熱遮蔽板、種結晶ホルダー等があり、原料のシリコンとそれを入れる石英るつぼ以外は大部分が黒鉛製品である[23]。また、今後さらなる成長が期待されている化合物半導体である GaAs や SiC の単結晶を成長させる装置にも使用される[24]他、これら半導体のエピタキシャル成長用のサセプターにも SiC や TaC 等のセラミックスを被覆した黒鉛材料が使用されている。

(4)エネルギー関連用途

核融合用途として、ダイバーターに代表されるプラズマ対向材に黒鉛材料が

検討されている[25]。核融合発電は重水素と三重水素を高速で衝突させヘリウムと中性子を発生し、エネルギーを生成する発電方法であり、従来の原子炉と比較し放射線物質が生じないことが大きな魅力である。しかしながら、その反応は太陽内部で起こる反応であり、その反応を生じさせるためには1億℃という高温を制御する必要がある。その中でも最も高温にさらされるプラズマ対向材に黒鉛材料が検討されてきた。プラズマ中の燃料水素よりも原子番号が大きな不純物がプラズマ中に存在すると光輻射を生じ、原子番号の約3乗に比例してエネルギーが低下するといった理由から、高温材料であり、工業的に使用でき、且つ、低Z材でもある炭素材料(Z=6)の使用が検討されてきた [23]。近年では、プラズマイオンが衝突した際の物理スパッタリング率が高い等の理由から、国際熱核融合実験炉（以下、ITERと略す。）では、炭素材料の他に、一部、高Z材であるタングステンが採用され、将来的にはフルタングステンへ以降する見込みである。その他、核融合炉においても炭素繊維複合材料(以下、CFCと略す。)へのタングステン被覆が検討されている。

1.5 接合方法の分類

金属/金属の接合方法[26,27]およびセラミックス/金属の接合方法[28,29,30]に関しては詳しい解説があるので、詳細はそれらを参照されたい。金属を接合する場合にはガス溶接、アーク溶接等の融接法や抵抗溶接、摩擦圧接等の圧接法が使用されることが多いが、高融点で脆性材料でもあるセラミックスの接合では融接法や圧接法は困難である。そのため、接着剤やろう材等の中間層を用いるほか、ボルト等による機械的な接合も使用される。

1.6 黒鉛材料の接合例

黒鉛/金属の接合例として、原子力用途での黒鉛と金属の接合[31,32,33-36]の他、黒鉛とステンレス鋼(SUS304)[37]、炭素鋼(S45C)[38]、Ni[39]、インコネル(インコネル718)[40]の接合例が報告されている。一方で、黒鉛-セラミックスの接合例はほとんどなく、一部、ろう材[41]や接着剤[42]が報告されているのみで、詳細な検討はされていない。また、これら黒鉛/セラミックスの接合は1400℃以下で接合されており、接合体の使用温度が制限されるといった問題がある。ろう材や接着剤を使用せず、直接接合することが可能であれば、高温での使用が期待できると考えられる。

1.7 放電プラズマ焼結法による接合例

放電プラズマ焼結法（以下、SPS と略す。）はセラミックスや金属の焼結において、効率的なプロセスとして、注目されている焼結方法である[43-47]。SPS 焼結法は粉体粒子間および粉体・板材間に、4～20 V 程度の低電圧で、平均出力 500～30000 A の直流大電流をパルス通電することで焼結する方法である[48]。その昇温速度は一般的に 20～100 °C/min 程度と早く、保持時間も 5～20 min 程度と非常に短いのが特徴である[48]。また、SPS はセラミックス/金属や異種の金属/金属およびセラミックス/セラミックスの接合にも使用されている。例えば、窒化チタン(以下、TiN と略す。)とハイドロキシアパタイト(以下、HAP と略す。)の粉体を出発原料とし、混合比率の違う TiN と HAP 混合粉体を中間層として 2 層重ね、TiN と HAP を焼結接合した報告がある[49]。また、酸化アルミニウム(以下、Al₂O₃ と略す。)とカーボンナノチューブ（以下、CNT と略す。）を出発原料として、Al₂O₃ に混合比率の異なる Al₂O₃ と CNT 混合粉体層を 3 層重ね焼結接合した例が報告されている[50]。

本研究では SPS 焼結法による加圧下での熱処理工程を「焼結」と表現し、その焼結工程にて得られた接合試験片を「接合体」と表現する。

1.8 本研究の背景

黒鉛材料は常圧の不活性雰囲気下で融点を持たず、耐薬品性、耐熱衝撃性に優れ、良好な電気伝導性および熱伝導性を示す。また、低密度であり軽量化に向く、自己潤滑性がある、高純度化できる等の様々な特徴を持つ。なかでも三次元的に異方性の少ない等方性黒鉛は、半導体製造部材、放電加工用電極に代表される生産部材分野、原子炉および核融合炉製造部材に代表されるエネルギー分野等に使用される工業材料として、我が国の産業を材料の観点から下支えしてきた。しかしながら、等方性黒鉛には通常 12-25 %程度の気孔があり、その機械的強度は室温ではセラミックスや金属と比較して低い。また耐酸化性に劣り、発塵性もあるといった欠点がある。これまでに黒鉛材料はこれらの欠点を補うため、炭化物との複合化[51,52]、CVD によるセラミックス[53]や熱分解炭素の被覆を検討し、実用化することで、それらの問題点を解決し付加価値を高めてきた。

一方で地球温暖化、資源枯渇の問題、3.11 に端を発した原子力事故による電

力供給の不安定さの問題から、持続可能社会、産業の省エネルギー化および安全性に対する社会の要求は日々高まっている。これらの問題点を解決するべく、自然エネルギーを利用したクリーンな太陽光発電、高温動作が可能であり電力損失の少ない SiC パワーデバイス、放射性廃棄物が出ず、資源枯渇の心配がない核融合発電技術が注目されており、これらの技術を下支えしてきた等方性黒鉛に対する要求もさらに高度化・多様化している。

1.9 本研究の目的

本研究では黒鉛の耐熱性を活かしながら、その特性を向上させるために高融点材料との接合を検討した。Table 1.1 に本研究に使用した等方性黒鉛と高融点材料の物理特性を示す。黒鉛としては等方性黒鉛をモデル材料として選定した。

等方性黒鉛は x 軸、y 軸、z 軸、3 方向の特性、具体的には線熱膨張係数(以下、CTE と略す。)、固有抵抗、曲げ強さ等を採用した場合、その最小値に対する最大値の比(異方比)が 1.1 以下の黒鉛のことであり [5]、三次元的に等方的な性質を持つといった特徴を有する。また、他の人造黒鉛材料、例えば押し出し材と比較し、かさ密度が $1.8\sim 2.0 \text{ Mg/m}^3$ 程度と比較的高く、高密度である。高融点材料としては、高熱伝導材でありこれまで黒鉛との接合が検討されたことのない AlN、耐食性・高温強度に優れている SiC、金属として代表的な高融点材料であり、核融合炉製造分野で用途が期待できる W を選定した。黒鉛とこれらの高融点材料の接合はそれほど検討されておらず、一部ろう材を使用した黒鉛と SiC または W の接合が検討されているのみである。また、ろう材による接合では、低融点の金属を使用するため、融点以上では使用は困難であり、また使用する金属によっては炭素材料の利点である耐食性も低下するといった問題点がある。本研究では中間層として、ろう材や接着剤を用いない直接接合を検討し、高温で使用可能な接合体の作製を目的とした。その接合方法としては、短時間で効率的なプロセスである SPS 法を採用し、黒鉛と高融点材料の接合を検討した。

Table 1.1 Physical properties of isotropic graphite used in this study, AlN, SiC and W.

Raw materials	Bulk density	CTE	Sublimation point	Melting point	Elastic modulus	Bending strength	Compressive strength	Tensile strength	Thermal conductivity
	Mg/m ³	10 ⁻⁶ /K	°C	°C	GPa	MPa	MPa	MPa	W/m · K
Isotropic graphite	1.8	4.7	3650	-	11	41	88	28	100
AlN	3.3	4.5	2200*	-	330	320	2100	-	100-270
SiC	3.2	4.3	2545*	-	412	490	2451	-	45-270
W	19.3	4.5	-	3400	345	-	-	-	178

*Decomposition point

1.10 本論文の構成

本論文は全 8 章よりなる。第 1 章は序論で多岐にわたる炭素材料の一端に触れ、その定義について述べた。炭素材料の長所、高温材料としての特性やその欠点について説明し、その製造方法および用途について簡単に記載した。一般に高融点であり、脆性材料でもあるセラミックスの接合方法、その中でも黒鉛の接合例を説明し、SPS によるセラミックス材料の接合に触れた。最後に研究の背景と目的を示した。

第 2 章では黒鉛と接合する材料として、これまで黒鉛と接合された報告のない AlN の接合について検討した。黒鉛と AlN の密着性を向上させるために接合する AlN には、テープキャスト法により作製した AlN テープを使用した。また黒鉛と AlN テープの間には黒鉛粉体と AlN 粉体からなる複合テープを中間層として使用した。

第 3 章では第 2 章にて示唆された焼結助剤由来の Al-Y-O 相が黒鉛基材内に浸透する現象を利用し、黒鉛板と AlN 粉体の焼結接合を検討した。その焼結温度と焼結助剤量が黒鉛と AlN の接合強度に与える影響を調査した。

第4章では第3章にて提案された Al-Y-O 相の浸透現象を利用した新たな接合方法を利用して黒鉛板と AlN 板の接合を検討した。このとき黒鉛板と AlN 板の中間層にはテープキャスト法にて作製した黒鉛/AlN 複合テープおよび AlN テープを使用した。また、比較としてテープ層を使用しない接合も検討した。その接合機構および接合強度について調査するとともに本接合の応用を検討する目的で、得られた黒鉛/AlN 接合体とステンレス鋼の反応性試験を実施した。

第5章では黒鉛板と SiC 粉体の焼結接合を検討した。SiC の焼結助剤には Al₂O₃ と Y₂O₃ を添加し、界面分析や引張試験により焼結助剤が接合に与える影響を調査し、その接合機構を提案した。

第6章では黒鉛上に mm オーダーの厚い W 層の接合をするために、第5章で得られた結果を踏まえ、SiC 粉体を中間層とした黒鉛板と W 粉体の焼結接合を検討した。界面分析や引張試験を実施し、その接合機構を提案した。

以上2章～6章で得られた研究成果を基礎として、第7章では黒鉛と高融点材料接合体の応用展開について述べた。大型化を視野に入れ、まずは Φ60×6 mm サイズの接合体の作製を検討した。そして本研究で検討した3種類の接合体に関して、期待できる用途例について言及した。また、応用展開に対する課題を纏めた。

第8章では本研究の総括を行い、得られた知見と成果を纏めた。

参考文献

- [1] M. Inagaki, Y. Hishiyama, Nyu Kabon Zairyou, Gihoudo Shuppan, Tokyo, 1994.
- [2] A. Oya in: M. Iyoda, T. Enoki, Y. Tamaura (Eds.), Tanso no Jiten, Asakura Shoten, Tokyo, 2007, pp. 356-403.
- [3] M. Shiraiishi, A. Oya, T. Kyotani, Y. Yamada, C no Kagaku to Gijyutsu, Korona Sha, Tokyo, 2002.
- [4] M. Inagaki, Kabon Furukute Atarashii Zairyou, Kougyo Tyousakai, Tokyo, 2009.
- [5] N. Akuzawa *et al.* in: E. Yasuda *et al.* (Eds.), Kabon Yogo Jiten, Agune Shofusha, 2000, pp. 216, 217, 408, 409.
- [6] T. Ishikawa, Polym. 15 (2006) 882-885. (in Japanese)
- [7] H. Nozaki, K. Nagaoka, K. Hoshi, N. ohta, M. inagaki, J. Power Sources 194 (2009) 486-493.
- [8] K. Hoshi, N. Ohta, K. Nagaoka, S. Bitoh, A. Yamanaka, H. Nozaki, T. Okuni, M. Inagaki, TANSO 240 (2009) 213-220.
- [9] J.C. Bokros, Carbon 15 (1977) 355-371.
- [10] International Committee for Characterization and Terminology of Carbon, Carbon 20 (1982) 445-449.
- [11] M. Inagaki, Kaisethu • Kabon Fuamiri, Agune Shofusha, Tokyo, 2001.
- [12] T. Terai, A. Mihara, N. Hatori, T. Notake in: T. Terai (Ed.), Shin • Tanso Zairyo Nyumon, Riarazu Sha, Tokyo, 1996, pp. 43-52, 105-110, 165-170.
- [13] I. Mochida, Tansozai no Kagaku to Kogyo, Asakura Shoten, Tokyo, 1990.
- [14] T. Ishikawa, T. Nagaoki, Shin • Tanso Kogyo, Kindai Henshusha, Tokyo, 1980.
- [15] S. Yamada, Omoshiroi Kabon no Ohanashi, Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, 1992.
- [16] S. Nagasaki, M Hirabayashi, Nigen Gokin Jyotaisushu, Agune Gijutsu Senta, Tokyo, 2010.
- [17] M. Inagaki, F. Kang, Carbon Materials Science and Engineering from Fundamentals to Applications, Tsinghua University Press, Beijing, 2006.
- [18] T. Yamashina, T. Hino, J. Nucl. Mater. 162-164 (1989) 841-850.
- [19] J. Tojo, TANSO 234 (2008) 234-243.
- [20] K. Kuroda, TANSO 221 (2006) 61-68.
- [21] I Natsume, TANSO 60 (1970) 30-38.
- [22] T. Kawanaka, K. Tsutsumi, M. Onozuka, T. Notake, N. Hatori (Eds.), Tokushu

- Tanso Seihin, Tanso Kyokai, Tokyo, 1986, pp. 57-92.
- [23] J. Aizawa *et al.* in: T. Notake *et al.* (Eds.), *Sintanso Seihin*, Tanso Kyokai, Tokyo, 1999, pp. 11-69, 107-123.
- [24] S. Nishizawa, *Jpn. Assoc. Cryst. Growth*, 40 (2013) 5-10.
- [25] S. Suzuki, K. Ezato, Y. Seki, K. Mohri, K. Yokoyama, M. Enoeda, *Fusion Eng. Des.* 87 (2012) 845-852.
- [26] K Akamatsu in: M. Toyoda, T. Ohji, K. Nishimoto, F. Minami, T. Tahara, M. Natsume (Eds.), *Sinban Yosetsu • Setsugo Gijutsu Tokuron*, Sanpo Shuppan, Tokyo, 2008, pp. 11-105.
- [27] A. Suzumura in: N. Iwamoto, S. Somiya (Eds.), *Kinzoku to Seramikku no Setsugo*, Uchida Rokakuho, Tokyo, 1998, pp. 265-283.
- [28] A. Suzumura in: *Fuain Seramikkusu Seikei • Kako to Setsugo Gijutsu Henshu Iinkai* (Ed.), *Fuain Seramikkusu Seikei • Kako to Setsugo Gijutsu*, Kougyo Chosakai, Tokyo, 1989, pp. 170-183.
- [29] N. Iwamoto, T. Suga, *Seramikkusu Setsugo Kogaku*, Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, 1990.
- [30] T. Ueno in: R. Hayami (Ed.), *Seramikkusu no Settyaku to Setugou Gijyutu*, Si Emu Si Syuppan, Tokyo, 2002, pp. 1-10.
- [31] F. Brossa, E. Franconi, P. Schiller, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 469-472.
- [32] Z. Zhou, Z. Zhong, J. Chen, C. Ge, *Fusion Eng. Des.* 85 (2010) 1513-1516.
- [33] C.Gramellini, E.Lanzoni, G.Poli, P. Spinedi, G.C.Belisario, G.Santucci, *Mater. Chem. Phys.* 11 (1984) 591-601.
- [34] M. Fukutomi, M. Fujitsuka, M. Okada, *J. Nucl. Mater.* 133&134 (1985) 769-772.
- [35] M. Fukutomi, M. Fujitsuka, M. Okada, *J. Nucl. Mater.* 128&129 (1984) 908-911.
- [36] M. Merola, M. Akiba, V. Barabash, I. Mazul, *J. Nucl. Mater.* 307-311 (1984) 1524-1532.
- [37] H. Sueyoshi, T. Nishida., *Mater. Trans.* 41 (2000) 414-419.
- [38] H. Sueyoshi, N. Fukuda, T. nishida, *Mater. Trans.* 39 (1998) 1084-1092.
- [39] H. Sueyoshi, T. Nishida, *Mater. Trans.* 42 (2001) 163-170.
- [40] H. Sueyoshi, T. Nishida, *Mater. Trans.* 42 (2001) 1945-1951.
- [41] Y. Mao, S. Li, L Yan, *Mater. Sci. Eng. A* 491 (2008) 304-308.
- [42] J. Wang, N. Jiang, H. Jiang, *Int. J. Adhes. Adhes.* 26 (2006) 532-536.

- [43] P. Anger, L.G. Yu, K.A. Khor, G. Korb, I. Zalite, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 1919-1927.
- [44] L. Gao, J.S. Hong, H. Miyamoto, S.D.D.L. Torre, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 2149-2152.
- [45] W. Li, L. Gao, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 2441-2445.
- [46] K. A. Khor, L.-G. Yu, S. H. Chan, X. J. Chen, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 1855-1863.
- [47] G. Xie, O. Ohashi, T. Yoshioka, M. Song, K. Mitsuishi, H. Yasuda, K. Furuya, T. Noda, Mater. Trans. 42 (2001) 1846-1849.
- [48] M. Tokita in: Y. Makino, K. Mizuuchi, N. Tamari, M. Ito (Eds.), *Parusu Tsudenba Purosesshingu Soseitushu*, Tei • Ai • Shi, Tokyo, 2010, pp. 1-10.
- [49] H. Kondo, A. Yokohama, M. Omori, A. Ohkubo, T. Hirai, F. Watari, M. Uo, T. Kawasaki, Mater. Trans. 45 (2004) 3156-3162.
- [50] W. R. Pinc, M. D. Prima, L. S. Walker, Z. N. Wing, E. L. Corral, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 3825-3832.
- [51] K. Kobayashi, K. Maeda, H. Sano, Y. Uchiyama, Carbon 33 (1995) 397-403.
- [52] K. Kobayashi, K. Miyazaki, I. Ogawa, T. Hagio, H. Yoshida, Mater. Des. 9 (1988) 10-21.
- [53] S. Motojima, H. Yagi, N. Iwamori, J. Mater. Sci. Lett. 5 (1986) 13-15.
- [54] Toyo Tanso Carbon Products Catalog. No. TSE-03-01 2011.6.
- [55] E. J.-M. Haussonn, Mater. Manuf. Process. 10 (1995) 717-755.
- [56] Y. Toda, T. Okura, T. Nishimura in: Y. Moriyoshi *et al.* (Eds.), *Mukizairyō Hissu 300*, Sankyo Shuppan, Tokyo, 2008, pp. 492, 493, 509.

第2章 黒鉛と AlN テープの接合

2.1 緒言

第1章で述べたように、炭素材料は常圧下で融点を持たず、耐薬品性、耐熱衝撃性に優れ、良好な電気伝導性および熱伝導性を示す。また、低密度であり軽量化に向く、自己潤滑性がある、高純度化できる等の様々な特徴を持つ。このため、製鋼用電極、カーボンブラシ、放電加工用電極、半導体用の炉内部材、メカニカルシール等の工業製品に広く使用されている。

しかしながら、室温におけるその機械的強度は他の材料と比較し低いといった問題点がある。それに加え、高温で Fe、Co、Ti、Mo 金属と炭素材料が接した場合、炭素原子が金属内に拡散し、金属の融点が低下し、最終的には金属が炭化物になるといった問題もある。

これまで、炭素材料の耐酸化性を向上させる目的で、SiC や B₄C 等の炭化物と複合化 [1-3] または被覆 [4-6] するといった検討がなされている。また、ろう材を使用した、黒鉛と SiC の接合が報告されている[7]。しかしながら、一般にろう材は金属であることから、セラミックスと比較し、融点が低く[8]、CTE が高いことから、接合体の作動温度が低くなる問題がある。

AlN は黒鉛と比較し高強度・高硬度であることから、黒鉛表面に AlN を接合することができれば、黒鉛材料の補強効果や耐摩耗性の向上が期待できるとともに、炭素原子を含まないことから、高温下での金属への炭素原子の拡散を抑制できるものと考えられる。また、高熱伝導材である AlN と黒鉛を接合することができれば、放熱基板や金属の熱処理用途への適用が期待できる。しかし、AlN と黒鉛/AlN 複合材との接合例 [9] はあるが、黒鉛と直接接合した例は報告されていない。

そこで本章では、黒鉛板と AlN の接合を検討した。接合する AlN はドクターブレードを用い、テープキャスト法にて作製した AlN テープを使用した。その際、同じくテープキャスト法にて黒鉛と AlN の複合テープを作製し、黒鉛板と AlN テープの中間層として使用した。Fig. 2.1 に黒鉛/AlN 複合テープを中間層とした、黒鉛/AlN 接合体の模式図を示す。中間層は AlN 焼結体と比較し、弾性率の低い黒鉛を含んでいることから変形しやすく、黒鉛への応力集中を緩和するねらいで設けた。接合方法には、セラミックスの焼結および接合に使用

され、短時間での試料作製が可能、且つ、エネルギー効率の高い方法として SPS 法を使用した。

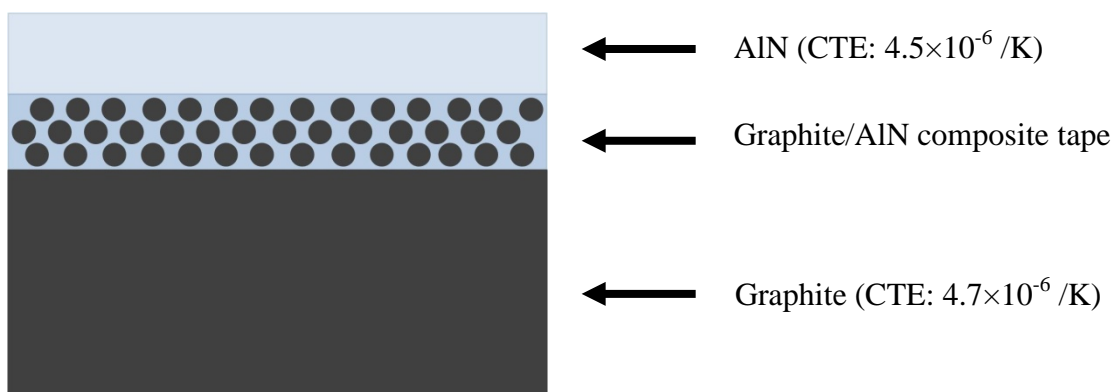


Fig.2.1 Schematic drawing of a graphite/AlN joint with graphite/AlN composite tape.

2.2 実験方法

2.2.1 出発原料

出発原料としてメソフェーズ小球体を 1200 °C で熱処理した後、2500 °C にて黒鉛化処理した球晶黒鉛（平均粒子径 26.1 μm 、純度 >99.99 %）と AlN 粉体（グレード H、平均粒子径 0.6 μm 、BET 比表面積 2.7 m^2/g 、株式会社トクヤマ製）を使用した。また、AlN には焼結助剤として Y_2O_3 (RU-P、信越化学(株)製) を添加し、それぞれ質量比で 95:5 になるよう混合した。このとき溶媒にはエタノールを使用し、自転公転ミキサー (ARE-310、株式会社シンキー製) にて、自転速度 800 rpm、公転速度 2000 rpm の条件で 5 分間混合した。混合後のスラリーは乾燥器にて、105 °C、12 時間乾燥させ混合粉を得た。

黒鉛板には AlN の CTE である $4.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ [10] に近い、 $4.7 \times 10^{-6} / \text{K}$ の等方性黒鉛（東洋炭素株式会社製、IG-12）のディスク状の基材 ($\Phi 25 \times 1.8 \text{ mm}$) を使用した。Table 2.1 に使用した等方性黒鉛の物理特性を示す。黒鉛の理論密度 ($2.25 \text{ Mg}/\text{m}^3$) を基準としたこの等方性黒鉛の相対密度は 79 % であり、一般的なセラミックスと比較し多孔質である。

Table 2.1 Physical properties of isotropic graphite used for the base material of the joints.

Base material	Bulk density	Bending strength (3-point)	Coefficient of thermal expansion (350-450 °C)	Average pore radius	Open porosity
	Mg/m ³	MPa	10 ⁻⁶ /K	μm	%
Isotropic graphite	1.78	41	4.7	1.9	16

2.2.2 接合方法

球晶黒鉛と AlN 粉体を体積割合でそれぞれ 8:2 になるように自転・公転ミキサーにて、自転速度および公転速度がそれぞれ 800 rpm および 2000 rpm の条件で 5 分間混合した。その後、固形分濃度が 32 vol% となるように、分散剤、溶媒、バインダー、可塑剤として、それぞれりん酸 2-ヘチルヘキシル、2-ブタノン・エタノール混合物（体積割合 67:33）、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール・フタル酸ベンジルブチルアルコール混合物（質量割合 50:50）を添加し混合することでスラリーを得た。Table 2.2 にテープキャスト法で使用した黒鉛/AlN 混合スラリーの配合比率を示す。得られたスラリーをドクターブレード式シート成形機にて塗工し、室温乾燥の後に膜厚 150 μm の黒鉛/AlN 複合テープを得た。また、黒鉛を添加しないこと以外は同様の方法で、固形分濃度が 25 vol% となるように、膜厚 140 μm の AlN シートを作製した。Table 2.3 にテープキャスト法で使用した AlN スラリーの配合比率を示す。

Table 2.2 Slurry Composition for tape casting of graphite/AlN composite tape.

Materials	Function	Ratio	
		vol. %	mass %
Graphite	Filler	25.9	35.4
AlN	Filler	6.5	13.2
2-Ethylhexel phosphate	Dispersant	4.4	2.9
2-Butanone and Ethanol mixture	Solvent	44.7	35.4
Polyvinyl butyral	Binder	12.7	8.9
Polyethylene glycol and Benzyl butyl phthalate mixture	Plasticizer	5.9	4.1
Total	-	100.0	100.0

Table 2.3 Slurry Composition for tape casting of AlN tape.

Materials	Function	Ratio	
		vol. %	mass %
AlN	Filler	25.0	55.1
2-Ethylhexel phosphate	Dispersant	1.0	0.7
2-Butanone and Ethanol mixture	Solvent	55.0	30.0
Polyvinyl butyral	Binder	8.0	6.0
Polyethylene glycol and Benzyl butyl phthalate mixture	Plasticizer	11.0	8.2
Total	-	100.0	100.0

その後、黒鉛板に、黒鉛/AlN 複合テープと AlN テープを重ね、SPS にて焼結した。焼結は真空雰囲気下(10 Pa 以下)、圧力は 30 MPa、焼結温度 1900 °C、5 分間保持し、自然冷却を行った。Fig. 2.2 に黒鉛/AlN 接合における SPS 内部の模式図を示す。試料と電極の間には黒鉛シート(PF-50、東洋炭素株式会社製)、黒鉛製パンチ、黒鉛製スペーサーを配置し、黒鉛ダイス側面に設けられた $\Phi 1$ mm の測温用の穴部分を放射温度計にて測温することで、焼結温度とした。

作製した接合体は、研削盤にて表面を研磨した後に、アルキメデス法によるかさ密度測定、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析(以下、SEM-EDS と略す。)による観察(ERA-8800FE、株式会社エリオニクス製)、X 線回折(以下、XRD と略す。)測定(JDX-3530M、日本電子株式会社製)、3 点曲げ試験(EZ-L、株式会社島津製作所製)を実施した。XRD 測定には CuK α 線を使用した。3 点曲げ強さは、下部支点間距離を 15mm とし、接合した AlN 側を圧縮面、黒鉛基材側を引張り面として、クロスヘッド速度 0.5 mm/min として測定した。このとき曲げ試験片のサイズは幅 1.8 mm、厚み 1.8-1.9 mm とした。

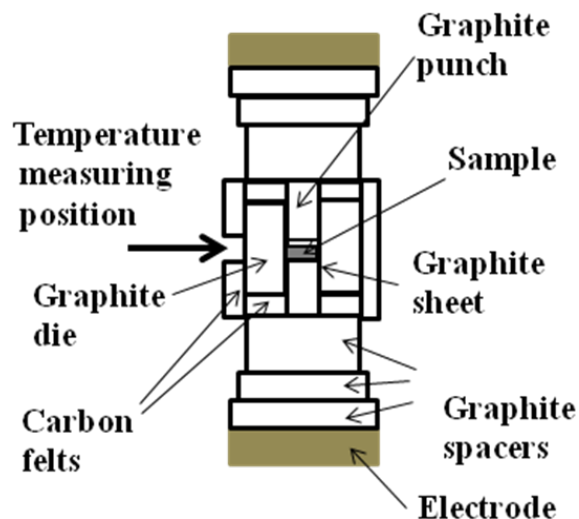


Fig. 2.2 SPS setup for graphite/AlN joining.

2.3 結果および考察

Fig. 2.3 (a) に黒鉛/AlN 複合テープを中間層に用いた黒鉛/AlN 接合体の断面 SEM 写真を示す。Fig. 2.3 (b)は AlN 層と黒鉛/AlN 中間層の、(c)は黒鉛/AlN 中間層と黒鉛の接合界面の拡大図を示す。焼結、加工後の AlN 層および黒鉛/AlN 中間層の厚みはそれぞれ 40 μm および 70 μm 程度であった。Fig. 2.3 (b)および(c) から、それぞれの接合界面に亀裂や空隙は観察されず、良好な接合界面を有していることが分かる。

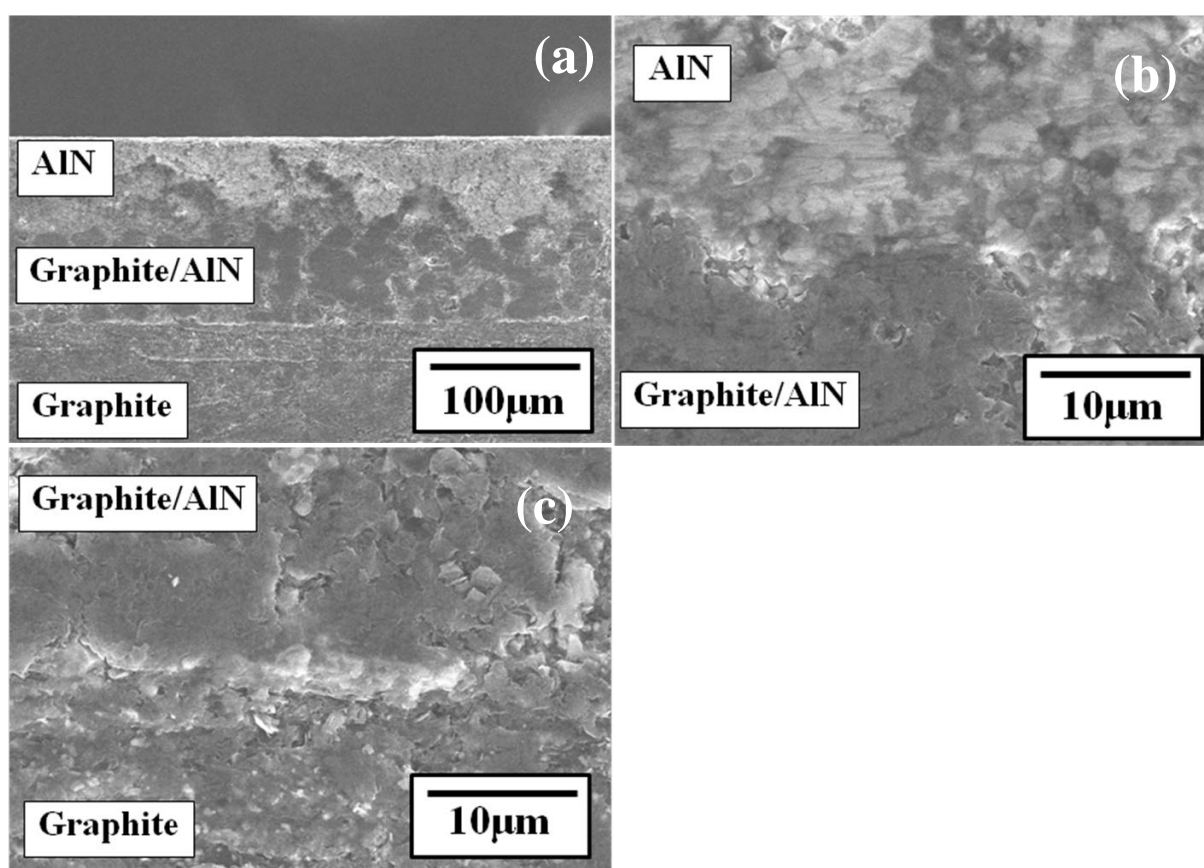


Fig. 2.3 Cross-sectional SEM images of the graphite/AlN joint (a), at the interface part between AlN and graphite/AlN interlayer (b), and at that between graphite/AlN interlayer and graphite (c).

Fig. 2.4 に黒鉛/AlN 接合体断面の面分析の結果を示す。黒鉛/AlN 中間層の黒鉛粒子の周辺に Al 元素が均一に分布している様子が分かる。また、AlN の焼結助剤として添加した Y_2O_3 由来の Y 元素のほとんどが、黒鉛基材内に存在していることが分かる。Fig. 2.5 に Y_2O_3 - Al_2O_3 系の状態図を示す [11]。一般に、 Y_2O_3 を添加した AlN の焼結では、AlN 表面に存在する Al_2O_3 と Y_2O_3 が反応することで、Al-Y-O 系液相が生成し、液相焼結されることが知られている [12]。このとき、 Y_2O_3 - Al_2O_3 系の状態図中に示されるように、 Al_2O_3 が 35 mass% や 60 mass% の付近に共晶点があり、1800 °C 付近にて Al-Y-O 系液相が生成する。本研究で使用した黒鉛基材の平均気孔半径は 1.9 μm であり、その開気孔率は 16 % と、一般的なセラミックスと比較し、多くの開気孔を有している (Table 2.1)。そのため、SPS により Y_2O_3 を含んだ AlN テープおよび黒鉛/AlN 複合テープと黒鉛板を焼結した場合、焼結中に Al-Y-O 系液相が生成し、その後、30 MPa の加圧下で Al-Y-O 相は AlN から押し出され、黒鉛基材の開気孔部に浸透したものと考えられる。実際、Y 元素の分布は黒鉛/AlN 中間層や AlN 層には殆ど見られず、Al-Y-O 系液相はほぼ全て黒鉛基材側に移動してしまっているとみなされる。 Y_2O_3 の融点は 2425 °C と非常に高く、 Y_2O_3 自身が融解し黒鉛に浸透したとは考えにくい。黒鉛側で Al の分布はごく少量ではあるが観察され、AlN 粒子表面に存在する酸化膜によって Al-Y-O 系液相が形成されている可能性がある。

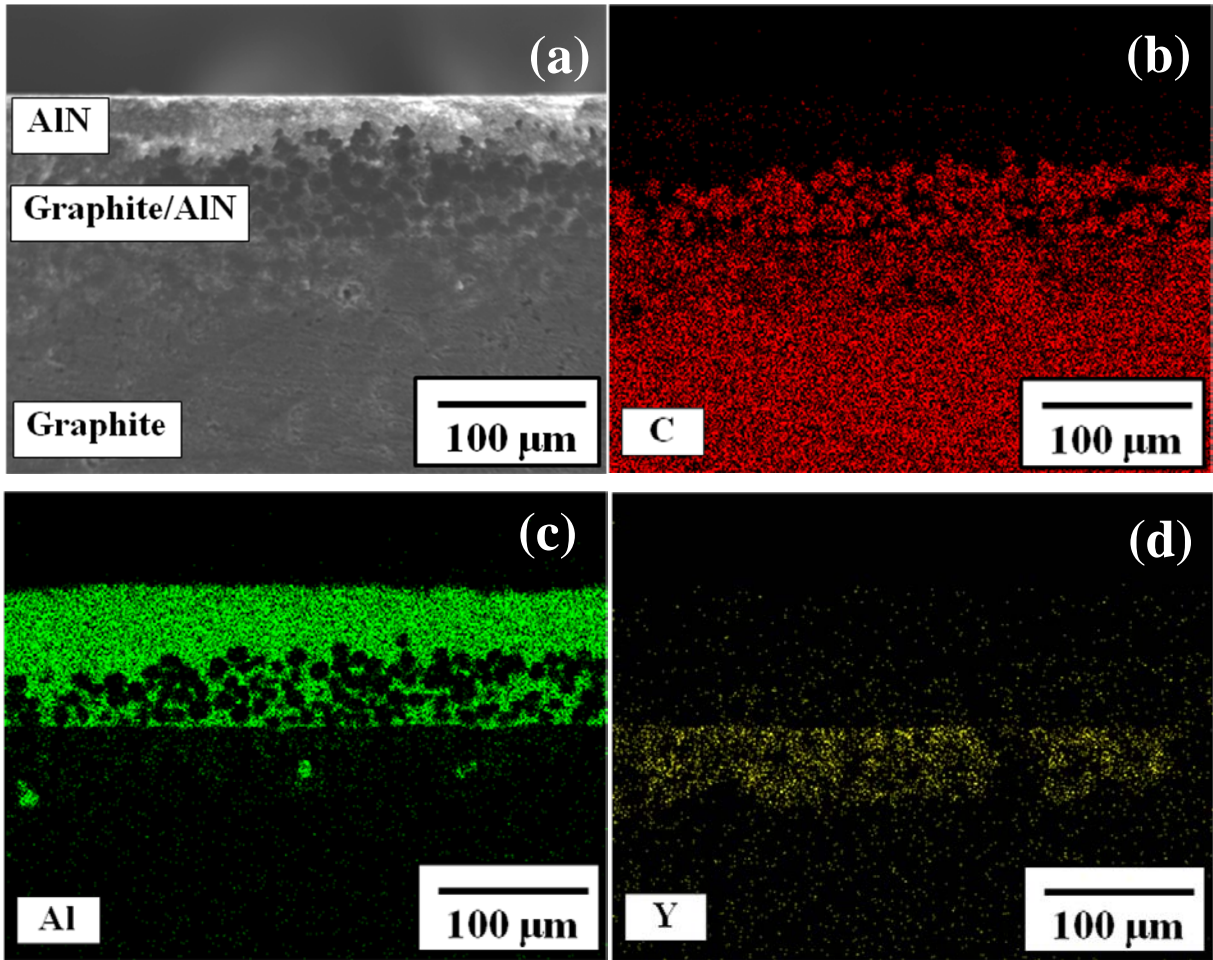


Fig. 2.4 Cross-sectional SEM image of the graphite/AlN joint (a) and Elemental analyses of C (b), Al (c), and Y (d).

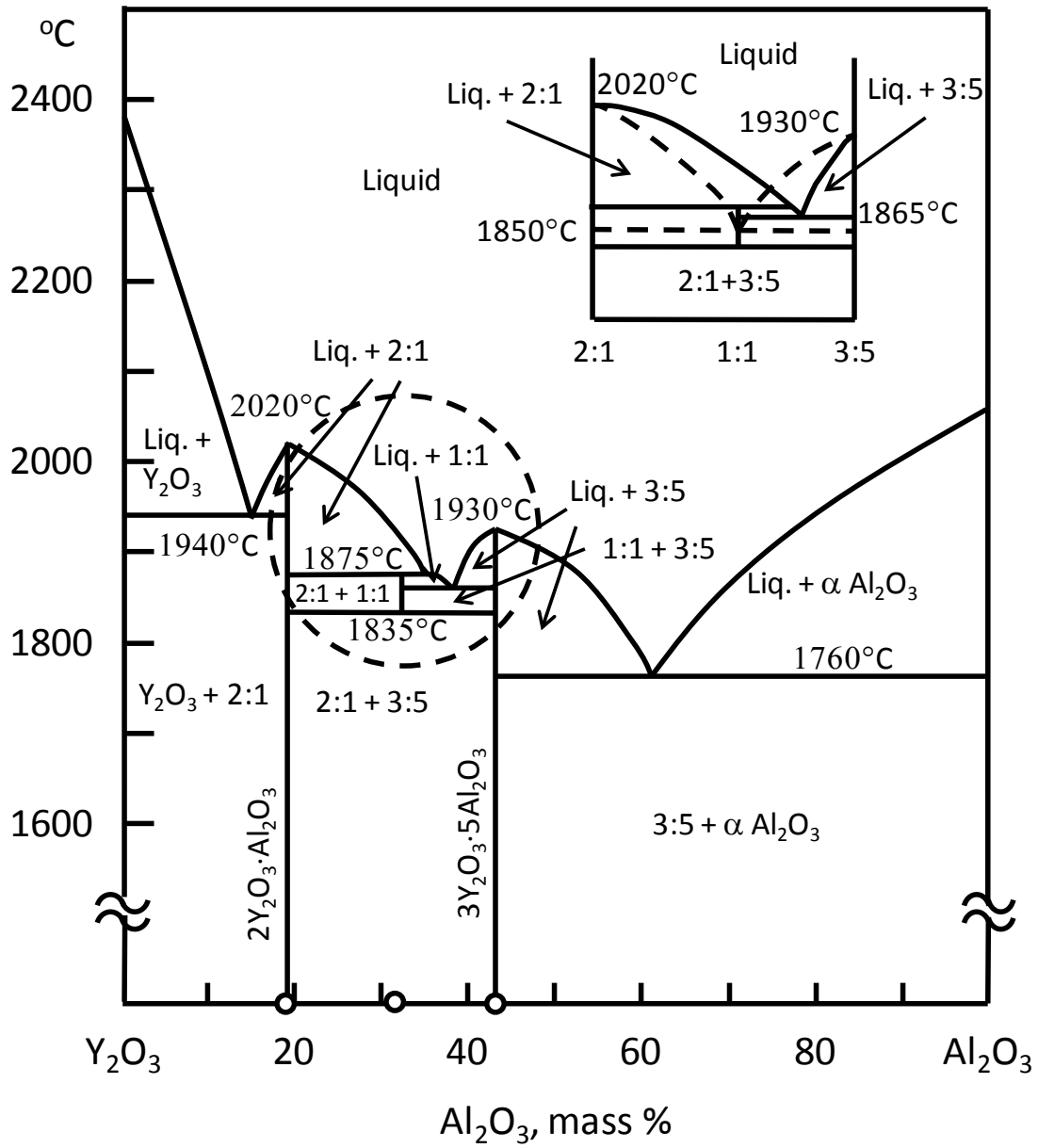


Fig. 2.5 Phase diagram in the yttrium oxide - alumina system.

Fig. 2.6 に黒鉛/AlN 接合部の XRD パターンを示す。回折角 21° 付近に同定できない微小ピークはあるが、それを除けば出発原料として使用した黒鉛、AlN、 Y_2O_3 に起因するピークのみである。Al-Y-O 相のピークは明瞭には認められないが、アモルファス相として存在しているのではないかと考えられる。また、 Al_4C_3 等の黒鉛と AlN の反応物は確認されない。

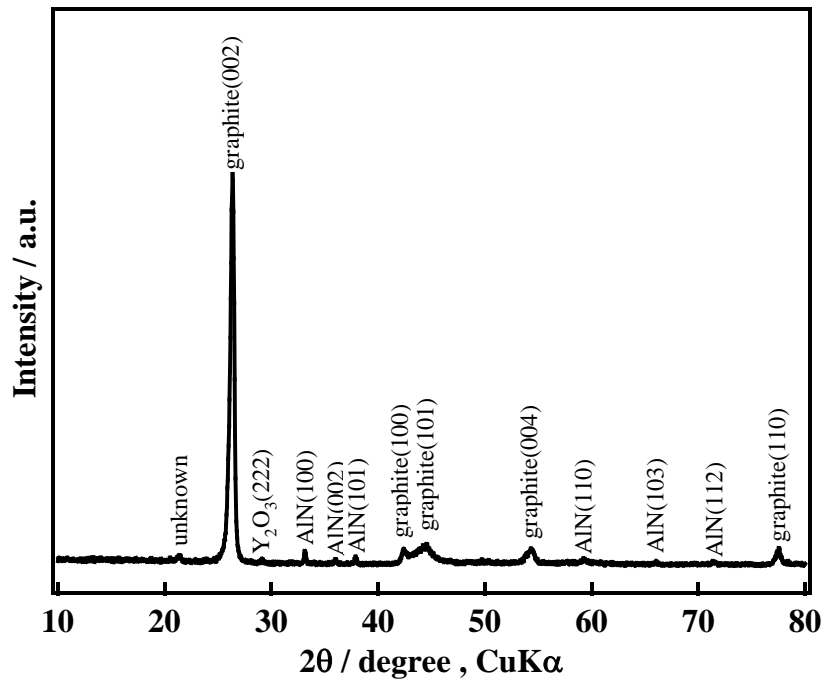
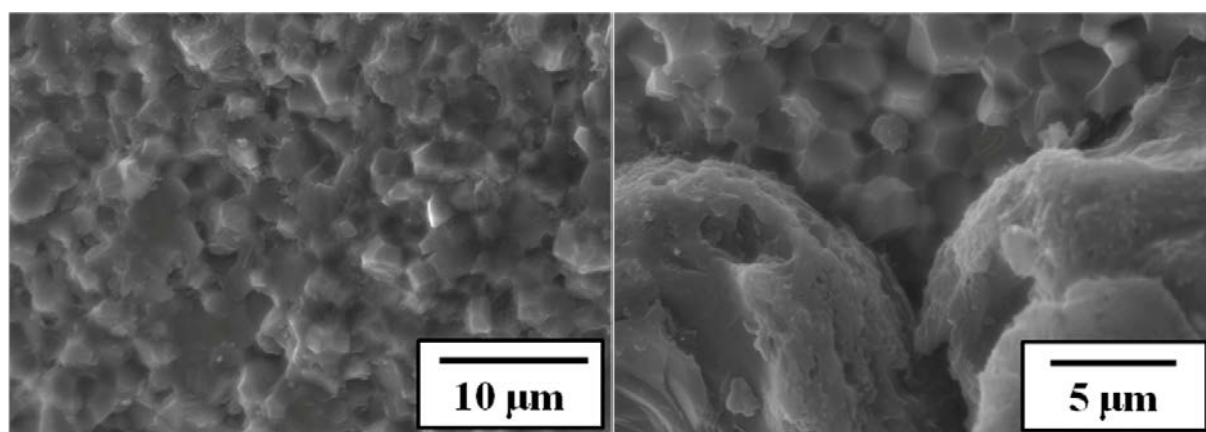


Fig. 2.6 XRD pattern of the graphite/AlN joint prepared at 1900 °C.

面分析の結果から、焼結助剤として添加した Y_2O_3 は、Al-Y-O 系液相となって黒鉛基材に浸透したことが推定された。焼結助剤が AlN 層に存在しない場合、AlN 粒子が十分に焼結していないことが懸念されるため、AlN 粒子が粒成長しているかどうかを確認するために、曲げ試験後の破断面の SEM 観察を実施した。Fig. 2.7 (a)に AlN 層の、(b)に黒鉛/AlN 中間層との境界層の破断面観察結果を示す。Fig. 2.7 (a)から AlN 粒子は約 $2\ \mu\text{m}$ の粒子サイズに粒成長していることが確認された。Fig.2.7 (b)から黒鉛/AlN 中間層と AlN 間に空隙はなく黒鉛/AlN 中間層の AlN と AlN 層の AlN が焼結し、十分に一体化している様子が観察された。



(a) AlN sintered layer

(b) Graphite/AlN boundary

Fig. 2.7 Fractured surfaces of the graphite/AlN joint. AlN ceramic layer (a) and boundary between the AlN ceramic layer and graphite/AlN interlayer (b).

Table 2.2 に作製した黒鉛/AlN 接合体のかさ密度と見掛け曲げ強さを示す。見掛け曲げ強さは、黒鉛/AlN 接合体の弾性率が一定であるという仮定のもと、3点曲げ強さの式(2.1)から算出した。

$$\sigma = 3PL/2Wh^2 \quad (2.1)$$

ここで、 σ は見掛け曲げ強さ(MPa)、 P は破断荷重(N)、 L は下部支点間距離(mm)、 W は試験片の幅(mm)、 h は試験片の厚さ(mm)である。本接合体の AlN 層および黒鉛/AlN 層の厚みの割合は接合体全体の、それぞれ約 2%と 4%であり、AlN 層

と黒鉛/AlN 層を合計しても、その厚みは約 6 %のみである。そのため、接合体のかさ密度は 1.9 Mg/m^3 と基材黒鉛のかさ密度 1.8 Mg/m^3 とほぼ同等であり、軽量の接合体であった。一方、見掛け曲げ強さは基材黒鉛が 41 MPa であったのに対して、黒鉛/AlN 接合体では 82 MPa と 2 倍の見掛け曲げ強さを示し、黒鉛/AlN 接合体は高強度であることが示された。

Table 2.2 Physical properties of the graphite/AlN joints.

Sample	Sintering Temperature	Bulk density	Apparent bending strength
	°C	Mg/m^3	MPa
Graphite/AlN	1900	1.9	82
Graphite (reference)	-	1.8	41

2.4 結言

テープキャスト法と SPS を組み合わせることで黒鉛/AlN 中間層を使用した黒鉛/AlN 接合体を作製した。黒鉛/AlN 中間層は焼結後、厚み約 $70 \mu\text{m}$ であり、黒鉛/AlN 中間層と AlN、および黒鉛と黒鉛/AlN 中間層の接合界面には亀裂や空隙等は観察されず、良好な接合界面を有していることが分かった。その接合機構として、AlN 層と黒鉛/AlN 中間層の接合界面においては、両層にある AlN 粒子が $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ の熱処理により焼結したことで AlN 粒子同士が接合したと考えられる。また、黒鉛/AlN 中間層と黒鉛基材の界面においては、平均細孔半径が約 $1.9 \mu\text{m}$ の多孔質な黒鉛基材の中に焼結中に生じた Al-Y-O 相が、浸透し接合する機構が示唆された。得られた黒鉛/AlN 接合体はその黒鉛基材とほぼ同等のかさ密度でありながら、見掛け曲げ強さで約 2 倍の強度を示し、軽量かつ高強度な接合体であった。

参考文献

- [1] K. Kobayashi, K. Miyazaki, I. Ogawa, T. Hagio, H. Yoshida, *Mater. Des.* 9 (1988) 10-21.
- [2] Q.G. Guo, J.R. Song, L Liu, B.J. Zhang, *Carbon* 36 (1998) 1597-1601.
- [3] K. Kobayashi, K. Maeda, H. Sano, Y. Uchiyama, *Carbon* 33 (1995) 397-403.
- [4] Q.S. Zhu, X.L. Qiu, C.G. Ma, *Carbon* 37 (1999) 1475-1484.
- [5] D. Zhu, P. Hing, P. Brown, Y. Sahai, *J. Mater. Process. Technol.* 48 (1995) 517-523.
- [6] K.Z. Li, J. Wang, X.B. Ren, H.J. Li, W. Li, Z.Q. Li, *Mater. Des.* 44 (2013) 346-353.
- [7] Y.G. Mao, S.J. Li, L.S. Yan, *Mater. Sci. Eng. A* 491 (2008) 304-308.
- [8] M.H. Yu, B. Zhou, D.B Bi, D. Shaw, *Mater. Des.* 31 (2010) 2478-2482.
- [9] W. Chen, Y. Miyamoto, *Trans. JWRI* 40 (2011) 41-45.
- [10] E.J.M. Haussonn, *Mater. Manuf. Process.* 10 (1995) 717-755.
- [11] N.A. Toropov, I.A. Bondar, F.Y. Galadhov, K.S. Nikogosyan, N.V. Vinogradova, *Izu. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.* 7 (1964) 1158-1164.
- [12] M. Kasori, F. Ueno, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 435-443.

第3章 Al-Y-O 相の浸透を利用した黒鉛と AlN 粉体の焼結接合

3.1 緒言

AlN は高熱伝導性を有し、熱膨張係数が低く熱衝撃性に優れ、絶縁材料である[1]ことから、アルミナなどの従来のセラミック基板と比較し、高性能の基板として優れた特徴をもつ[2]。黒鉛材料に高強度・高硬度なセラミックスを接合することにより、黒鉛を補強する効果が期待できるが、黒鉛とセラミックスの接合はほとんど検討されていない。高温で使用可能な黒鉛/セラミックスの接合ができれば、黒鉛材料の用途はより広がるものと期待できる。

第2章では黒鉛基材の強度向上を目的として、テープキャスト法にて作製した黒鉛/AlN 複合テープを中間層として、AlN テープと黒鉛の接合を検討した。得られた接合体はその黒鉛基材と比較し同等のかさ密度でありながら、曲げ試験の結果、見掛け曲げ強さが約2倍になることを示した。また、黒鉛/AlN 複合テープおよび AlN テープに存在していた Al-Y-O 相が黒鉛基材の中へ熔融浸透する現象が認められた。Si₃N₄ パイプやムライトの接合において、中間層としてガラス相を使用する接合方法が提案されている[3,4]。これらの接合において、濡れ性が高く、ろう材と比較し CTE の差が小さい Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 相がセラミックスを接合させているが、セラミックス基材内に Al-Y-O 相が浸透するといった現象は報告されていない。

本章ではこの浸透現象を利用した黒鉛と AlN の接合を検討するために、出発原料を黒鉛板と AlN 粉体とし、焼結助剤として AlN に添加した Y₂O₃ の添加量と、その焼結温度が黒鉛と AlN の接合強度に与える影響を検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 出発原料

黒鉛板には AlN の CTE である $4.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ に比較的近い材質として、CTE が $4.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ である等方性黒鉛(東洋炭素株式会社製、IG-12)を選定し、 $\Phi 25 \times 4$ mm のサイズの円盤状試料を使用した。出発原料として、AlN 粉体(平均粒子径=1 μm 、H-グレード、株式会社トクヤマ製)を使用し、焼結助剤として Y₂O₃ 粉体(RU-P、信越化学株式会社製)を質量比でそれぞれ 100:0、97.5:2.5、95:5.0、90:10 になるように混合した。このとき溶媒にはエタノールを使用し、自転公転ミキサ

一(ARE-310、株式会社シンキー製)にて、自転速度 800 rpm、公転速度 2000 rpm の条件で 5 分間混合した。混合後のスラリーは乾燥器にて、105 °C、12 時間乾燥させ混合粉を得た。

3.2.2 接合方法

黒鉛板($\Phi 25 \times 4$ mm)の上・下に 1.8 g の AlN 粉体を置き SPS にて焼結接合を行った。Fig. 3.1 に黒鉛/AlN 接合前の試料配置の模式図を示す。SPS による焼結条件は真空雰囲気下(10 Pa 以下)、焼結温度 1700-1900 °C、圧力 30 MPa にて 5 分間保持とした。試料と電極の間には黒鉛シート(PF-50、東洋炭素株式会社製)、黒鉛製パンチ、黒鉛製スペーサーを配置し、黒鉛ダイス側面に設けられた $\Phi 1$ mm の測温用の穴部分を放射温度計にて測温することで、焼結温度とした。

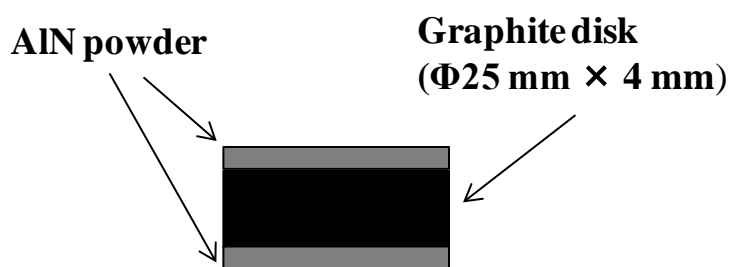


Fig. 3.1 Schematic drawing of the test sample before sintering.

3.2.3 評価方法

作製した接合体は、表面を平面研削盤（プレパラップステップオート、株式会社マルトー製）により $\Phi 25 \times 6$ mm のサイズになるように研削後、ダイヤモンドカッター（ミリオンカッター II、株式会社マルトー製）により、4 mm \times 4 mm \times 6 mm のサイズに切断し、SEM-EDS 観察(ERA-8800FE、株式会社エリオニクス製)、引張強さによる接合強度測定(EZ-L、(株)島津製作所製)を実施した。Fig. 3.2 に引張試験に使用した治具の模式図を示す。引張強さは、各層の接合面積が 4 mm \times 4 mm になるように、エポキシ系接着剤(Hysol E-60HP、ヘンケル社製)にて、上下の SiC 焼結体と SUS 治具を接着し、SUS 治具を 0.5 mm/min で引っ張ることで測定した(各 n=7)。接着条件は 80 °C、24 時間とした。

結晶相を同定するために 4 mm \times 4 mm \times 6 mm のサイズの接合体を乳鉢にて粉砕

し、CuK α 線を用い XRD 測定(Ultima IV、株式会社リガク製) を行った。

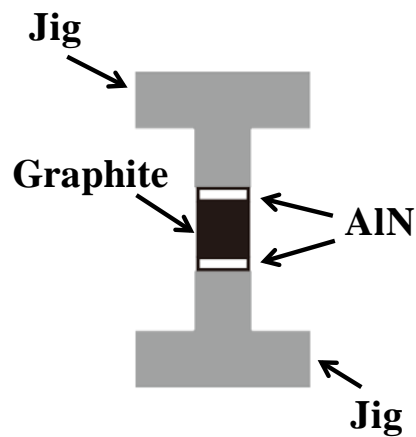


Fig. 3.2 Schematic drawing of the jigs used for the tensile testing of the joints.

3.3 結果および考察

3.3.1 接合温度が接合強度に与える影響

Fig. 3.3 (a) に 1700 °C で焼結した黒鉛/SiC 接合体、(b) に 1900 °C で焼結した黒鉛/SiC 接合体の SEM 写真を示す。このとき、焼結助剤量は AlN:Y₂O₃ が質量比で 95:5 になるように添加した。1700 °C で焼結した接合体では、黒鉛と AlN 界面に明らかな空隙が観察でき、AlN 粒子は粒成長していないことが確認できる。またこの場合、素手で簡単に黒鉛と AlN を剥がすことができ、十分な接合強度を有していないことが確認できた。一方で、1900 °C で焼結した接合体では黒鉛と AlN は強固に接合し、黒鉛と AlN の界面に亀裂や剥離は認められなかった。AlN 粒子は 2 μ m 程度まで粒成長し、AlN 層は緻密化していた。

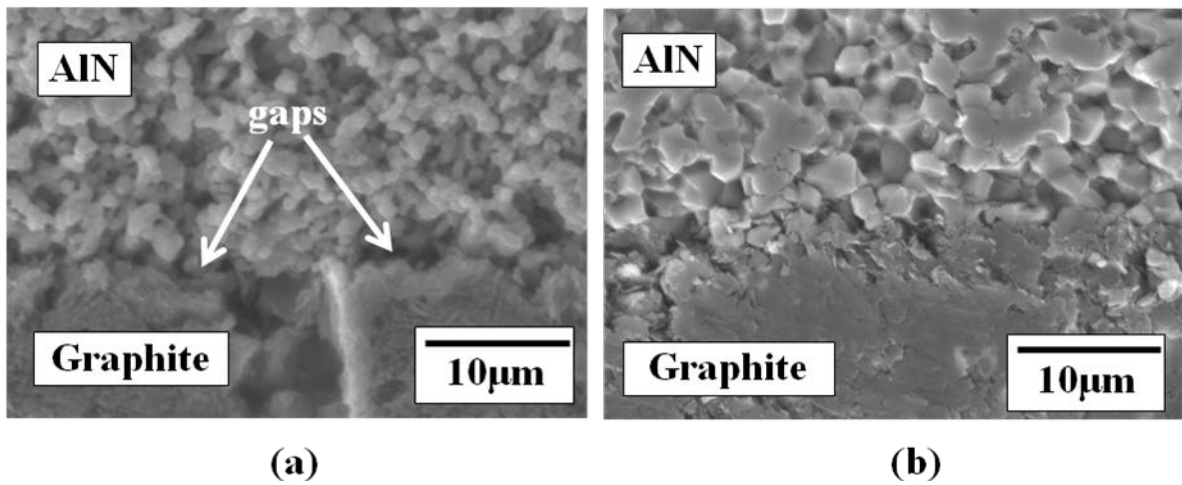


Fig. 3.3 Cross-sectional SEM images of the AlN/graphite joints prepared at 1700 °C (a), and 1900 °C (b) with 5 mass% Y_2O_3 additive.

Fig. 3.4 (a) に 1700 °C で焼結した接合体の、(b) 1900 °C で焼結した接合体の断面 SEM 観察と C、Al、Y 元素の面分析の結果を示す。1700°C 接合体において、焼結助剤として添加した Y_2O_3 に起因する Y 元素は AlN 層に均一に分布していることが分かる。一方で、第 2 章での AlN テープと黒鉛板の接合と同様に、AlN 粉体を出発原料とした場合においても、1900 °C 接合体において大部分の Y 元素は黒鉛基材内に存在している。ここでは示さなかったが Y が黒鉛基材に浸透している現象を示す Y 分布が、1800 °C 接合体においても観測された。本接合体においても、開気孔率が 16 % である黒鉛基材の開気孔に、SPS による 30 MPa の圧力により、熔融した Al-Y-O 相が押し込まれたものと推察される。

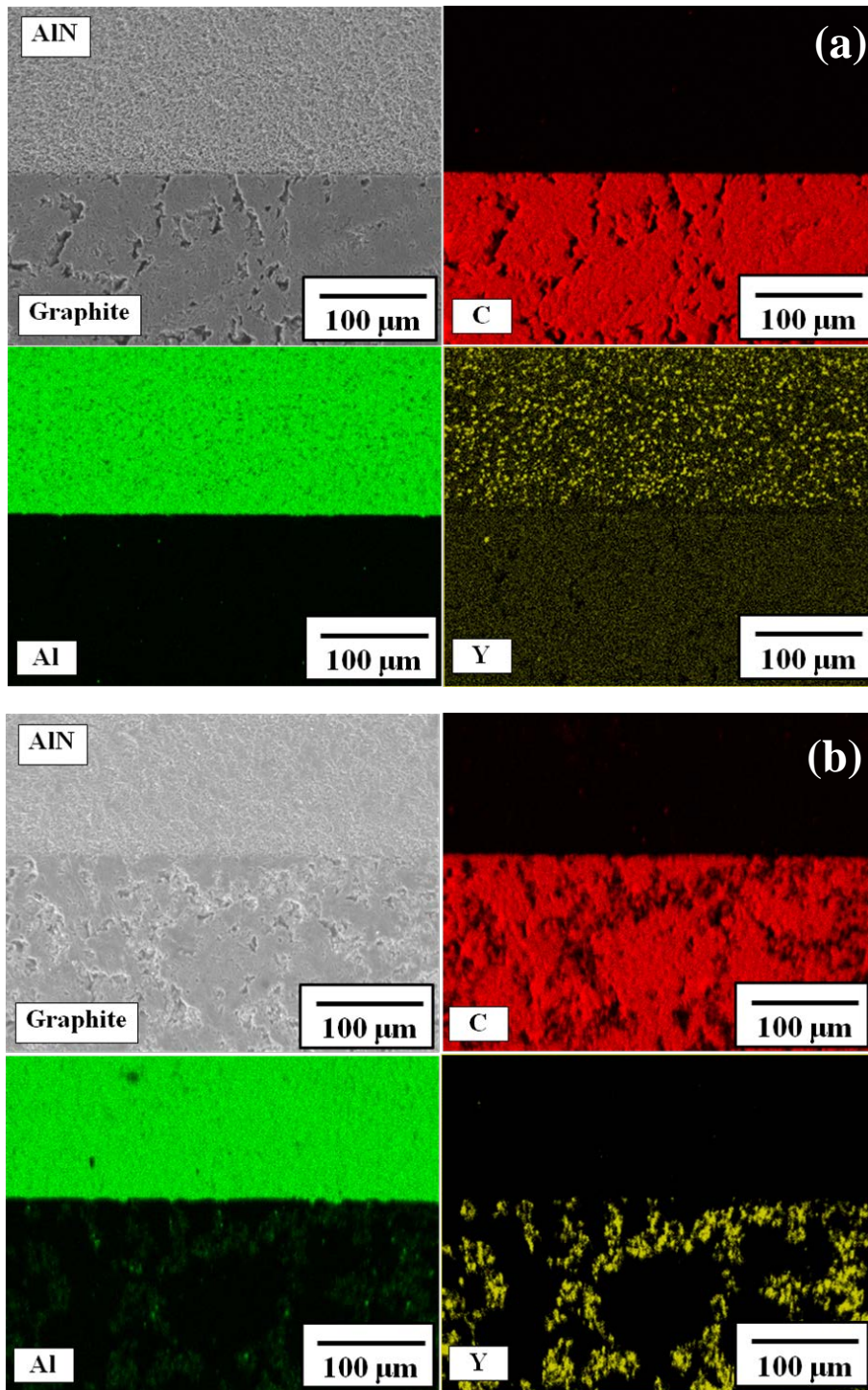


Fig. 3.4 Cross-sectional SEM images and elemental mapping images of C, Al, and Y at the interface of the AlN/graphite samples prepared at 1700 °C (a), and 1900 °C (b) with 5 mass% Y_2O_3 additive.

Fig. 3.5 に黒鉛/AlN 接合体の XRD パターンを示す。Al₂Y₄O₉ は上述の Al-Y-O 液相が冷却・固化し、結晶化したものと考えられる。この Al-Y-O 相は前章でも論じたように Y₂O₃ と AlN 粒子表面の酸化膜が反応し生成したものと考えられる。XRD で測定する限りでは AlN と黒鉛の間に化学反応はなく、黒鉛と AlN の接合は物理的な接合のみであると考えられる。

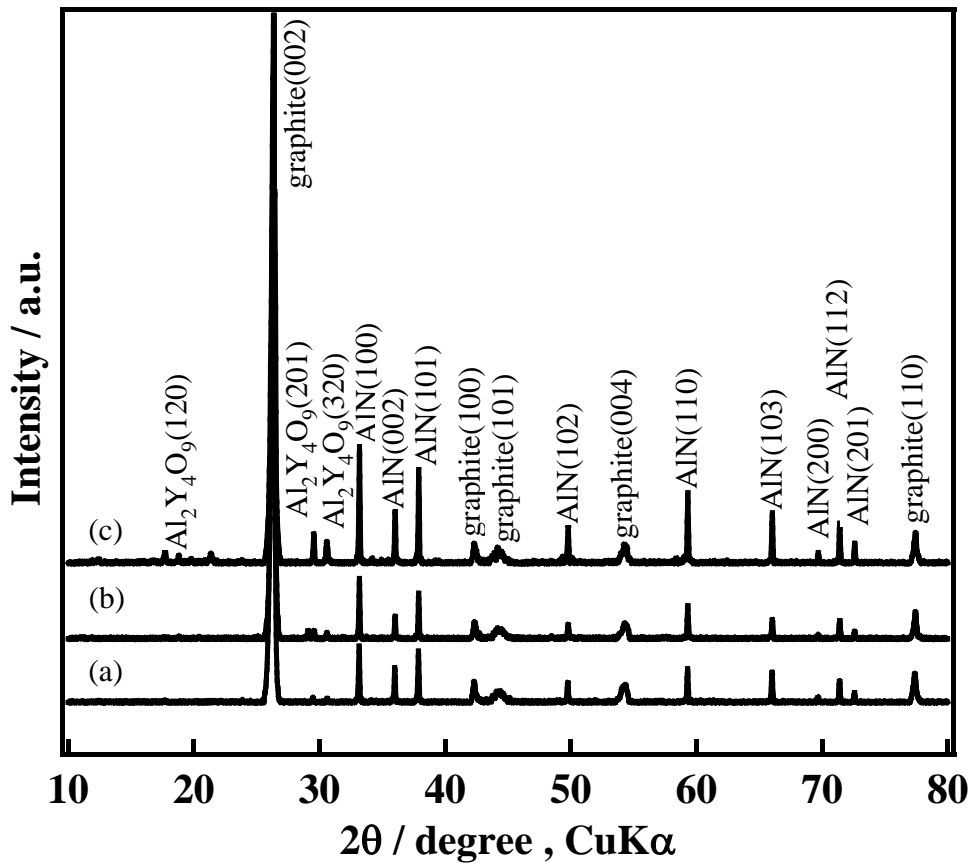


Fig. 3.5 XRD patterns of the AlN/graphite joints prepared at 1700 °C (a), 1800 °C (b), and 1900 °C (c).

Fig. 3.6 に黒鉛/AlN 接合体の焼結温度と引張強さの関係を示す。SEM 観察の結果から、Al-Y-O 相の浸透が認められた 1800 °C 以上において明らかに引張強さの増加が認められ、1900 °C で焼結した接合体ではその引張強さは 13 MPa に達した。1800 °C 以上で接合した接合体において、破断は黒鉛と AlN の界面ではなく、界面付近の黒鉛部で破断した。

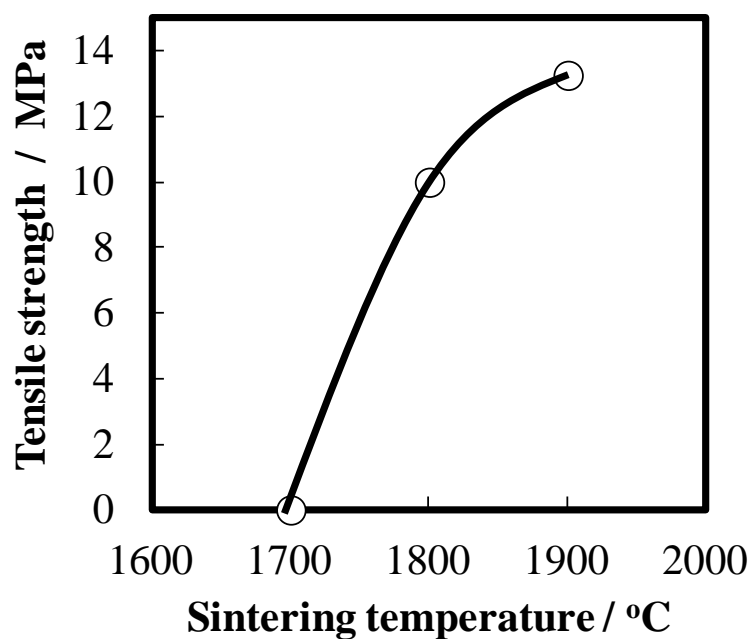


Fig. 3.6 Joining strength of AlN/graphite joints as a function of sintering temperature.

3.3.2 焼結助剤量が接合強度に与える影響

焼結助剤量が接合強度に与える影響を調査するため、 Y_2O_3 の添加量を 0~10 mass% の範囲で変化させ、接合体の引張試験を実施した。このとき焼結温度は 1900 °C とした。Fig. 3.7 に接合体に添加した Y_2O_3 量とその引張強さの関係を示す。 Y_2O_3 添加量の増加とともに引張強さは増加した。 Y_2O_3 の添加量が 0~10 mass% の範囲では、10 mass% 添加した場合において、その引張強さは最大となり、19 MPa となった。焼結助剤を添加していない接合体において、引張試験後の破断面は黒鉛と AlN の界面であり、その接合強度は 3 MPa であった。これは AlN 粒子を 1900 °C、30 MPa という高温、高圧下で押し付け、セラミックスと比較し柔らかい黒鉛に機械的に挿入した場合は、ほとんど接合強度を持たないことを意味している。一方で、焼結助剤を添加した試料においてはどれも、引張試験後の破断面は接合界面付近の黒鉛部であった。本試験で使用した黒鉛基材の引張強さは 28 MPa であることから、接合後、黒鉛の強度は残留応力により低下したものと考えられる。

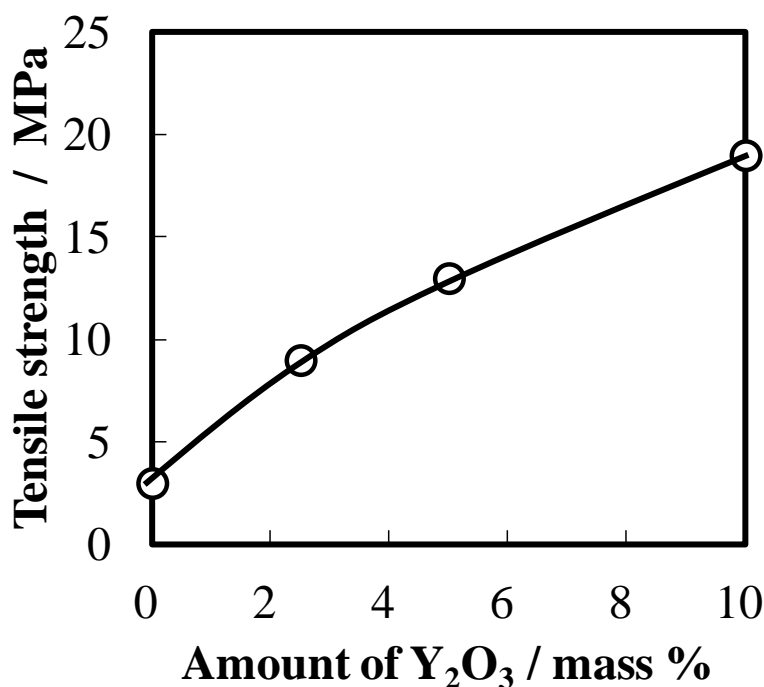


Fig. 3.7 The relationship between tensile strength of AlN/graphite joints and the amount of Y_2O_3 additive.

Fig. 3.8 (a) に Y_2O_3 を添加していない接合体の、(b)に Y_2O_3 を 10 mass% 添加した接合体の断面 SEM 写真と面分析の結果を示す。両接合体は焼結温度 1900 °C にて接合している。焼結助剤を用いない場合、接合界面に明らかな空隙が認められた。一方で、 Y_2O_3 を 10 mass% 添加した接合体において、その接合界面に空隙や剥離はなく良好な接合界面を示し、AlN 粒子も 5 μ m 程度まで粒成長していることが分かる。この場合、面分析の結果から、Y 元素が明らかに黒鉛基材に存在している。このことから、熔融した Al-Y-O 相は AlN の緻密化と黒鉛基材への浸透による接合の両方に寄与していることが分かる。

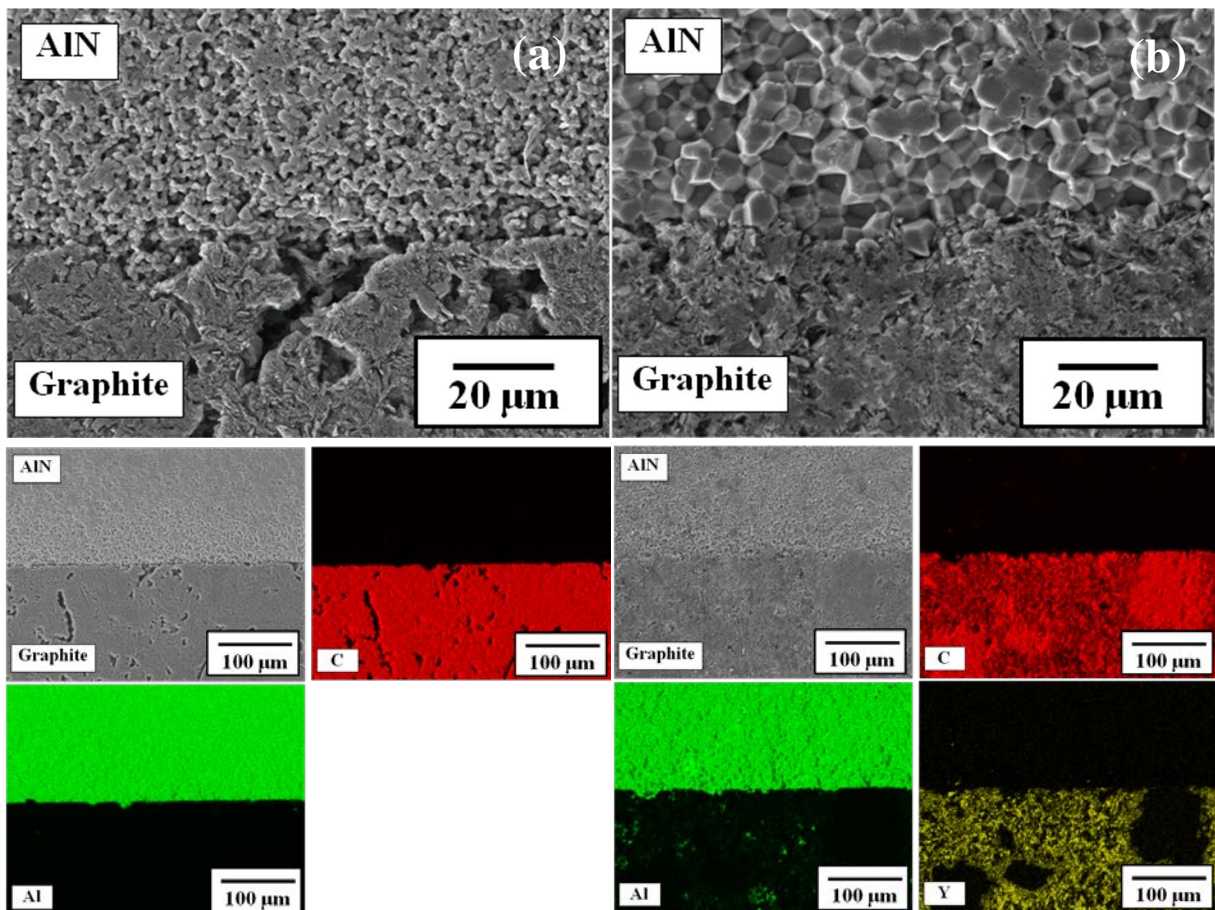


Fig. 3.8 Cross-sectional SEM images and elemental mapping images of C, Al, and Y at the interface of the AlN/graphite samples prepared without Y_2O_3 (a), and with 10 mass% Y_2O_3 additive (b).

3.4 接合機構

この Al-Y-O 相を利用した接合において、黒鉛の開気孔へ熔融した Al-Y-O 相を挿入するために必要な圧力は(3.1)式で表現される[5-7]。

$$\Delta P = -2 \gamma_{la} \cos \theta / R \quad (3.1)$$

ここで、 ΔP は熔融した Al-Y-O 相を浸透させるために必要な圧力、 γ_{la} は液相の表面エネルギー、 θ は黒鉛基材と熔融した Al-Y-O 相からなる接触角、 R は黒鉛の気孔半径である。一般にガラスやスラグ等の酸化物の液相は黒鉛に濡れないことが知られている[8,9]。つまり、黒鉛基材と熔融した Al-Y-O 相からなる接触角 θ は 90° を超えると考えられ、(3.1)式から Al-Y-O 相を黒鉛に浸透させるためには黒鉛の気孔半径に反比例して圧力を加える必要がある。

これまでの議論を基に、黒鉛と AlN の接合機構を以下のように提案する。Fig. 3.9 に接合機構の模式図を示す。焼結助剤である Y_2O_3 と AlN 表面の酸化膜から形成された Al-Y-O 相は $1800^\circ C$ 付近で液相として存在する。この Al-Y-O 相は SPS の高圧下で黒鉛の開気孔に押し込まれているものと考えられる。その後、冷却することで Al-Y-O 相は $Al_2Y_4O_9$ 相となり、そのまま黒鉛の開気孔内で固化し黒鉛と AlN を接合する。この熔融した助剤が黒鉛基材表面の開気孔内に浸透し接合する機構は、前章での AlN テープと黒鉛の接合にも同様に働いているとみなされる。Al-Y-O 相を利用した接合方法は接着剤や低融点の金属相を用いておらず、高温使用可能な接合方法として期待できる。

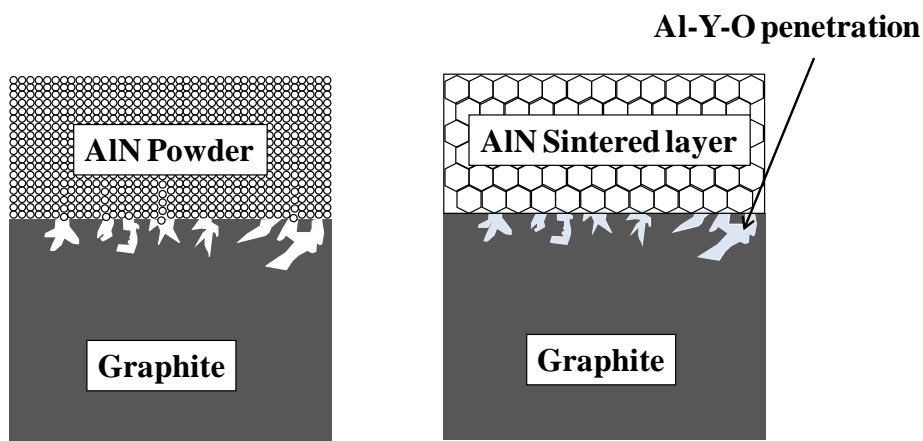


Fig. 3.9 Schematic drawing of the joining mechanism between AlN and Graphite before sintering (a), and after sintering (b).

3.5 結言

AIN の焼結助剤として Y_2O_3 を添加し、SPS にて焼結温度を 1800 °C および 1900 °C とした場合、黒鉛板と AIN が接合することが認められた。黒鉛と AIN の界面に亀裂や空隙はなく良好な接合界面を示した。その接合機構は以下のように説明できる。焼結助剤として添加した Y_2O_3 と AIN 表面に存在する酸化膜が 1800 °C 付近で、Al-Y-O 系液相を生成させ、黒鉛の開気孔に挿入されるものと考えられる。冷却中その Al-Y-O 相は固化して結晶化し、黒鉛の開気孔内にとどまることで黒鉛と AIN が物理的に接合したものと推定される。その引張強さは Y_2O_3 を 10 mass% 添加した場合は 1900 °C 焼結において、19 MPa であった。この Al-Y-O 相を基材内に浸透させる接合方法は、高温で使用できる黒鉛の新たな接合方法として期待できる。

参考文献

- [1] E.J.M. Haussonn, *Mater. Manuf. Process.* 10 (1995) 717-755.
- [2] T. Minamoto, Y. Nagai in: *Tei • Ai • Shi Henshubu* (Ed.), *Shinjidai o Hiraku Naitoraido Ceramikkusu, Tei • Ai • Shi*, 2001. pp. 371-378.
- [3] Y.J. Lin, S.H. Tu, *Ceram. Int.* 35 (2009) 1311-1305.
- [4] N. Kondo, H. Hyuga, H. Kita, K. Hirao, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 118 (2010) 959-962.
- [5] R.M.K Young, *Mater. Sci. Eng. A* 135 (1991) 19-22.
- [6] A.C. Venetti, *Progress in Materials Science Research*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2007.
- [7] Y. Nishida, *Kinzokuki Fukugo Zairyo Nyumon*, Korona Sha, Tokyo, 2011.
- [8] P. Shen, H. Fujii, K. Nogi, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 681-686.
- [9] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet, *Wettability at High Temperatures*, Pergamon, Oxford, 1999.

第4章 黒鉛/AlN 複合テープを中間層とした黒鉛板と AlN 焼結板の

接合

4.1 緒言

金属を接合する場合にはガス溶接やアーク溶接等の融接法や抵抗溶接や摩擦圧接等の圧接法が使用されることが多い。しかしながら、セラミックス/セラミックスの接合において、高融点のセラミックスを溶融させることは難しく、融接法は困難である。特に共有結合性の高い黒鉛、AlN、SiC 等の場合は固相から液相を経ずに昇華・分解するため、常圧での融接は不可能である。また、セラミックスは脆性材料でもあるため、実際上は圧接することも困難である[1]。このことから、金属/金属の接合と比べ、セラミックスの接合は困難である。

黒鉛同士の接合や黒鉛と他の材料を接合する場合には、機械的な接合の他、ろう付け[2-6]、接着[7-10]、固相接合[11-17]等による方法がとられる。この中で固相接合は黒鉛/金属の接合でのみ検討されており、黒鉛と高融点材料の接合に絞れば、現実的に使用できる接合方法は、機械的接合、ろう付け、接着に絞られる。しかしながら、機械的な接合の場合、ボルト留めした一点または数点に応力集中が発生し、黒鉛材が破断するといった問題が生じやすい。ろう付けの場合、通常のろう材は黒鉛と濡れにくく接合強度は弱い。そのため、ろう材に炭化物を形成する Ti を加えたり、メッキ[18]、スパッタ[19]、イオンプレーティング[19-20]等で中間層に Cr、Ni、Ti 等の金属をあらかじめ析出させることも多い。

Ti 等の炭化物を形成する金属が存在する場合は、使用温度によってはろう材の組成が変化し、劣化を早める原因になる。無論、ろう材の融点以上では使用は困難であり、また、金属を使用するため耐食性も低くなる。接着剤を使用する場合においても、高温での使用で接合強度が低下し、炭化した接着剤の層で電気伝導性や熱伝導性が低下する等の問題が生じる。

第3章では、Al-Y-O 相を利用した黒鉛と AlN 粉体の焼結接合について検討した。その中で、焼結助剤として AlN 粉体に添加した Y_2O_3 は熱処理中に Al-Y-O 液相となり、黒鉛の開気孔に浸透し、冷却後固化し接合する新たな機構が提案された。

本方法により、汎用されている黒鉛板と AlN 焼結板を接合することができれば、ろう材や接着剤を使用せず、高温で使用可能な新たな接合方法となりえる。そこで本章ではこの接合機構を利用し、黒鉛板と AlN 板の接合を検討した。中間層には黒鉛/AlN の複合テープもしくは AlN テープを使用した。比較として、テープを使用しない直接接合も検討した。また、本接合体の応用を検討する目的で接合体とステンレス鋼の反応性試験を実施した。

4.2 実験方法

4.2.1 出発原料

出発原料としてメソフェーズ小球体を 1200 °C で熱処理した後、2500 °C にて黒鉛化処理した球晶黒鉛（平均粒子径 26.1 μm、純度>99.99 %）と AlN 粉体（株式会社トクヤマ製、グレード H、平均粒子径 0.6 μm、BET 比表面積 2.7 m²/g）を使用した。また、AlN には焼結助剤として Y₂O₃(RU-P、信越化学(株)製)を添加し、それぞれ質量比で 95:5 になるよう混合した。このとき溶媒にはエタノールを使用し、自転公転ミキサー(ARE-310、株式会社シンキー製)にて、自転速度 800 rpm、公転速度 2000 rpm の条件で 5 分間混合した。混合後のスラリーは乾燥器にて、105 °C、12 時間乾燥させ混合粉を得た。

黒鉛基材には等方性黒鉛（東洋炭素株式会社製、IG-12)のディスク状の基材(Φ25×4 mm)を使用した。黒鉛/AlN 複合テープおよび AlN テープは第 2 章と同一の手順で作製した。配合比率は、それぞれ Table 2.2 および Table 2.3 の通りである。

4.2.2 接合方法

Φ25×4 mm の等方性黒鉛の上・下に、黒鉛/AlN 複合テープを 1 枚ずつ重ねさらにその上・下に AlN 焼結板(株式会社アステック入江製、Φ25×1 mm)を重ね、5 層構造とした後に SPS にて焼結した。このとき接合は、中間層に黒鉛/AlN 複合テープを使用した接合、AlN テープを使用した接合、中間層を使用しない接合の計 3 種類を実施した。Fig. 4.1 に中間層を用いた、黒鉛板と AlN 焼結板の接合体の模式図を示す。

このとき焼結条件は真空雰囲気下(10 Pa 以下)にて、焼結温度 1700-1900 °C、圧力 30 MPa、5 分間保持とした。試料と電極の間には黒鉛シート(PF-50、東洋炭素株式会社製)、黒鉛製パンチ、黒鉛製スペーサーを配置し、黒鉛ダイス側面に

設けられた $\Phi 1$ mm の測温用の穴部分を放射温度計にて測温することで、焼結温度とした。

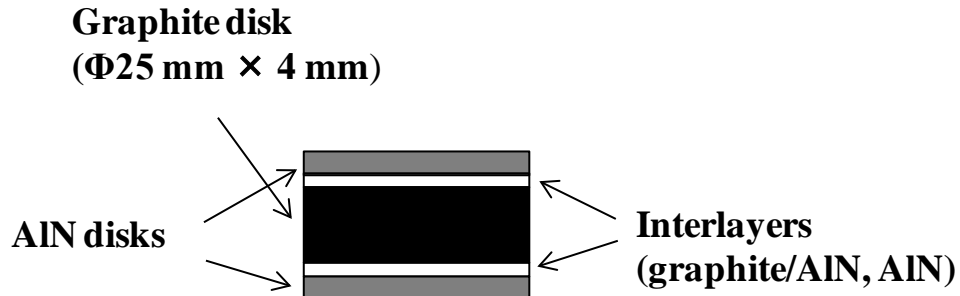


Fig. 4.1 Schematic drawing of the graphite/AlN joints with interlayers.

Graphite/AlN tapes, and AlN tapes were used as the interlayers.

4.2.3 評価方法

作製した接合体は、表面を平面研削盤(プレパラップステップオート、株式会社マルトー製)により $\Phi 25 \times 6$ mm のサイズになるように研磨後、ダイヤモンドカッター(ミリオンカッターII、株式会社マルトー製)により、 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ のサイズに切断し、走査型電子顕微鏡観察(SEM-EDS、ERA-8800FE、株式会社エリオニクス製)、引張強さによる接合強度測定(EZ-L、株式会社 島津製作所製)を実施した。引張強さは、各層の接合面積が $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ となるように、エポキシ系接着剤(Hysol E-60HP、ヘンケル社製)にて、上下の SiC 焼結体と SUS 治具を接着し、SUS 治具を 0.5 mm/min で引っ張ることで測定した(各 $n=7$)。接着条件は $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、24 時間とした。

結晶相を同定するために $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ のサイズの接合体を乳鉢にて粉碎し、CuK α 線を用い XRD 測定(Ultima IV、株式会社リガク製)を行った。

作製した黒鉛/AIN 接合体が黒鉛と金属との反応を抑制できるか検討するため、金属材質としてステンレス鋼 SUS304(Cr 18%, Ni 8%)を選定し、黒鉛/AIN 接合体との反応性を調査した。比較材として黒鉛基材である等方性黒鉛材料を使用した。AIN テープを中間層に使用した黒鉛/AIN 接合体(厚さ: 黒鉛 8 mm + AIN 1 mm)と黒鉛(厚さ: 8 mm)をそれぞれ幅 20 mm \times 長さ 15 mm に切断し、その上に SUS304 製のボルトを置き、アルゴン雰囲気下 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ にて、1 時間熱処理した。冷却後の試料の外観を観察した。

4.3 結果および考察

Fig.4.2 に黒鉛/AlN 複合テープを用いた黒鉛/AlN 接合体の写真を示す。SPS により焼結することで、中間層の有無によらず、黒鉛と AlN を接合することが可能であった。

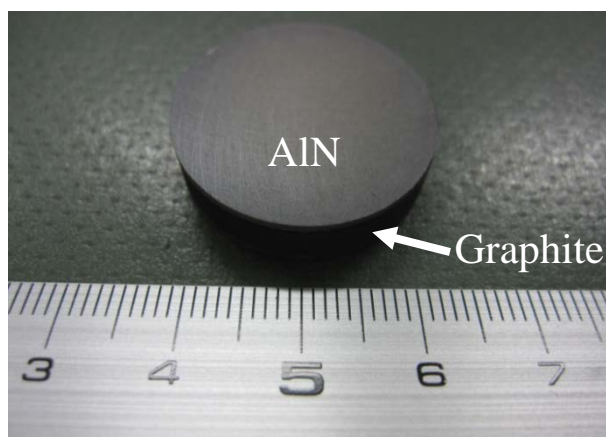
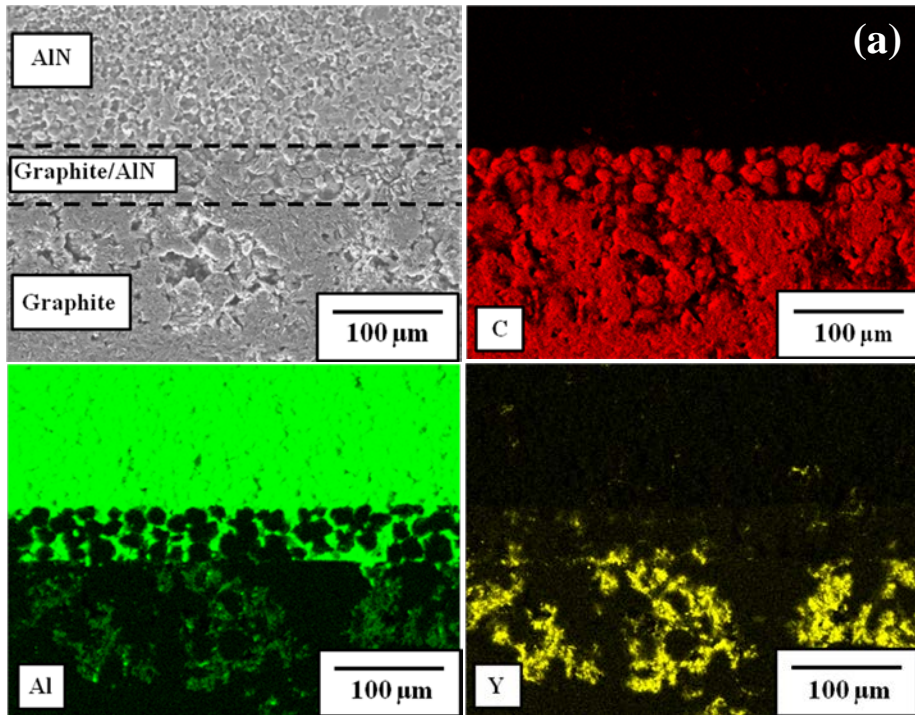
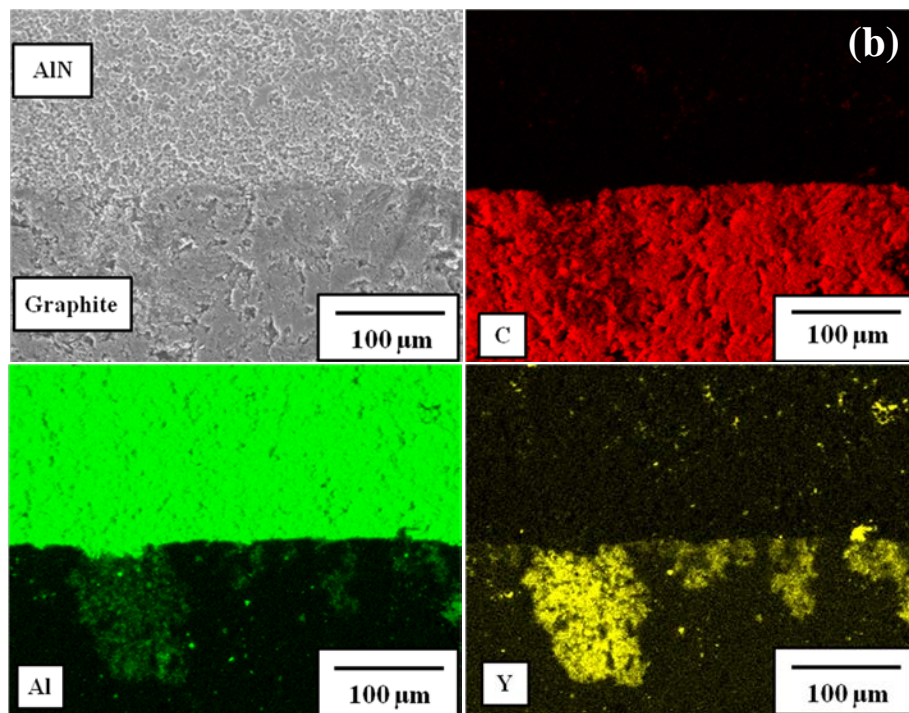


Fig. 4.2 Photograph of Graphite/AlN joint prepared at 1900 °C with graphite/AlN composite tape.

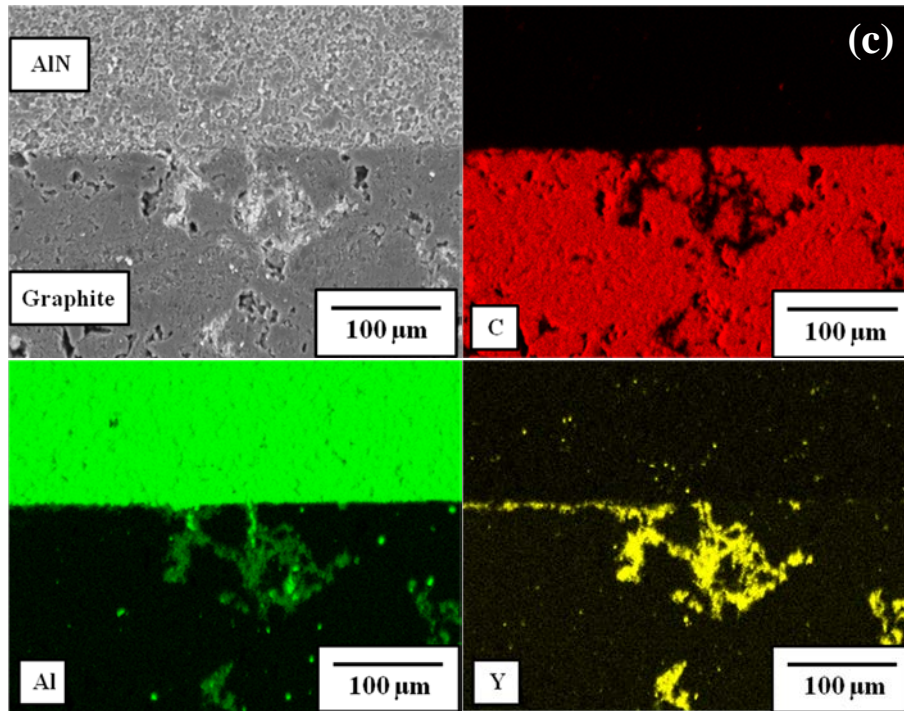
Fig.4.3 (a)に黒鉛/AlN 中間層の、(b)に AlN 中間層の、(c)に中間層無しの黒鉛/AlN 接合体の断面 SEM-EDS 像を示す。焼結温度はすべて 1900 °C である。中間層の有無によらず、すべての接合体において、黒鉛と AlN の界面に亀裂や剥離は認められない。焼結後の黒鉛/AlN 中間層は、60 μm 程度の厚みである。一方で AlN テープを中間層とした場合、テープ層は AlN 焼結体の AlN 粒子と焼結して一体化し、接合後は黒鉛と AlN 焼結体の 2 層の構造として観察された。これらの接合体は AlN の焼結助剤として Y_2O_3 を添加しているが、面分析の結果、ほとんどの Y 元素は黒鉛基材から検出された。また、黒鉛基材中の Y 元素と同位置に若干ではあるが、Al の分布も認められる。この黒鉛基材への Y 元素と Al 元素の浸透現象は、焼結温度 1800 °C 以上で認められた。AlN 焼結体と黒鉛の接合においても、AlN に存在する Al-Y-O 相が黒鉛基材内へ浸透することが分かる。黒鉛/AlN 複合テープや AlN テープを中間層とした場合、この Y 元素の黒鉛基材への浸透は比較的均一であるが(Fig. 4.3 (b))、中間層を用いない場合の接合では黒鉛と AlN の接合界面に Y の分布が認められた(Fig. 4.3 (c))。黒鉛と AlN 焼結体はどちらも脆性的であり、塑性変形をほとんど起こさないことから、それらの界面に存在している空隙に、Al-Y-O の液相が浸透し、固化したものと考えられる。



(a) Graphite/AlN joint with graphite/AlN composite tape.



(b) Graphite/AlN joint with AlN tape.



(c) Graphite/AlN joint without interlayer tape.

Fig. 4.3 Cross-sectional SEM images and elemental analyses of C, Al, and Y at the interface of the graphite/AlN joints prepared at 1900 °C: graphite/AlN composite tape (a), AlN tape (b), and without tape (c).

Fig. 4.4 の(a)に本試験に使用した AlN 焼結板の、(b)に黒鉛/AlN 複合テープを中間層とした黒鉛/AlN 接合体の XRD パターンを示す。AlN 焼結体からは AlN の他に、 $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ の回折線が検出され、黒鉛/AlN 接合体からは黒鉛、AlN、 $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ が検出された。この $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ は、冷却時に Al-Y-O 相が固化したものと考えられる。特性劣化の原因と考えられる Al_4C_3 や $\text{Al}(\text{OH})_3$ は検出されていない。また、 Al_4C_3 が形成していないことから、黒鉛層と AlN 層の接合機構としては、化学反応を伴わない物理的な接合が示唆された。

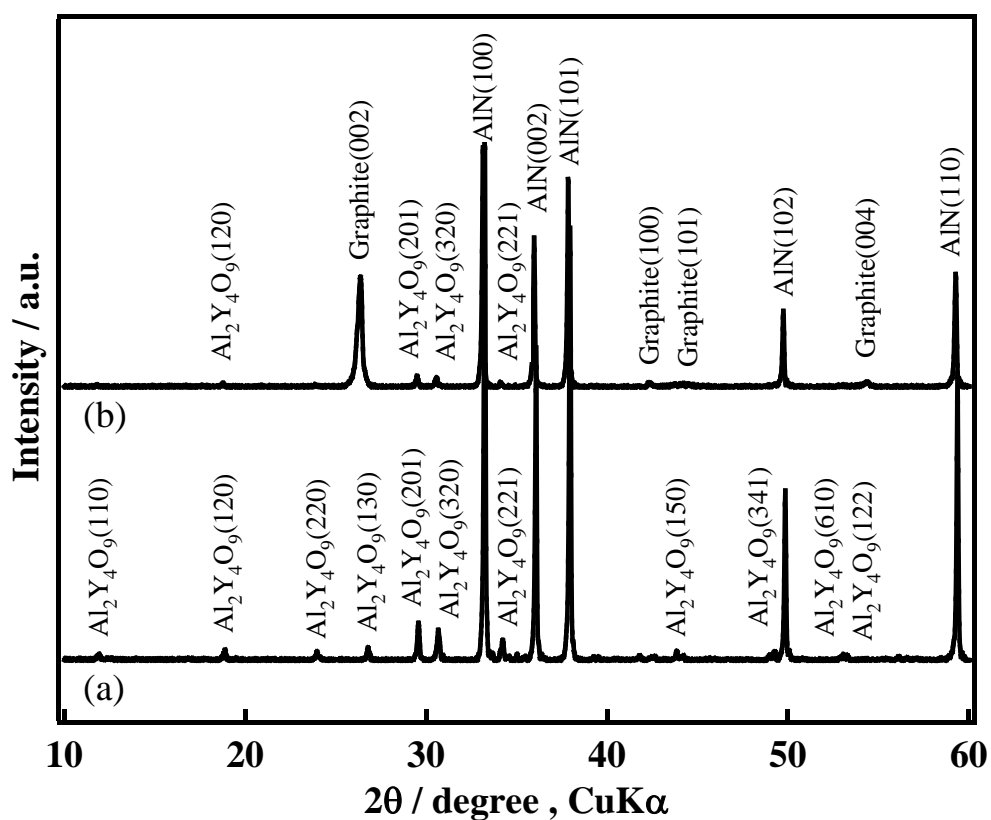


Fig. 4.4 XRD patterns of the AlN disk (a), and the graphite/AlN joint with graphite/AlN composite tape (b).

Fig.4.5 に黒鉛/AlN 接合体の焼結温度と引張強さの関係を示す。中間層の種類によらず、焼結温度の増加に伴い引張強さの向上が認められた。各中間層において黒鉛基材に Al-Y-O 相が浸透する 1800 °C 以上で引張強さが上昇しており、焼結温度 1700-1900 °C の範囲では、1900 °C にて最大値を示した。焼結温度 1900 °C において、黒鉛/AlN 中間層および AlN 中間層がそれぞれ 16MPa と 14 MPa であったのに対し、中間層の無かった接合体では 10 MPa 程度であった。これは Fig. 4.3 (c) から、固相の黒鉛と AlN 間に空隙があり、中間層が無い場合には、Al-Y-O 相の浸透のみでは均一な接合が困難であったものと考えられる。1700 °C において黒鉛/AlN 中間層および中間層を用いない接合体の引張強さは 1~3 MPa とかなり低い。黒鉛/AlN 中間層は AlN に黒鉛が添加されているため、AlN のみと比較し焼結性は悪くなることから、黒鉛/AlN 中間層が十分に焼結していないことが示唆された。また、中間層がない接合体では Al-Y-O 相が浸透していないため、引張強さは 3 MPa であった。この値は AlN 粉体を出発原料とし、焼結助剤を使用せず、1900 °C、30 MPa で機械的に押し付けて接合した場合の黒鉛/AlN 接合体と同等の引張強さである。これらの結果から、その接合機構として、AlN 焼結体とテープ層の接合ではそれぞれの AlN が焼結することで、また、黒鉛とテープ層の接合では、黒鉛と AlN 焼結体との間に存在する空隙にテープ層が埋める機構と 1800 °C 以上でテープ層や AlN に含まれる Al-Y-O 相が黒鉛に浸透して接合することが示唆された。

接合体の実際の使用を考える上で、高温強度は測定されるべきである。Li と Watanabe は焼結助剤として Y₂O₃ を 2 vol% 添加した AlN の Ar 雰囲気における高温強度を報告しており、そこで 1200 °C までは強度低下がないことを示している [21]。また、Y₂O₃ を 5 mass% 添加した AlN に関して、空気中で 1000 °C で 4 点曲げ強度測定をした結果、室温での曲げ強度の 80% の強度であり、その後、1300 °C までは強度低下がないことを示している [22]。焼結助剤に Y₂O₃ を用いた場合の AlN の破壊モードは 1000 °C 以上で粒内破壊から粒界破壊に変わる [22]。このことから、1000 °C 以上で試験をした場合、この AlN の破壊は粒界に存在する Al-Y-O 相の機械的強度に依存すると考えられる。本研究における黒鉛/AlN 中間層を用いた黒鉛/AlN 複合体において、Fig. 4.3 から AlN と黒鉛の間に化学的な結合は示唆されていないことから、Al-Y-O 相の浸透を利用した黒鉛と AlN の接合体の強度は 1300 °C 程度までは安定であると考えられる。

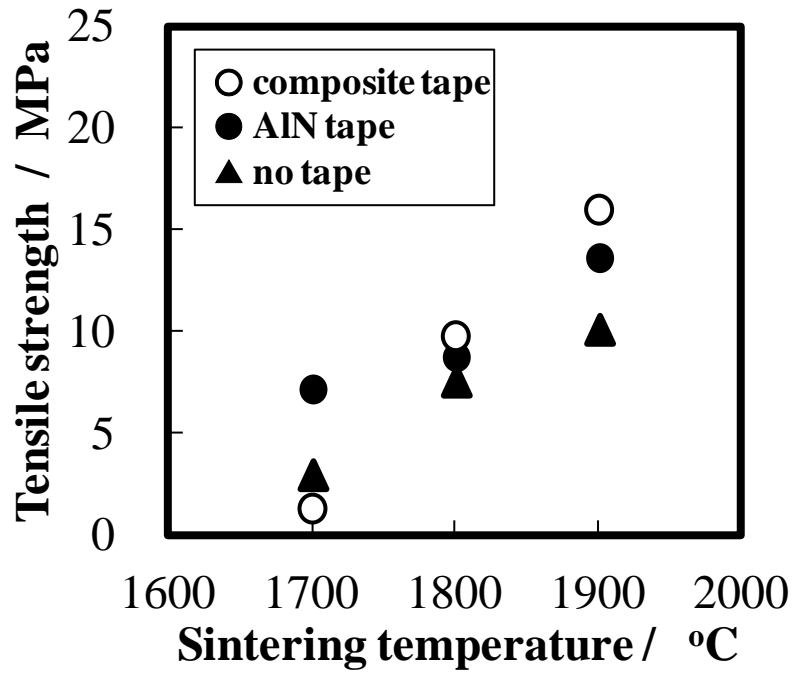


Fig. 4.5 Tensile strength of graphite/AlN joints as a function of sintering temperature: AlN-graphite composite tape (○), AlN tape (●), and no tape (▲).

黒鉛/AlN 複合テープを使用した接合機構をより理解するために、引張試験後の SEM-EDS 観察を実施した。Fig.4.6 に破断面の SEM 像と面分析の結果を示す。焼結温度 1700 °C において、黒鉛側(Fig.4.6 (a))と AlN 側(Fig. 4.6 (b))の両方に球状の黒鉛粒子が観察された。この破断面から、球晶黒鉛を原料に使用した黒鉛/AlN 複合層の界面で破断していることが分かる。これは、上述のように 1700 °C では焼結温度が低く、AlN 相は十分に接合していないためだと考えられる。一方で、焼結温度が 1900 °C の場合では、黒鉛側(Fig. 4.6 (c))に Al で囲まれた球状の黒鉛粒子の他に、黒鉛基材が観察できる。AlN 側(Fig. 4.6 (d))では広い範囲で Al に囲まれた球状の黒鉛が観察された。このことから、黒鉛/AlN 複合層と黒鉛基材の間の界面付近で破断は生じている。従って、黒鉛/AlN 複合層と黒鉛基材間の界面は AlN と黒鉛/AlN 複合層の界面よりも弱いと考えられる。

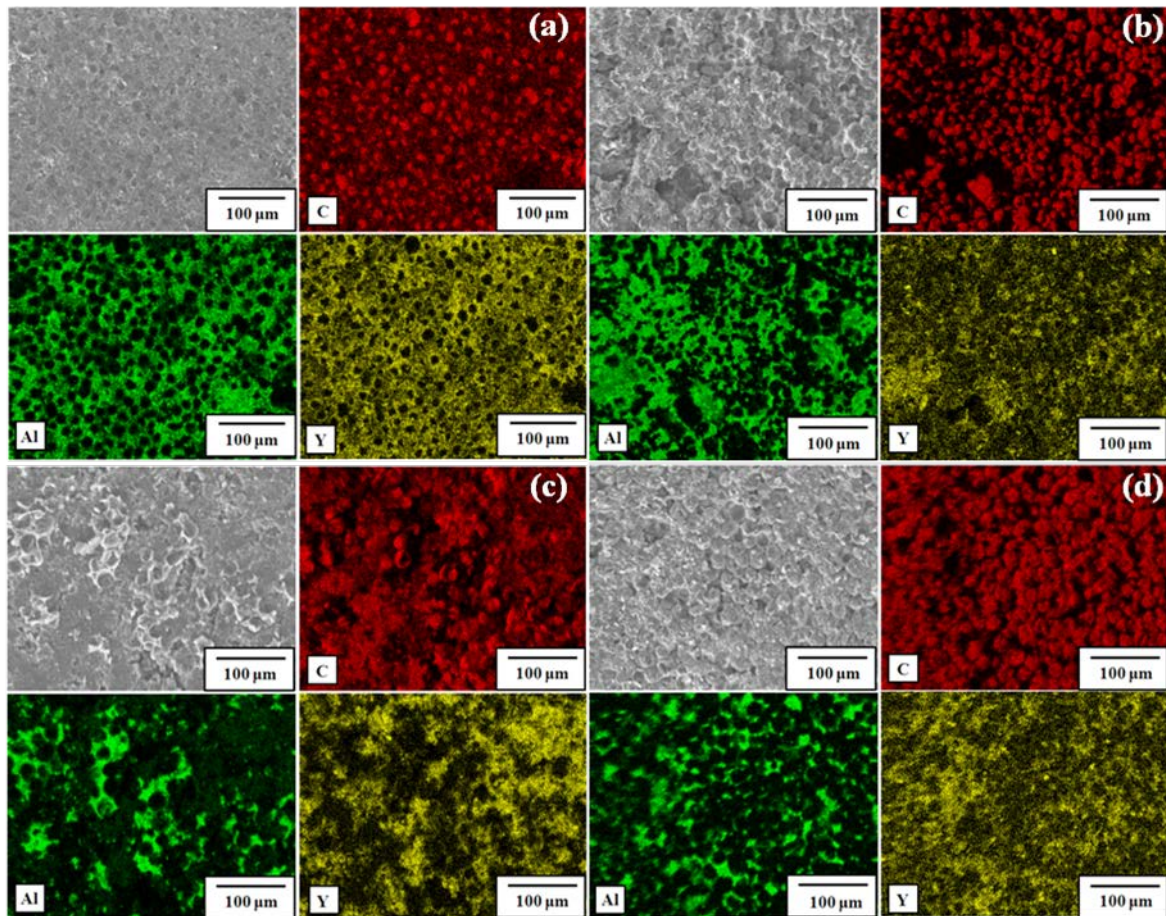


Fig. 4.6 SEM images and elemental analyses at the fracture surface of the joint with the graphite/AlN composite tape: graphite side sintered at 1700 °C (a), AlN side sintered at 1700 °C (b), graphite side sintered at 1900 °C (c), and AlN side sintered at 1900 °C (d).

Fig. 4.7 (a)にステンレス鋼との反応性試験前の、(b)に反応性試験後の写真を示す。1300 °Cの熱処理後、黒鉛上に乗せたナットが熔融した。一般に炭素と鉄の反応では炭素が 2.1 %以上鉄の中に侵入固溶すれば 1538 °Cの融点が 1154 °Cまで下がることが知られており [23]、SUS304 においても同様の傾向がある。それに対し、黒鉛/AlN 接合体ではステンレスが熔融しておらず、黒鉛が侵入固溶していないことが示唆された。

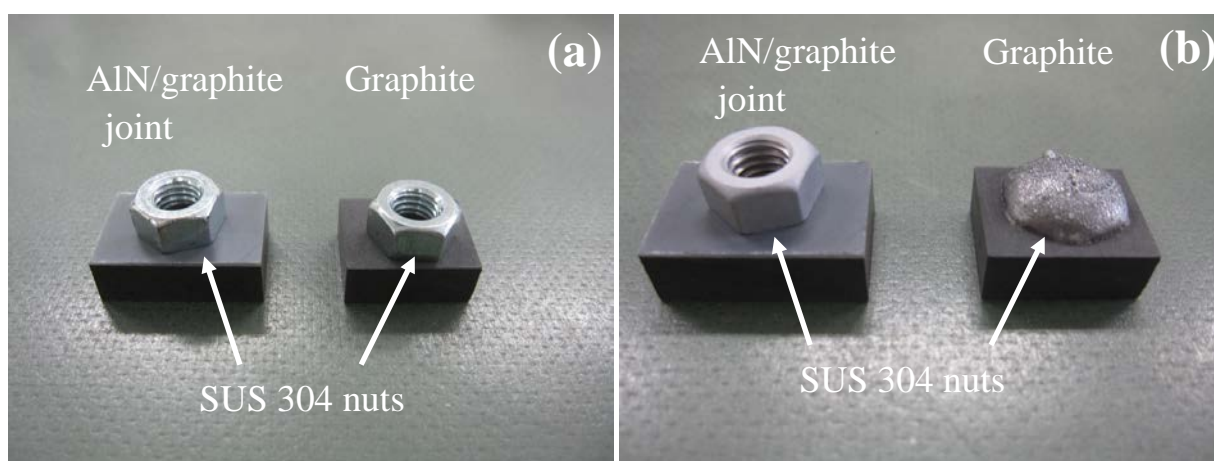


Fig. 4.7 Photographs of reactive test for stainless steel (SUS304) on graphite and AlN/graphite joints at 1300 °C for 1h in Ar: before testing (a) and after testing (b).

4.4 結言

黒鉛/AlN 中間層および AlN 中間層を用いることで、黒鉛と AlN 焼結体を接合することが可能であった。断面の SEM 観察の結果より、黒鉛と AlN の界面に亀裂や空隙はなく、良好な接合体が得られた。黒鉛と AlN の接合には化学的な結合は寄与しておらず、テープ層が黒鉛と AlN 間の空隙を埋め、焼結中に液相になった Al-Y-O 相が黒鉛基材に浸透し、冷却後固化することで接合する機構が示された。黒鉛/AlN 中間層を使用した場合、その接合強度は最大で 16 MPa であり、高温で使用可能な接合方法として期待できる。

参考文献

- [1] T. Shibayanagi, J. Jpn. Weld. Soc. 79 (2010) 27-33.
- [2] Y. Fukaya, A. Ikuta, T. Ihara, M. Ando, T. Kobayashi, Q. J. Jpn. Weld. Soc. 22 (2004) 149-155.
- [3] Y. Fukaya, A. Ikuta, T. Yamada, K. Kamada, Manuscr. Natl. Meet. Jpn. Weld. Soc. 77 (2005) 230-231.
- [4] Y. Fukaya, A. Ikuta, Y. Nakagiri, S. Shigemura, T. Suitu, T. Kobayashi, Manuscr. Natl. Meet. Jpn. Weld. Soc. 73 (2003) 328-329.
- [5] F. Brossa, E. Franconi, P. Schiller, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 469-472.
- [6] Z. Zhou, Z. Zhong, J. Chen, C. Ge, Fusion Eng. Des. 85 (2010) 1513-1516.
- [7] J. Wang, Q. Guo, L. Liu, J. Song, Int. J. Adhes. Adhes. 25 (2005) 495-501.
- [8] J. Wang, N. Jiang, Q. Guo, L. Liu, J. Song, J. Nucl. Mater. 348 (2006) 108-113.
- [9] J. Wang, N. Jiang, H. Jiang, Int. J. Adhes. Adhes. 26 (2006) 532-536.
- [10] J. Wang, N. Jiang, H. Jiang, Int. J. Adhes. Adhes. 29 (2009) 718-723.
- [11] H. Sueyoshi, T. Nishida, Mater. Trans. 41 (2000) 414-419.
- [12] H. Sueyoshi, N. Fukuda, T. Nishida, Mater. Trans. 39 (1998) 1084-1092.
- [13] H. Sueyoshi, T. Nishida, Mater. Trans. 42 (2001) 163-170.
- [14] H. Sueyoshi, T. Nishida, Mater. Trans. 42 (2001) 1945-1951.
- [15] H. Sueyoshi, T. Nishida, Mater. Trans. 42 (2001) 2559-2566.
- [16] T. Nishida, H. Sueyoshi, Mater. Trans. 47 (2006) 399-404.
- [17] T. Nishida, Mater. Trans. 49 (2008) 760-765.
- [18] C. Gramellini, E. Lanzoni, G. Poli, P. Spinedi, G. C. Belisario, G. Santucci, Mater. Chem. Phys. 11 (1984) 591-601.
- [19] M. Fukutomi, M. Fujitsuka, M. Okada, J. Nucl. Mater. 133&134 (1985) 769-772.
- [20] M. Fukutomi, M. Fujitsuka, M. Okada, J. Nucl. Mater. 128&129 (1984) 908-911.
- [21] J-F. Li, R. Watanabe, J. Ceram. Soc. Jpn. 102 (1994) 727-731.
- [22] H.N. Yoshimura, N.E. Narita, A.L. Molisani, H. Goldenstein, J. Mater. Sci. 44 (2009) 5773-5780.
- [23] S. Nagasaki, M Hirabayashi, Nigengokin Jyotaisushu, Agune Gijutsu Senta, Tokyo, 2010.

第5章 黒鉛と SiC 粉体の焼結接合

5.1 緒言

SiC は耐熱性が高く、高強度、高硬度、耐摩耗性があり、耐薬品性が高いといった特徴がある。このことから、焼成用部品、メカニカルシール、熱交換機伝熱管、触媒担体、フィルタ等に使用されている[1]。SiC は第2～4章にて、検討してきた AlN と比較し、高強度であるとともに、耐水性、耐薬品性が高い等の長所がある。これまで、炭素材料の耐酸化性を向上させる目的で、SiC や B₄C 等の炭化物と複合化 [2-4] または被覆 [5-7] するといった検討がなされている。また、ろう材を使用した、黒鉛と SiC の接合が報告されている[8]。しかしながら、一般に SiC 被覆する場合は数十～数百 μm 程度の厚みとなる。また、一般にろう材は金属であることから、セラミックスと比較し、融点が低く [9]、CTE が高いことから、接合体の使用できる温度が低くなるという問題がある。緻密であり、厚い SiC を接合することができれば、高強度化は勿論、耐摩耗性の向上が見込まれる。

本章では、SiC 粉体を出発原料とし、黒鉛と SiC の直接接合を検討した。SiC には焼結助剤として Al₂O₃ および Y₂O₃ を添加し、SPS にて焼結接合を行った。界面分析や引張試験により、焼結助剤が接合に与える影響を調査し、その接合機構を提案した。

5.2 実験方法

5.2.1 出発原料

黒鉛基材には SiC の CTE である $4.3 \times 10^{-6} / \text{K}$ に比較的近い材質として、CTE が $4.7 \times 10^{-6} / \text{K}$ の等方性黒鉛(IG-12、東洋炭素株式会社製)を選定した。この黒鉛のかさ密度および引張強さは 1.78 Mg/m^3 および 28 MPa であり、黒鉛の理論密度である 2.254 Mg/m^3 から算出された気孔率は 21 % である。出発原料として、平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ の α -SiC 粉体(SER-A06、信濃電気製錬株式会社製)を使用した。また、SiC には焼結助剤として、Y₂O₃ 粉体(RU-P、信越化学株式会社製)および Al₂O₃ 粉体(TM-DAR、大明化学工業株式会社)を添加し、それぞれ質量比で 91:3:6 になるように混合した。このとき溶媒にはエタノールを使用し、自転公転ミキサー (ARE-310、株式会社シンキー製)にて、自転速度および公転速度をそれぞれ 800

rpm および 2000 rpm とし、5 分間混合した。混合後のスラリーは乾燥器にて、105 °C、12 時間乾燥させ混合粉を得た。

5.2.2 接合方法

黒鉛板($\Phi 25 \times 4$ mm)の上・下に 1.8 g の SiC 粉体を置き SPS にて焼結接合を行った。Fig. 5.1 に黒鉛/SiC 接合前の試料配置の模式図を示す。焼結条件は真空雰囲気下(10 Pa 以下)にて、焼結温度 1800-2000 °C、圧力 30 MPa、5 分間保持とした。試料と電極の間には黒鉛シート(PF-50、東洋炭素株式会社製)、黒鉛製パンチ、黒鉛製スペーサーを配置し、黒鉛ダイス側面に設けられた $\Phi 1$ mm の测温用の穴部分を放射温度計にて测温することで、焼結温度とした。また、焼結助剤の接合への影響を調査するため、助剤添加の有無による比較も実施した。

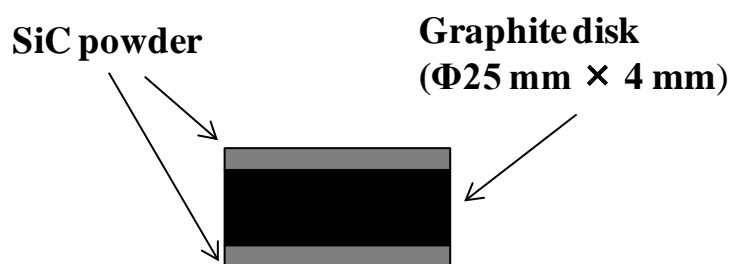


Fig. 5.1 Schematic drawing of the test sample before sintering.

また、4 点曲げ試験による室温および高温の接合強度を調査するために、より長尺の接合体を作製した。円柱形状の黒鉛($\Phi 25 \times 30$ mm)に 34.1 g の SiC 粉体を置き SPS(SPS-3.20MK- IV、株式会社エス・シィ・エムシステムズ製)にて焼結接合を行った。焼結条件は Ar 雰囲気下にて、焼結温度 1800 °C、圧力 30 MPa、10 分間保持とした。SPS 焼結後、 $\Phi 25 \times 50.7$ mm のサイズの接合体(黒鉛部 30 mm、SiC 部 20.7 mm)を得た。

5.2.3 評価方法

作製した接合体は、表面を平面研削盤プレパラップステップオート、株式会社マルトー製)により $\Phi 25 \times 6$ mm のサイズになるように研磨後、ダイヤモンドカッター(ミリオンカッター II、株式会社マルトー製)により、4 mm \times 4 mm \times 6 mm のサイズに切断し、走査型電子顕微鏡観察(SEM-EDS、ERA-8800FE、株式会社

エリオニクス製)、引張強さによる接合強度測定(EZ-L、株式会社 島津製作所製)を実施した。引張強さは、各層の接合面積が 4 mm×4 mm になるように、エポキシ系接着剤(Hysol E-60HP、ヘンケル社製)にて、上下の SiC 焼結体と SUS 治具を接着し、SUS 治具を 0.5 mm/min で引っ張ることで測定した(各 n=7)。接着条件は 80 °C、24 時間とした。

結晶相を同定するために 4 mm×4 mm×6 mm のサイズの接合体を乳鉢にて粉碎し、CuK α 線を用い XRD 測定(Ultima IV、株式会社リガク製)を行った。また、黒鉛/SiC の界面反応をより詳細に検討するために、集束イオンビーム加工観察装置(FIB、FB-2000S 型、株式会社日立ハイテクノロジーズ製)にて、Ga イオンを照射し、黒鉛/SiC の界面を切り出した後に、透過型電子顕微鏡観察(TEM、JEM-2100F、日本電子株式会社製)を実施した。

接合体の高温での接合強度を測定するため、4 点曲げ試験用の接合体 $\Phi 25 \times 50.7$ mm の接合体を厚さ 3 mm、幅 4 mm、長さ 40 mm(黒鉛部 20 mm、SiC 部 20 mm)サイズになるようにグラインダーにて加工した。JIS 1624 に準拠し、室温および 1300 °C での 4 点曲げ試験をそれぞれ 4 本ずつ実施した。

5.3 結果および考察

5.3.1 接合界面の評価

Fig. 5.2 に黒鉛/SiC 接合体の SEM 写真を示す。Fig. 5.2 (a)および(b)はそれぞれ焼結助剤を添加した 1900 °C および 2000 °C 焼結の接合体であり、Fig. 5.2 (c)および(d)は、それぞれ焼結助剤を添加していない 1900 °C および 2000 °C 焼結の接合体である。焼結助剤を用いた場合、黒鉛と SiC の界面に亀裂や剥離はなく、強固に接合していることが分かる。一方で、焼結助剤を用いない場合、黒鉛と SiC の界面に隙間が認められる。また、SiC 層においても緻密化は進んでおらず、多くの開気孔が観察できる。このことから、SiC と黒鉛の接合において、焼結助剤は SiC の緻密化のみでなく、黒鉛と SiC の接合にも寄与していることが分かる。

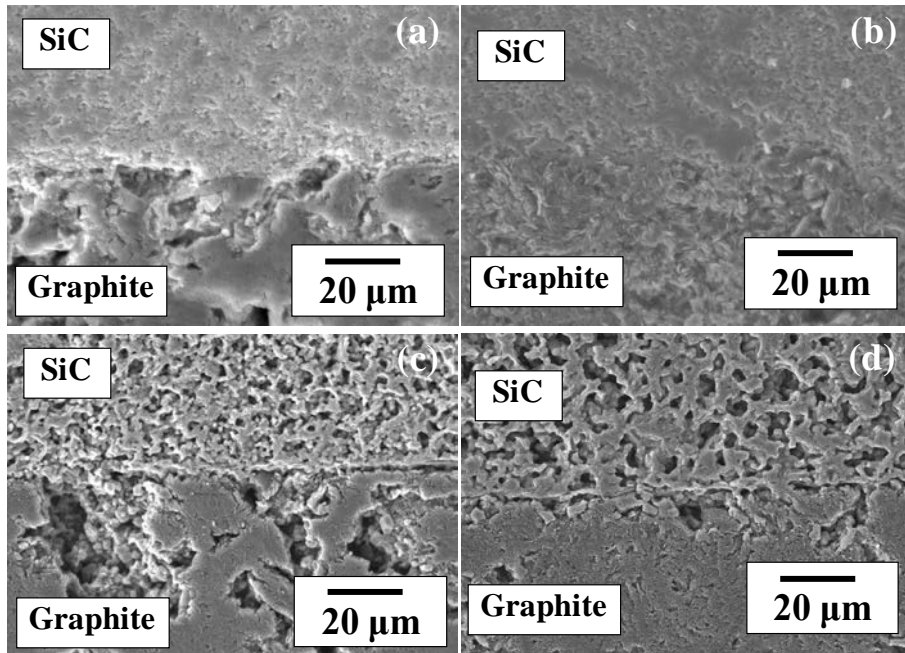


Fig. 5.2 Cross-sectional SEM images of SiC/graphite joints with sintering aid prepared at 1900 °C (a), and 2000 °C (b) : without sintering aid prepared at 1900 °C (c), and 2000 °C (d).

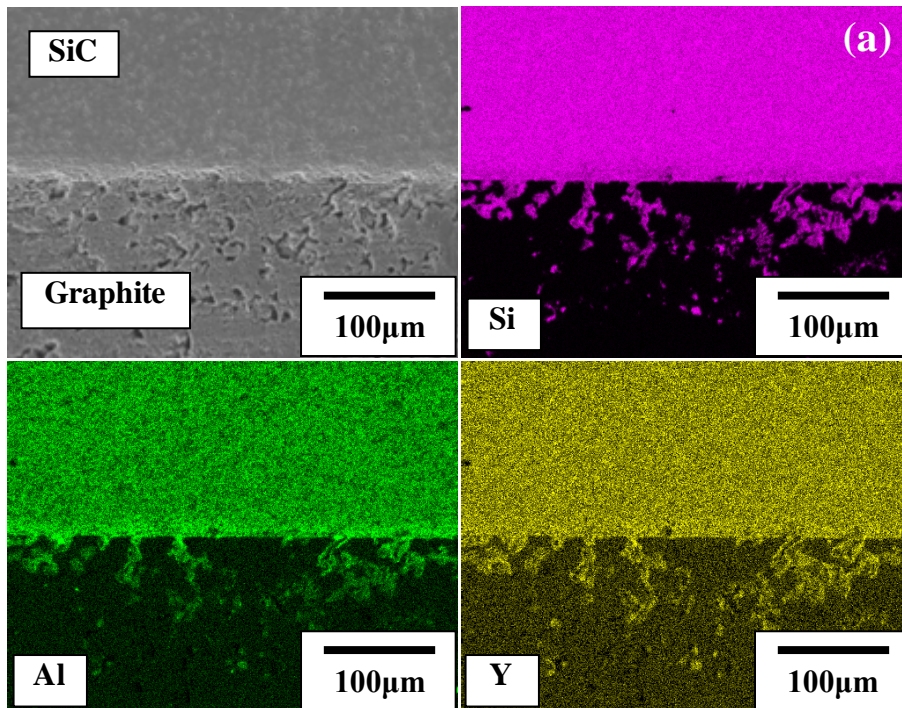
Fig. 5.3 に黒鉛/SiC 接合体の断面 SEM-EDS 像を示す。Fig. 5.3(a)および(b)には、それぞれ焼結助剤を添加した 1800 °C および 2000 °C 焼結の接合体を示す。Fig. 5.3 (a)から、黒鉛基材内に SiC に起因する Si 元素と焼結助剤に起因する Y および Al 元素が認められた。また、Fig. 5.3 (b)においても、同様に黒鉛基材内に Y, Al および Si 元素の存在が認められたが、その一方で、SiC 層の Y と Al のコントラストが薄くなっており存在量が黒鉛基材内と比較し相対的に減少していた。一般に SiC に焼結助剤として Al₂O₃ と Y₂O₃ を添加した場合、焼結中に Al-Y-O 系の液相が生成する[10-12]。この液相が焼結中 2000 °C 近辺の高温で、SPS の高圧下により黒鉛基材内に挿入されたものと考えられる。また、SiC の表面には酸化膜として SiO₂ が存在していることが知られているが[13]、SiO₂ の存在は SiC と助剤からなる液相との濡れ性を悪くし、粘度も増加させる[12]。通常であれば、SiC に 1-3% 程度の炭素を加えれば、(5.1)の反応が起こり焼結中に表面酸化膜の SiO₂ は SiC に還元する。



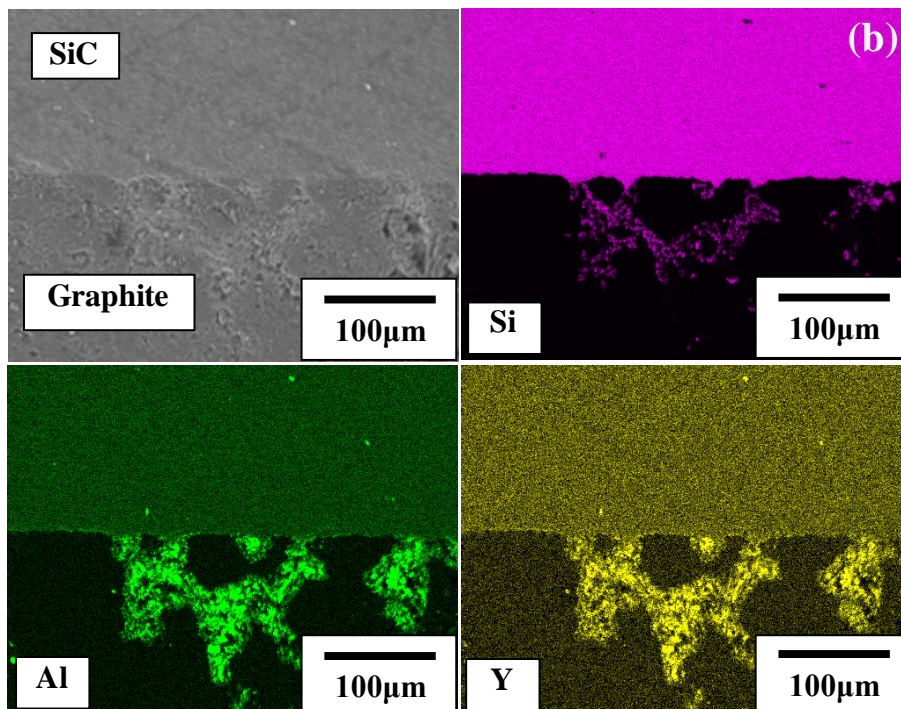
そして、この SiO₂ の還元により SiC の焼結温度は低くなる[13]。このときの反応にかかわる生成自由エネルギーは(5.2)式によって算出できる[11]。

$$G^\circ_T (\text{J/mol}) = 604000 - 339.4T \quad (5.2)$$

2000 °C において、この反応の生成自由エネルギーは -167.5 kJ/mol であることから、反応は熱力学的に十分に進行するものと考えられる。しかしながら、Fig. 5.3 (b)から黒鉛基材には Al や Y と同一位置に Si 元素も観察されており、浸透した液相の中に Si も含まれていることが分かる。このことから SPS による短時間の昇温および保持により、SiO₂ の還元反応が完全進行する前に昇温が終了したものと考えられる。熔融した Si-Al-Y-O 相は黒鉛の開気孔に浸透し、その後冷却し固化したことが示唆された。



(a) Graphite/SiC joint prepared with sintering aids at 1800°C.



(b) Graphite/SiC joint prepared with sintering aids at 2000°C.

Fig. 5.3 Cross-sectional SEM images and elemental analyses of Si, Al, and Y at the interface of the graphite/SiC joints prepared with sintering aids at 1800°C (a), and 2000°C (b).

Fig. 5.4(a)に 1800 °C、(b)に 1900 °C、(c)に 2000 °Cで焼結した黒鉛/SiC 接合体の XRD パターンを示す。焼結温度 1800 °C~2000 °Cのどの接合体においても、出発原料である黒鉛と α -SiC(6H)以外に、 $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ が結晶相として検出された。Fig. 5.4 (b)および(c)から、1900 °C以上では SiO_2 も検出された。

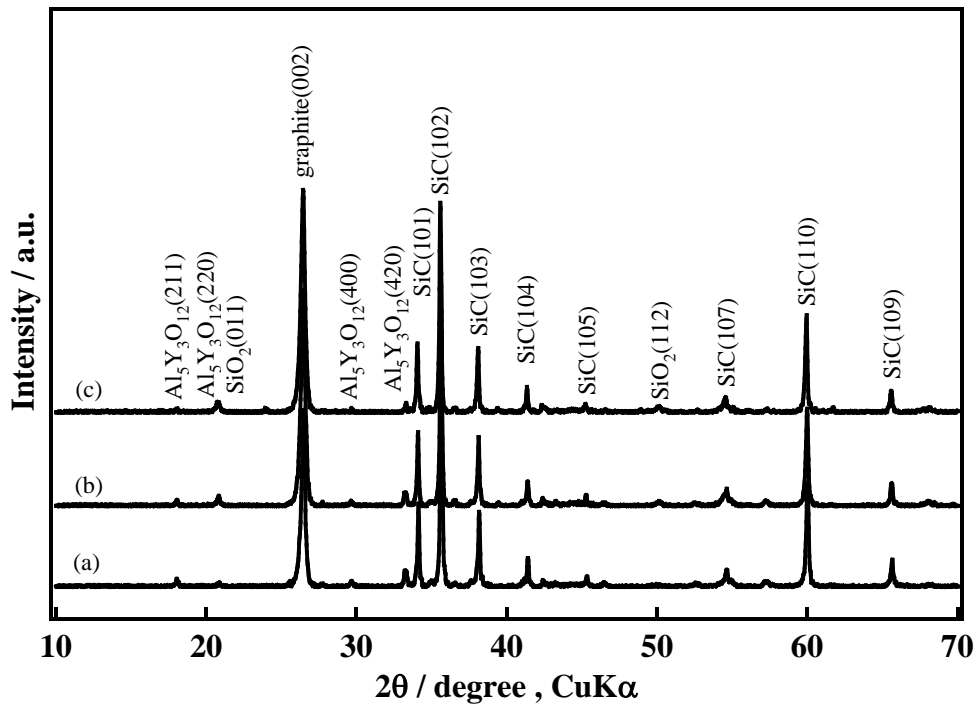


Fig. 5.4 XRD patterns of the SiC/graphite joints prepared at 1800 °C (a), 1900 °C (b), and 2000 °C (c).

接合機構を調査するため、1800 °Cで焼結した接合体の接合界面を破断させ、その破断面観察を実施した。破断面は黒鉛/SiC 接合界面にノッチ（切り欠き）を導入し、接合界面に亀裂が走るように破断させることで得た。Fig. 5.5 に破断試料の黒鉛側の SEM-EDS 像を示す。

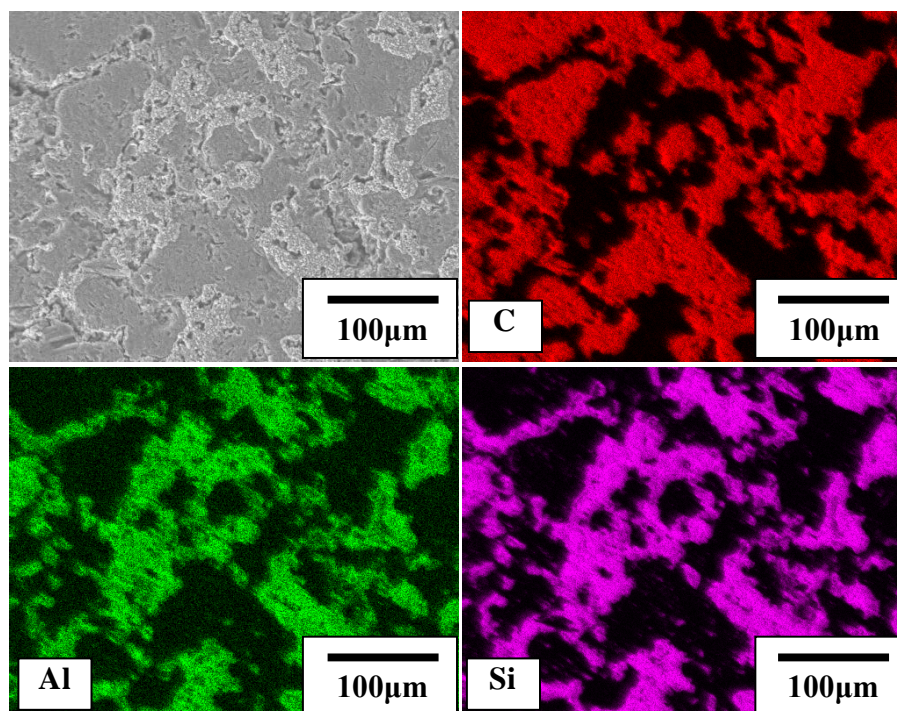


Fig. 5.5 SEM-EDS images of graphite side separated at interface sintered at 1800°C.

Y 元素の分布は Al 元素の分布と同一であることから、Y 元素の分布は省略した。黒鉛の開気孔周辺に Si, Al, Y の分布が観察され、その主たる元素は Si であった。この結果は Al-Y-O 相でなく、SiC が黒鉛の開気孔を埋めていることを示唆している。実際に本研究で使用した黒鉛基材の平均細孔半径が 1.9 μm であるのに対し、SiC の平均粒子径は 0.6 μm と十分に小さい。またその開気孔率も 16 % と高いことから、SPS の加圧下(30 MPa)で SiC の微粒子が黒鉛開気孔へ入り込むものと考えられる。

Fig. 5.6 (a)に 1800 °Cで焼結した黒鉛/SiC 接合体の界面の TEM 像を、(b)に C、Si、Al 元素の面分析を、(c)および(d)にそれぞれ(a)で示された黒鉛/SiC 界面での、明視野像および暗視野像を示す。回折図形は(d)に示された範囲で観察された。Fig. 5.6 (b)から、焼結助剤に起因する Al は SiC の周辺に存在していることが確認できる。SiC の出発原料として α -SiC を使用しており、焼結後の XRD から六方晶の SiC(以下、6H-SiC と略す。)のみが検出されている。しかしながら、Fig. 5.6 (d)から、黒鉛/SiC 界面に立方晶(3C)の SiC(3C-SiC)が検出されている。一般

に α -SiC の製造はアチェソン炉にてケイ砂(SiO_2)とコークス(C)の粗粒子を 2000-2400 °C 程度の高温にして合成し、6H に僅かに 4H,15R 等が含まれる[1]。また、SiC 表面には酸化物の層があることが知られている。一方、SiO や SiO_2 といった酸化ケイ素と炭素材料を 2000 °C 以下で反応させた場合、3C-SiC が生成することが知られている[1,14,15]。このことから、黒鉛の開気孔内に SiC 粒子が単純に挿入されているのみでなく、黒鉛/SiC 界面で酸化ケイ素と黒鉛が反応し、SiC が生成している可能性が示唆された。

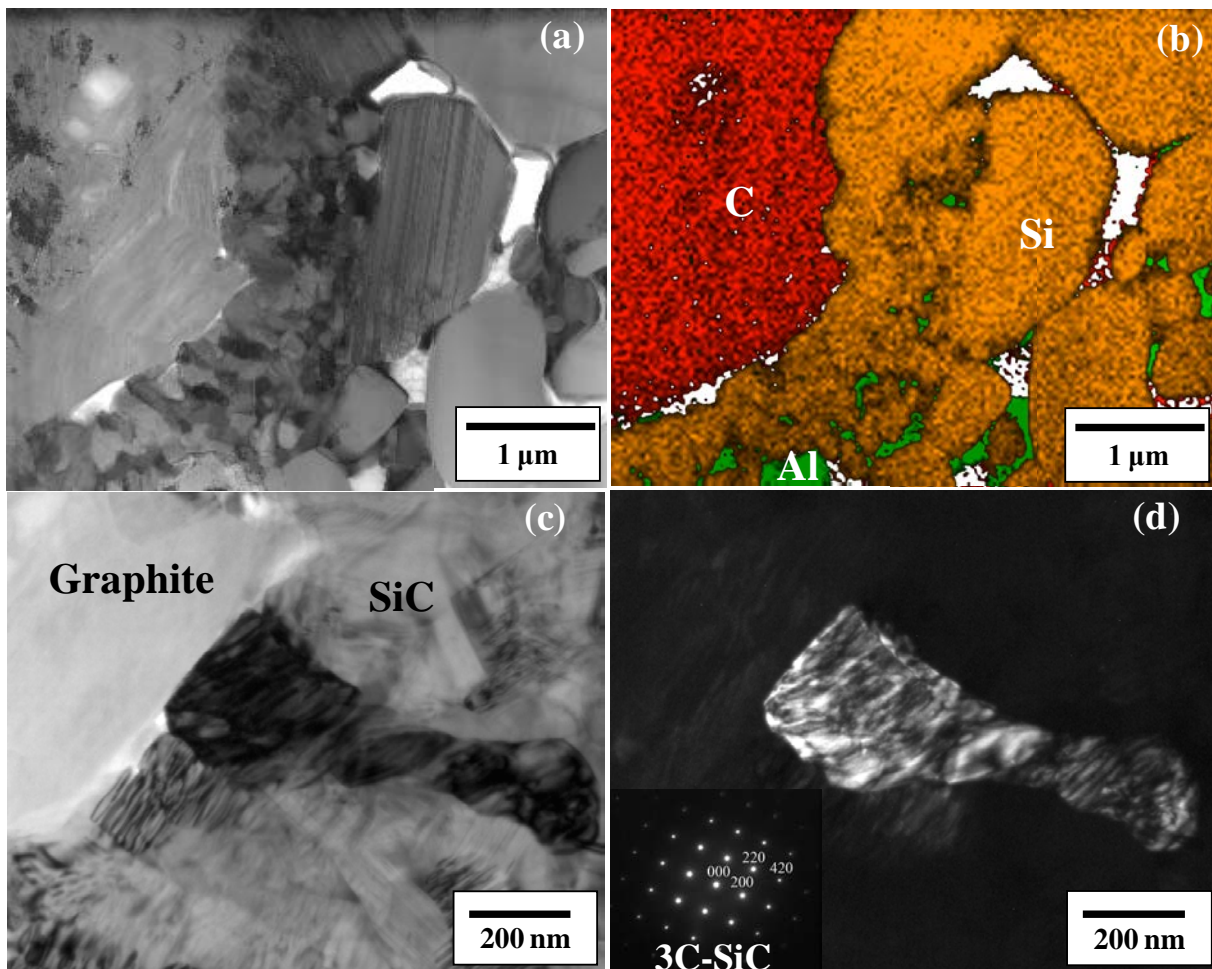


Fig. 5.6 Cross-sectional images of the graphite /SiC joint prepared at 1800 °C.

TEM image at the interface part (a), elemental analyses of C, Si and Al showing (●), (●) and (●), respectively (b), bright field image(c) and dark field image (d).

Fig. 5.6 (c) and (d) were taken from the observed area shown in (a). Diffraction pattern was taken from the area shown in (d).

5.3.2 接合強度および高温強度の評価

Fig. 5.7 に引張り試験による黒鉛/SiC 接合体の焼結温度と引張強さの関係を示す。引張強さは各試料 7 検体ずつ測定し、その平均値をプロットした。焼結助剤を用いない接合体の場合、その引張強さは約 4 MPa と非常に弱く、破断は黒鉛/SiC 界面で生じた。このことから、焼結助剤は SiC の焼結のみでなく、黒鉛との接合にも寄与していることが分かる。また、焼結助剤を用いた接合体において、ほとんどすべての試験片の破断は黒鉛と SiC の界面に比較的近い黒鉛部で生じ、その引張強さは 1800°C および 1900 °C 焼結において、18 MPa に達した。本接合に使用した黒鉛の引張強さは 28 MPa であることから、接合後の黒鉛には残留応力が約 10 MPa 程度生じていることが示唆された。

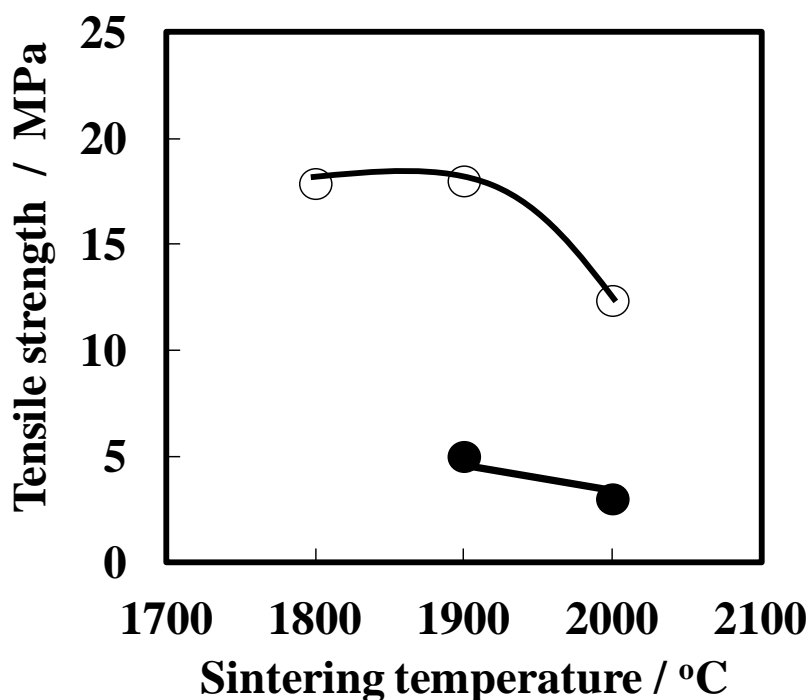


Fig. 5.7 Tensile strengths of SiC/graphite joints as a function of sintering temperature with sintering aid (○) and without sintering aid (●).

焼結温度 1800 °C から室温 25 °C の冷却過程において、厚さ 4 mm の黒鉛板の上・下に厚さ 1mm の SiC 板が接合したときの黒鉛に生じる熱応力を、以下の式で算出した[16]。

$$\sigma = 2\Delta\alpha\Delta TE_1E_2t_2 / (1 - \nu)(t_1E_1 + 2t_2E_2) \quad (5.3)$$

ここで、 σ は熱応力、 $\Delta\alpha$ は黒鉛と SiC の CTE 差 ($0.4 \times 10^{-6}/K$)、 ΔT は焼結温度と室温の差 (1775 °C)、 E_1 は黒鉛の縦弾性率 (10.8 GPa)、 E_2 は SiC の縦弾性率 (412 GPa)、 t_1 は黒鉛の厚さ (4 mm)、 t_2 は SiC の厚さ (1 mm)、 ν は黒鉛のポアソン比 (0.2) を示す。算出された熱応力は 9.1 MPa であり、接合後の黒鉛の強度低下はほぼ熱応力差によるものと推定できる。同様に 1900 °C 接合体においても、(5.3)式より見積もられた熱応力は 9.6 MPa であり、接合後の黒鉛の強度低下 (10 MPa) とほぼ一致する。

一方で、2000 °C にて焼結された接合体の引張強さは 12 MPa であり、黒鉛基材は 16 MPa も強度低下している。しかしながら、(5.3)式から見積もられる熱応力は 10.1 MPa であり、熱応力以外の理由による残留応力の増加が示唆された。黒鉛と SiC は 1800 °C にてすでに強固に接合しており、Fig. 5.3 の (b) にて確認された溶融した Si-Al-Y-O 相の黒鉛基材への挿入が、さらなる残留応力を誘起したものと考えられる。すなわち挿入された Si-Al-Y-O 相により、界面近傍の黒鉛部の縦弾性率と CTE が見掛け上増加した可能性が考えられる。

接合体の応用を検討する上で高温強度を調査することは重要である。そこで、4 点曲げ試験による室温および 1300 °C での接合強度を測定した。評価した接合体は 1800 °C にて焼結された接合体である。Fig. 5.8 (a) に 4 点曲げ試験前の試験片を、(b) に試験後、破断した試験片の写真を示す。Fig. 5.8 (a) から、作製した接合体には亀裂はなく、良好な接合体が得られていることが分かる。一方で、Fig. 5.8 (b) から、破断後の試験片は SiC 部に僅かではあるが黒鉛が接合しており、接合界面付近の黒鉛部で破断していることが分かる。これは引張り試験後の破断箇所と同様の傾向である。また、この黒鉛部での破断から、本曲げ試験で得られた曲げ強さは正確には黒鉛部の強度であり、黒鉛/SiC 界面の接合強度はより高いものと考えられる。Table 5.1 に室温における黒鉛/SiC 接合体の 4 点曲げ強さとその標準偏差 (n=4) を示す。試験片 4 本の接合強度の平均値は 34.3 MPa およ

び標準偏差は 1.1 MPa であり、高強度且つ、ばらつきの少ない接合体を得ることが可能であった。Table 5.2 に Ar 雰囲気中 1300 °Cにおける黒鉛/SiC 接合体の 4 点曲げ強さとその標準偏差(n=4)を示す。1300 °Cにおける 4 点曲げ強さは 50.2 MPa であり、室温の 34.3 MPa を大きく上回る結果である。Fig. 1.1 で示したように、黒鉛材料の強度は室温から 2500 °C程度まで増加することが知られている。このため、1300 °Cにおける 4 点曲げ試験では、接合体の破断箇所である黒鉛部の強度が高温下で増加することにより、向上したものと考えられる。

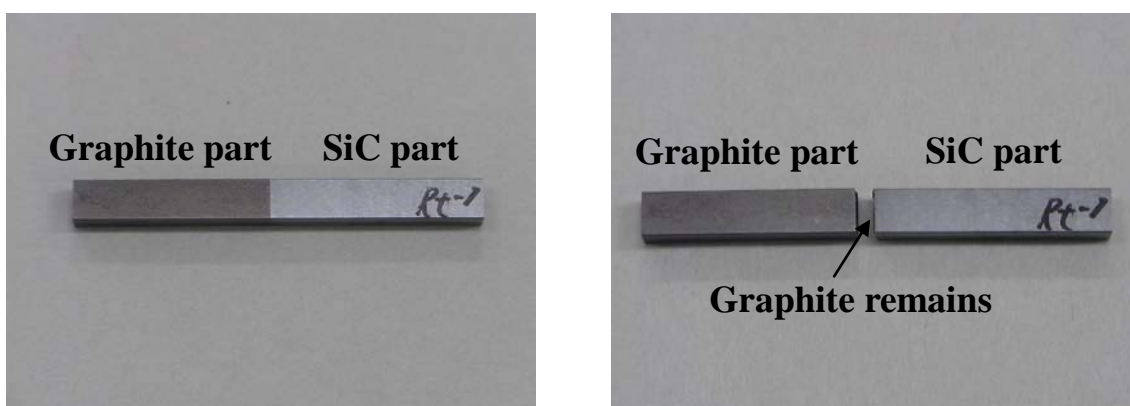


Fig. 5.8 Photographs of graphite/SiC joints before 4-point bending test (a), and after 4-point bending test (b).

Table 5.1 4-point bending strength of graphite/SiC joint at room temperature.

	Number of test	Thickness	Width	Fracture load	Bending strength
		mm	mm	N	MPa
R.T.	1	3.01	4.01	39.8	32.8
	2	3.01	4.01	42.2	34.8
	3	3.01	4.01	41.5	34.2
	4	3.01	4.01	43.1	35.5
Average					34.3
Standard deviation					1.1

Table 5.2 4-point bending strength of graphite/SiC joint at 1300 °C in Ar atmosphere.

	Number of test	Thickness	Width	Fracture load	Bending strength
		mm	mm	N	MPa
1300°C	1	3.01	4.01	64.6	53.2
	2	3.01	4.01	62.3	51.3
	3	3.01	4.01	62.5	51.6
	4	3.01	4.01	54.5	44.9
Average					50.2
Standard deviation					3.6

5.3.3 接合機構の提案

上述で議論された内容をもとに、黒鉛/SiC 接合体の接合機構を提案する。Fig. 5.9 に接合機構の概略図を示す。焼結前、SPS の高い圧力により、SiC 微粒子の一部は黒鉛の開気孔内に挿入されると考えられる(Fig. 5.9 (a))。その後、高温下で黒鉛開気孔内の SiC 粒子と上部接合層の SiC 粒子とが焼結することにより接合したことが示唆された(Fig. 5.9 (b))。また、このとき黒鉛/SiC の界面においては酸化ケイ素が一部黒鉛と反応し、SiC が生成している可能性も示唆された。

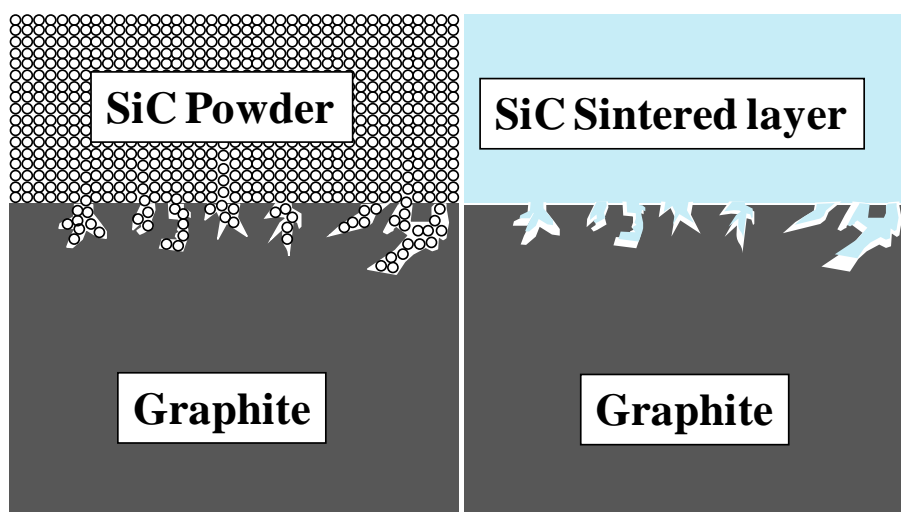


Fig. 5.9 Schematic of the joining mechanism between SiC and graphite before sintering (a), and after sintering (b).

5.4 結言

SPSにより、黒鉛板と SiC 粉体を焼結接合することが可能であった。断面の SEM 観察の結果より、SiC 粉体に焼結助剤を添加した場合、黒鉛と SiC の界面に亀裂や空隙はなく、良好な接合体が得られた。引張試験による、その接合強度は 1800 °C および 1900 °C 焼結の接合体で 18 MPa に達した。その破断は界面でなく、黒鉛基材で生じた。接合機構として、圧力下で黒鉛の開気孔内に SiC 粉体が挿入され、黒鉛開気孔内および SiC 層の SiC 粒子が焼結し強く結合することで接合することが示唆された。すなわち、 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 焼結助剤は SiC の焼結を促進し、黒鉛と SiC 間の接合に効果があった。2000 °C で焼結接合した場合は、熔融し粘度の低下した Si-Al-Y-O 相が黒鉛の開気孔に多く挿入され、引張強さは 12 MPa まで低下した。この Si-Al-Y-O 相は本焼結接合に大きく寄与するものの、黒鉛基材中に多く入り過ぎると接合界面近傍の黒鉛機材の縦弾性率、CTE を見掛け上増加させ残留応力を誘起するものと推定される。本接合方法は黒鉛板と SiC 粉体を焼結接合するといった非常に簡単なプロセスであり、ろう材や接着剤等の中間層を使用していないことから、高温での接合法として期待できる。

参考文献

- [1] T. Iseki, H. Tanaka, M. Asuwa in: H. Suzuki, T. Iseki, H. Tanaka (Eds.), *SiCkei Seramikku Shin Zairyo*, Uchida Rokakuho, Tokyo, 2013, pp. 3-21, 119-128.
- [2] K. Kobayashi, K. Miyazaki, I. Ogawa, T. Hagio, H. Yoshida, *Mater. Des.* 9 (1988) 10-21.
- [3] Q.G. Guo, J.R. Song, L Liu, B.J. Zhang, *Carbon* 36 (1998) 1597-1601.
- [4] K. Kobayashi, K. Maeda, H. Sano, Y. Uchiyama, *Carbon* 33 (1995) 397-403.
- [5] Q.S. Zhu, X.L. Qiu, C.G. Ma, *Carbon* 37 (1999) 1475-1484.
- [6] D. Zhu, P. Hing, P. Brown, Y. Sahai, *J. Mater. Process. Technol.* 48 (1995) 517-523.
- [7] K.Z. Li, J. Wang, X.B. Ren, H.J. Li, W. Li, Z.Q. Li, *Mater. Des.* 44 (2013) 346-353.
- [8] Y.G. Mao, S.J. Li, L.S. Yan, *Mater. Sci. Eng. A* 491 (2008) 304-308.
- [9] M.H. Yu, B. Zhou, D.B. Bi, D. Shaw, *Mater. Des.* 31 (2010) 2478-2482.
- [10] L.S. Sigi, H.J. Kleebe, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 773-776.
- [11] F.K.V. Dijen, E. Mayer, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 413-420.
- [12] E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza, F. Castro, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2895-2903.
- [13] A.K. Misra, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 345-351.
- [14] T. Shimoo, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, 99 (1991) 768-773. (in Japanese)
- [15] M. Yamamoto, *Ceram. Jpn.* 22 (1987) 46-51. (in Japanese)
- [16] H. Takeda in: *Fuain Seramikkusu Seikei • Kako to Setsugo Gijutsu Henshu Iinkai* (Ed.), *Fuain Seramikkusu Seikei • Kako to Setsugo Gijutsu*, Kougyo Chosakai, Tokyo, 1989, pp. 231-249.

第6章 SiCを中間層とした黒鉛とW粉体の焼結接合

6.1 緒言

黒鉛に代表される低Z材料はプラズマからの放射損失を低減するため、核融合炉のプラズマ対向材として使用されてきた[1]。しかしながら、物理的および化学的なエロージョンと中性子損傷による熱伝導率の劣化が重要な課題となっている。一方で国際熱核融合実験炉(ITER)において、Wは低いスパッタ収率、高融点、高熱伝導率等からプラズマ対向材として有力な候補材となっている。しかしながら、Wは密度が 19.25 Mg/m^3 と非常に高いため重く、価格も高い、また、他の材料と接合し難い、加工性が悪い等の欠点がある。

これらの問題を解決するため、化学蒸着法[2]、真空プラズマスプレー法[3-6]、二重グロープラズマ法[7]や、その他種々の方法[8]等を用いて、C/C複合材料や等方性黒鉛にW被覆を行うことが提案されている。また、これらの被覆層の安定性を証明するために、高い熱流速を試料に照射し、構造の安定性や熱損傷抵抗特性を評価する試みがなされている。

しかしながら、一般的にW被覆ではWの相対密度が低くなり、微小な亀裂を生じる傾向がある[7]。また、被覆法ではほとんどの場合、その被覆層は数十～数百 μm 程度が限度である。もし、mmオーダーの厚くて緻密な層が形成し、プラズマ対向材として供給することができれば、そのライフタイムは十分に向上することが期待できる。

黒鉛にWを直接接合することができれば、従来の被覆層と比較し、緻密かつ厚いW層を形成することが期待できるが、黒鉛とWを直接高温・高圧下で密着させても炭化タングステンを生じ、結果として剥離する[9]。

一方で、プラズマ対向材用途に、高温強度や熱伝導性を兼ね備えたホットプレスによるWとSiCの接合法が提案されている[10-11]。このときWは粉体形状および板材のどちらを出発原料として使用しても接合体を作製できる。また、本接合方法では様々な接合条件に依存して WSi_2 、 WC 、 W_5Si_3 、 W_2C 等の反応相が存在し、複雑な界面を形成する[10]。

さらに第5章にて、SPSによる黒鉛板とSiC粉体の焼結接合を報告した。この場合、黒鉛の開気孔にSPSの高圧下で押し込まれたSiC粉体とSiC層との焼結による接合が示唆された[12]。従ってSiC粉体を中間層として用いれば、黒鉛板

と W 粉体の焼結接合が期待できる。

そこで本研究では、SPS により、SiC 粉体を中間層とした黒鉛板と W 粉体の焼結接合を検討した。接合強度、急冷後の接合強度に対して、焼結温度の影響を調査し、接合界面を評価した。これらの結果から、接合機構を提案した。

6.2 実験方法

6.2.1 出発原料

黒鉛基材にはこれまでと同様に東洋炭素製の等方性黒鉛(IG-12)を使用した。この黒鉛の CTE は W と SiC の CTE である $4.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ および $4.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ に比較的近く $4.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ である。出発原料として、平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ 以下の W 粉体(株式会社高純度化学研究所製)と平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ の α -SiC 粉体(SER-A06、信濃電気製錬株式会社製)を使用した。また、SiC には焼結助剤として、 Y_2O_3 粉体(RU-P、信越化学株式会社製)および Al_2O_3 粉体(TM-DAR、大明化学工業株式会社)を添加し、それぞれ質量比で 91:3:6 になるように混合した。このとき溶媒にはエタノールを使用し、自転公転ミキサー(ARE-310、株式会社シンキー製)にて、自転速度および公転速度がそれぞれ 800 rpm および 2000 rpm の条件で、5 分間混合した。混合後のスラリーは乾燥器にて、 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 、12 時間乾燥させ混合粉を得た。

6.2.2 接合方法

黒鉛板($\Phi 25 \times 4 \text{ mm}$)の上下に 0.16 g の SiC 粉体を置き、さらにその上下に 10.5 g の W 粉体を配置し SPS にて焼結接合を行った。このとき焼結条件は真空雰囲気下(10 Pa 以下)にて、焼結温度 $1700\text{-}2000 \text{ }^\circ\text{C}$ 、圧力 30 MPa、5 分間保持とした。Fig. 6.1 に黒鉛/W 接合前の試料配置の模式図を示す。試料と電極の間には黒鉛シート(PF-50、東洋炭素株式会社製)、黒鉛製パンチ、黒鉛製スペーサーを配置し、黒鉛ダイス側面に設けられた $\Phi 1 \text{ mm}$ の測温用の穴部分を放射温度計にて測温することで、焼結温度とした。

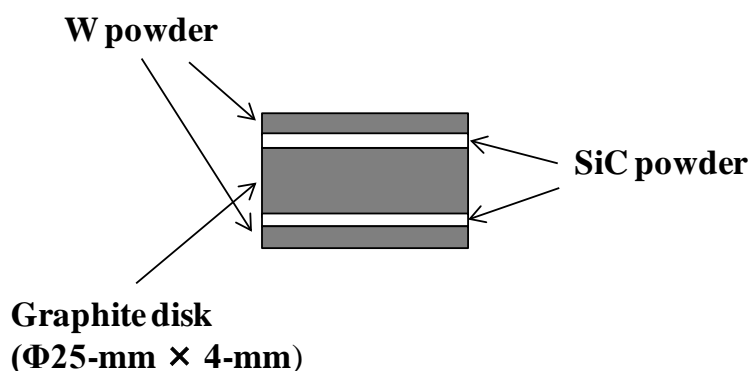


Fig. 6.1 Schematic drawing of the test sample before sintering.

6.2.3 評価方法

作製した黒鉛/W 接合体は、表面を平面研削盤により $\Phi 25 \times 6$ mm のサイズになるように研削後、ダイヤモンドカッターにより、 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ のサイズに切断し、電子線マイクロアナライザ(EPMA)分析(JXA-8530F, 日本電子(株)製)、引張強さによる接合強度測定(EZ-L, 株島津製作所製)を実施した。EPMA 分析では、波長分散型検出器(WDS)を用い、面分析の他に、半定量分析として zaff 補正をした点分析も実施した。このとき加速電圧は 15 kV、照射電流は $0.1 \mu\text{A}$ とした。引張強さは、エポキシ系接着剤(Hysol E-60HP、ヘンケル社製)にて、接合体上下の W 部と SUS 治具を接着し、SUS 治具を 0.5 mm/min で引っ張ることで測定した(各 $n=7$)。接着条件は $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、24 時間とした。接合強度を考察するために、7 本の接合体の引張強さの平均強度を用いた。

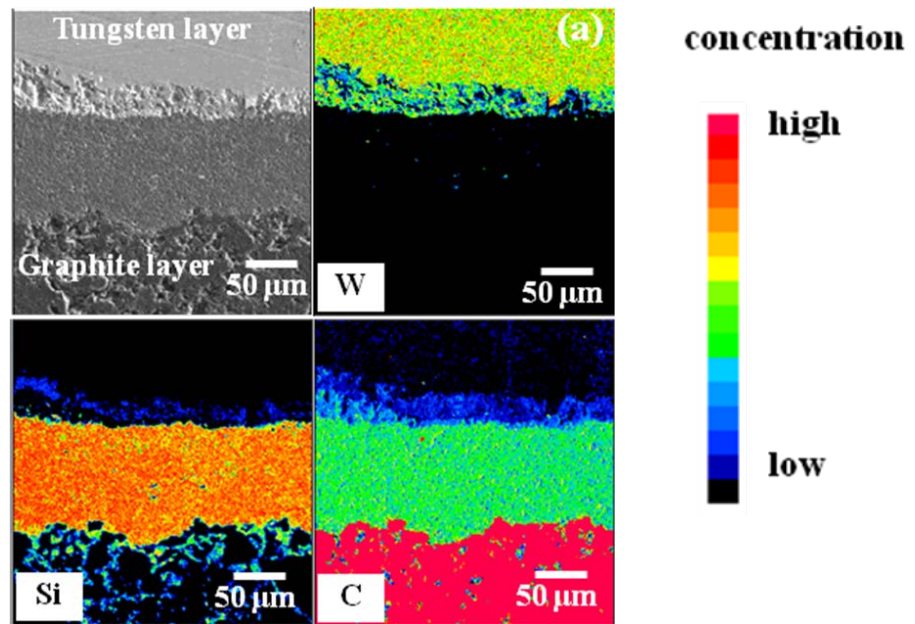
結晶相を同定するために $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ のサイズの接合体を乳鉢にて粉砕し、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用い XRD 測定(Ultima IV、株式会社リガク製)を行った。

また、耐熱衝撃性を評価するために、接合体を $17 \text{ mm} \times 17 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ のサイズに切断し、真空雰囲気下 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ にて 1 時間保持後、水中に接合体を入れ急冷した。接合体は $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ のサイズに加工され、 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間乾燥後、SEM による界面観察、引張強さによる接合強度評価を実施した。

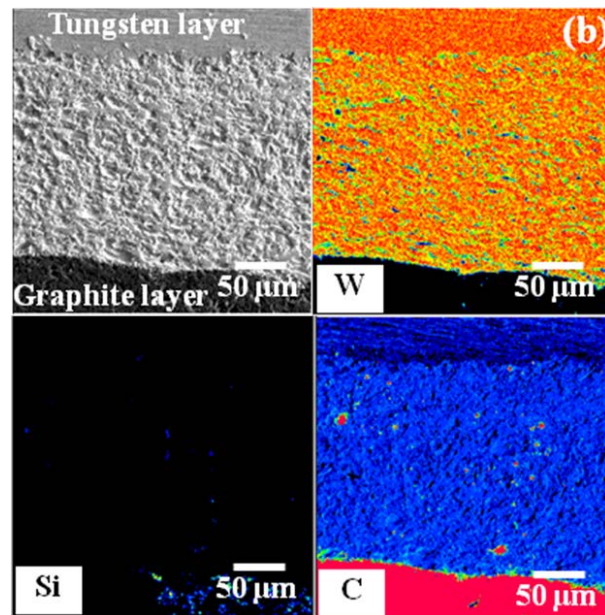
6.3 結果および考察

6.3.1 接合界面の分析

Fig. 6.2 (a)に 1700 °Cで焼結した黒鉛/W 接合体の、(b)に 1900 °Cで焼結した黒鉛/W 接合体の断面 SEM 写真と W、Si、C の面分析の結果を示す。それぞれの界面に亀裂や空隙はなく良好な接合界面を示している。1700 °C接合体では、Fig. 6.2 (a)にみられるように黒鉛基材の中にも、Si の分布が認められ SiC が黒鉛基材の開気孔の中に存在していることが分かる。これは第 5 章での黒鉛/SiC 接合体の場合と同様の結果であり、黒鉛基材の開気孔率が 16%と高いことから、その気孔内に SiC の微粉体が挿入されその後焼結し、SiC 層と接合したものと考えられる。また、W 金属と SiC 中間層の間には、W、Si、C からなる層が観察された。1900 °C接合体においては、SiC の中間層は消失し、W 層と黒鉛層の間に W と C からなる広い層が観察された。さらに、僅かな C 原子が W 層にて観察された。これは炭素原子が W 層へ拡散していることを示している。



(a) W/graphite joint prepared at 1700 °C.



(b) W/graphite joint prepared at 1900 °C.

Fig. 6.2 Cross-sectional SEM images and elemental analyses at the interlayer of the W/graphite joint prepared at 1700 °C (a), and 1900 °C (b).

Fig. 6.3 (a)、(b)、(c)、(d)にそれぞれ、温度 1700 °C、1800 °C、1900 °C、2000 °Cにて接合した黒鉛/W 接合体の XRD パターンを示す。1700 °Cから 2000 °Cのすべての接合体において、黒鉛、SiC、W の他に反応相として WC、W₂C、W₅Si₃ が同定された。Fig. 6.2 (a)および Fig. 6.3 (a)から、1700 °C接合体において、W と SiC 層の間には、W₂C、WC および僅かな W₅Si₃ から成る反応相が形成されているものと考えられる。

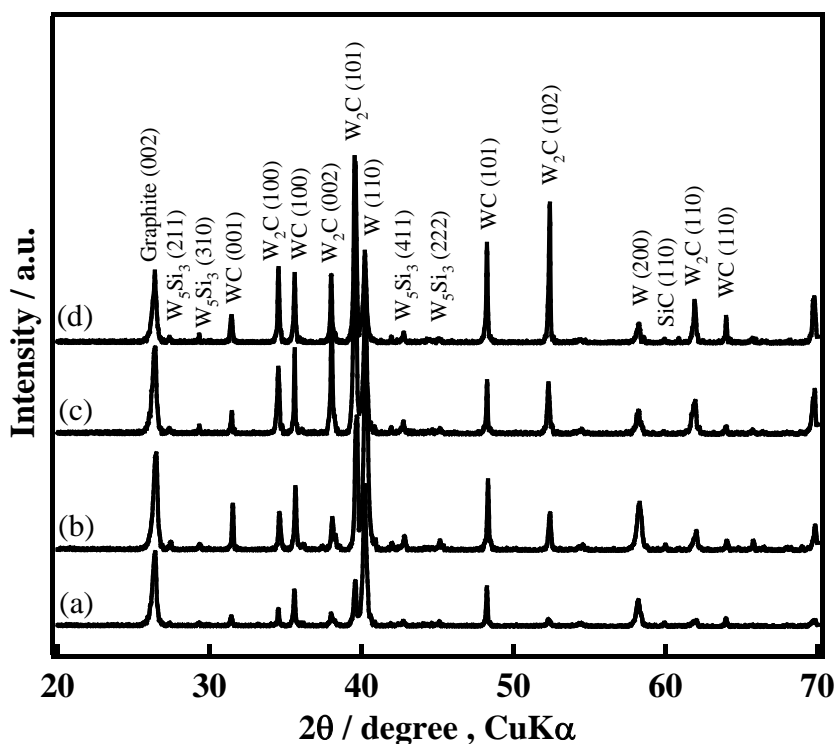


Fig. 6.3 XRD patterns of the W/graphite joint prepared at 1700 °C (a), 1800 °C(b), 1900 °C (c), and 2000 °C (d) at the interface.

Fig. 6.2(b)から、1900 °C接合体においてその中間層には Si がほとんど存在していないことが分かる。SiC を中間層とした黒鉛への W 被覆において、真空中 2100 °Cにおける熱照射試験において、SiC 中間層が揮発し剥離することが報告されている[13]。SPS は他の焼結方法と比較し、非常に短時間の焼結であるため、Fig. 6.3 (c)および(d)で見られるように、SiC と W から形成された W₅Si₃ は僅かに残存しているが、基本的には真空中 1900 °Cで W 金属と気体の Si へ分解したものと考えられる。

6.3.2 引張強さと耐熱衝撃試験

Fig. 6.4 に接合体の焼結温度と引張強さの関係を示す。Table 6.1 に各接合温度における引張強さの平均値とその標準偏差を示す。引張強さ測定後、すべての接合体は界面付近の黒鉛部で破断した。焼結温度 1700 °Cにおいて引張強さは最大となり、21 MPa であった。一方で引張強さは焼結温度の増加とともに減少し、2000 °Cでは 11 MPa となった。

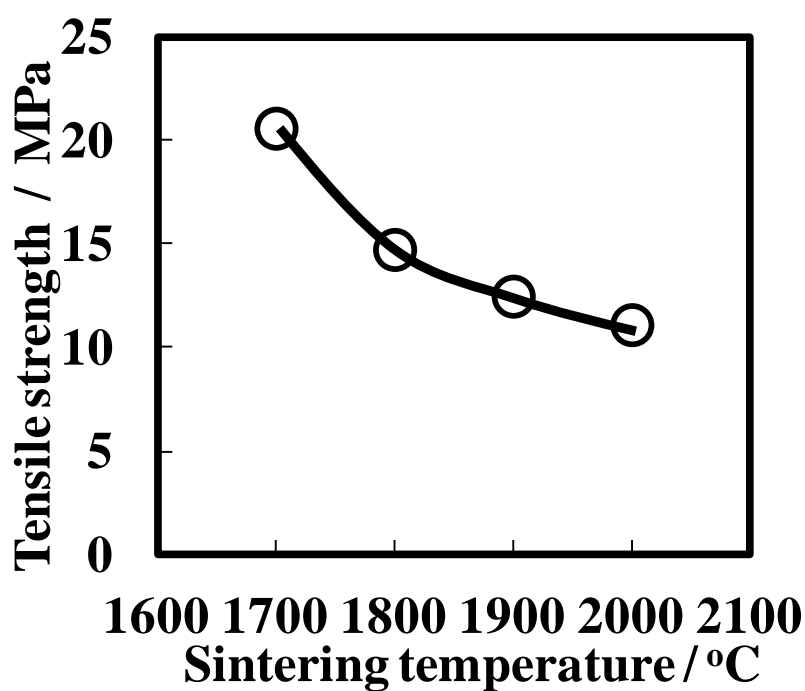


Fig. 6.4 Tensile strength of the graphite/W joints as a function of sintering temperature.

Table 6.1 Average tensile strength and standard deviation of the joints.

Joining temperature (°C)	Tensile strength (MPa)
1700	21 (3)
1800	15 (4)
1900	13 (4)
2000	11 (5)

Numbers in parentheses denote the standard deviation of tensile strength.

接合に使用した黒鉛の引張強さは 28 MPa であることから、黒鉛基材の引張強さは残留応力により、1700 °C 接合体では 7 MPa 程度、2000 °C 接合体では 17 MPa 程度低下していると考えられる。1700 °C における本接合体は W が 2 層、SiC 中間層が 2 層、黒鉛が 1 層ある他に反応相が 2 層あり、全部で 7 層の構造体となっている。このため、単純には熱応力を算出することはできないが、ごく単純な一次元の見積もりとして、SiC 中間層が 1700 °C もしくは 1800 °C の接合において、冷却後に黒鉛へ与える熱応力を(6.1)式から算出する。

$$\sigma = \Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot E \quad (6.1)$$

ここで σ は熱応力、 $\Delta\alpha$ は SiC と黒鉛の間の線熱膨張係数の差 ($0.4 \times 10^{-6}/\text{K}$)、 ΔT は焼結温度と室温 (25 °C) の差 (1675 °C もしくは 1775 °C)、 E は黒鉛の縦弾性率 (10.8 GPa) を示す。算出された熱応力は 1700 °C 接合体では 7.2 MPa、1800 °C 接合体では 7.7 MPa である。これは第 5 章で算出された、黒鉛板 (4 mm) に SiC (1 mm) を 2 層、1800 °C にて接合した場合の熱応力 9.1 MPa とそれほど変わらないことが分かる。このことから、本 1700 °C 接合体における黒鉛部の 7 MPa の強度低下の大部分は、高温での接合における熱応力によるものと推定できる。しかしな

がら、2000 °Cにおける 17 MPa もの強度低下は熱応力からだけでは説明ができず、Fig. 6.2 (b)に観察されるような広い反応層の成長がさらに残留応力を誘起しているものと考えられる。耐熱衝撃性を評価するため、1700 °Cおよび 1800 °Cにて焼結した黒鉛/W 接合体を真空雰囲気下、800 °C、1 時間保持後、水中にて急冷した試料の引張強さを測定した。Fig. 6.5 に急冷試験後の 1800 °C 焼結接合体の外観を示す。急冷試験後、目視では接合体の界面に剥離や亀裂は認められなかった。1700 °Cおよび 1800 °Cにて焼結した接合体の急冷試験後の引張強さは、それぞれ 2 MPa および 7 MPa であった。

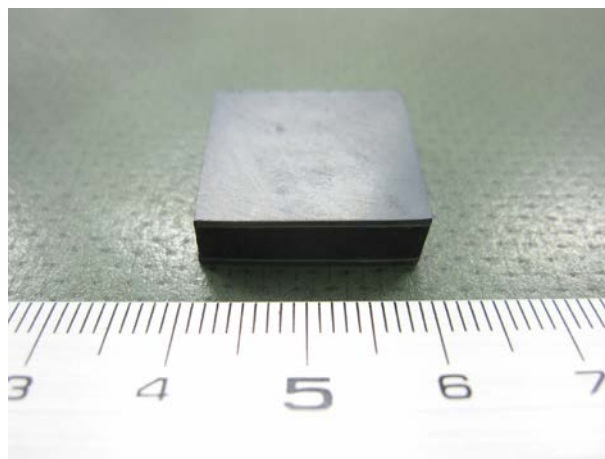


Fig. 6.5 A photograph of graphite/W joint prepared at 1800 °C after water-quenching test.

Fig. 6.6 (a)に 1700 °Cにて焼結した接合体の、(b)に 1800 °Cにて焼結した接合体の急冷試験後の SEM 像を示す。1700 °C接合体では黒鉛と SiC 界面に多くの亀裂が認められた。一方で 1800 °C接合体では黒鉛と SiC 界面に僅かな亀裂が観察された。また、 Y_2O_3 および Al_2O_3 を焼結助剤に用いた SiC は焼結時に緻密化するため、一般に 1800 °C以上で焼結される[14-16]。そのため、1700 °C接合体では 1800 °C接合体と比較し、SiC 焼結体の強度が低いことが予想される。1700 °C接合体では室温強度が他の接合体より高いものの、SiC セラミックスの焼結は十分に進んでおらず、耐熱衝撃性も低くなったと推定される。

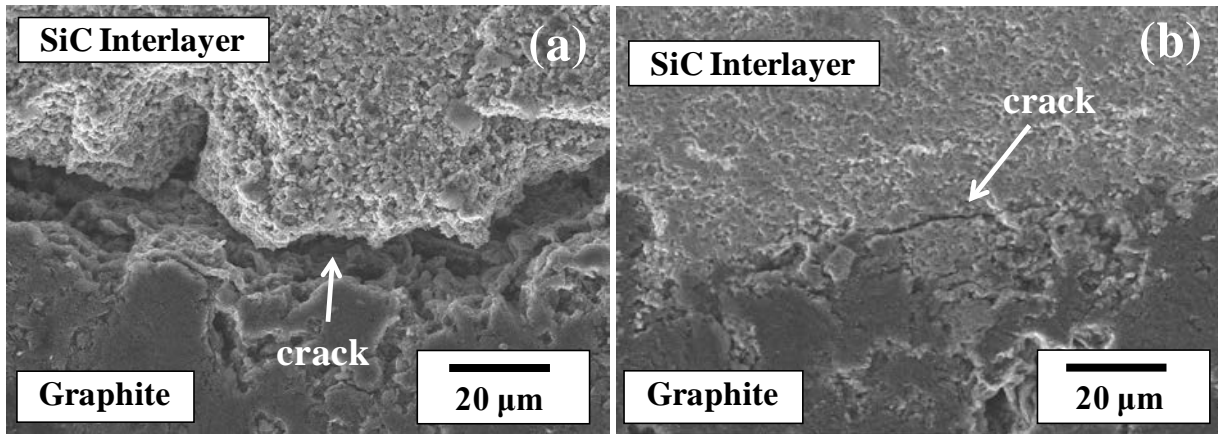


Fig. 6.6 SEM images of the joints prepared at 1700 °C (a), and at 1800 °C (b) after the water-quenching test.

6.3.3 接合機構

黒鉛/W の接合機構を提案するため、Fig. 6.7 (a)に 1800 °C以下での接合体の、(b)に 1900 °C以上での焼結後の接合体の模式図を示す。接合前、黒鉛上に W 粉体と、焼結助剤を混合した SiC 粉体を配置しており、黒鉛の表面に存在している開気孔には SiC 粉体が SPS の圧力により挿入されているものと推定できる。接合温度が 1700 °Cで、黒鉛の開気孔にある SiC 粉体とその上部に存在する SiC 層は焼結し接合したものと考えられる。一方で、W 金属と SiC 層は反応し、WC、W₂C、W₅Si₃ 等から成る反応相を形成し、化学的に接合する。この反応相は接合温度が高くなるにつれて広がり、1900 °Cにて焼結した接合体では SiC 中間層は完全に消失し、W と黒鉛との間は WC、W₂C、W₅Si₃ 等からなる反応相により接合する。

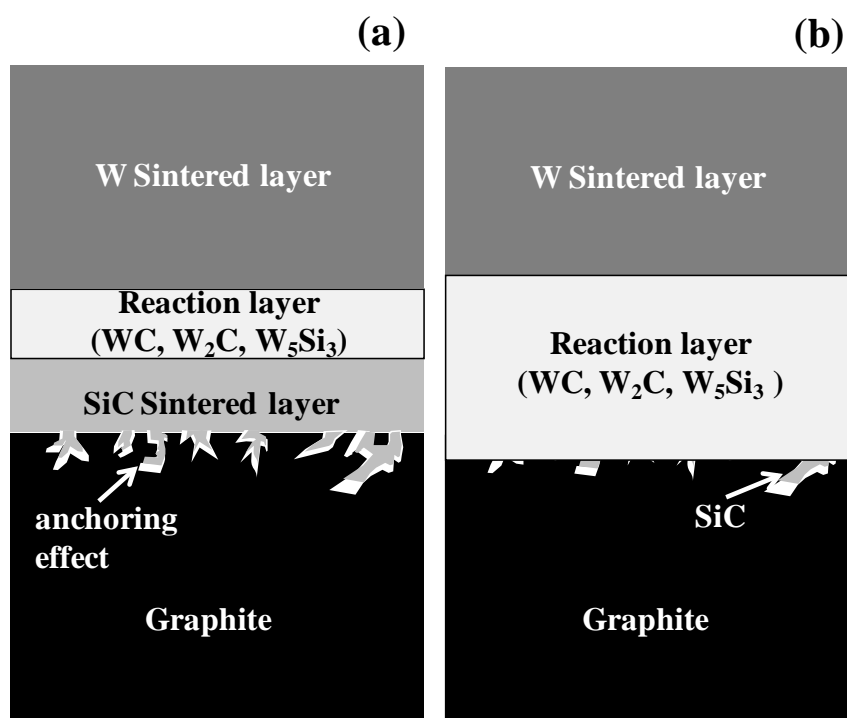


Fig. 6.7 Schematic illustrations of the joining mechanism for the W/graphite joints prepared below 1800 °C (a), and above 1900 °C (b).

6.4 結言

SPSにより、SiCを中間層とすることで、黒鉛板にW粉体を焼結接合することが可能であった。断面のSEM観察の結果より、黒鉛とWの界面に亀裂や空隙はなく、良好な接合体が得られた。1700℃焼結後、SiCとWの間には W_2C 、WC、 W_5Si_3 等からなる反応相が生成し、焼結温度の増加にともない反応層は広がり、1900℃でSiC中間層は完全に消失し反応相のみとなった。引張試験では1700℃接合体で最大の21 MPaに達した。急冷試験後、目視観察の結果から1700℃および1800℃接合体には亀裂や剥離はなく、引張強さはそれぞれ2 MPaおよび7 MPaであった。その接合機構として、WとSiC層の界面では W_2C 、WC、 W_5Si_3 等を介した化学的に接合する機構が、SiCと黒鉛では黒鉛の開気孔に挿入されたSiC粉体がSiC層と焼結することにより接合する機構が提案された。

参考文献

- [1] T. Yamashina, T. Hino, *J. Nucl. Mater.* 162-164 (1989) 841-850.
- [2] F. Brossa, E. Franconi, P. Schiller, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 469-472.
- [3] K. Tokunaga, T. Matsubara, Y. Miyamoto, Y. Takao, N. Yoshida, N. Noda, Y. Kubota, T. Sogabe, T. Kato, L. Plöchl, *J. Nucl. Mater.* 283-287 (2000) 1121-1127.
- [4] K. Tokunaga, N. Yoshida, N. Noda, Y. Kubota, S. Inagaki, R. Sakamoto, T. Sogabe, L. Plöchl, *J. Nucl. Mater.* 266-269 (1999) 1224-1229.
- [5] X. Liu, S. Tumura, K. Tokunaga, N. Yoshida, N. Noda, L. Yang, Z. Xu, *J. Nucl. Mater.* 329-333 (2004) 687-691.
- [6] X. Liu, L. Yang, S. Tamura, K. Tokunaga, N. Yoshida, N. Noda, Z. Xu, *Fusion Eng. Des.* 70 (2004) 341-349.
- [7] Y. Zhang, Z. Chen, L. Wang, B Yan, C. Li, D. Fang, *Fusion Eng. Des.* 84 (2009) 15-18.
- [8] H. Maier, J. Luthin, M Balden, J. Linke, F. Koch, H. Bolt, *Surf. Coat. Technol.* 142-144 (2001) 733-737.
- [9] W. Chen, T. Tojo, Y Miyamoto, *J. Nucl. Mater.* 420 (2012) 136-140.
- [10] S. J. Son, K. H. Park, Y. Katoh, A. Kohyama, *J. Nucl. Mater.* 329-333 (2004) 1549-1552.
- [11] H. Kishimoto, T. Shibayama, K. Shimoda, T. Kobayashi, A. Kohyama, *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 387-390.
- [12] T. Okuni, Y. Miyamoto, H. Abe, M. Naito, *Ceram. Int.* 40 (2014) 1359-1363.
- [13] G. S. Cho, K. H. Choe, *Surf. Coat. Technol.* 209 (2012) 131-136.
- [14] D-H. Kim, C. H. kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1431-1434.
- [15] E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza, F. Castro, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2895-2903.
- [16] J. H. She, K. ueno, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 1629-1636.

第7章 黒鉛と高融点材料接合体の応用展開

7.1 緒言

黒鉛と高融点材料の接合を検討し、黒鉛/ AlN 、黒鉛/ SiC 、黒鉛/ W 接合体を開発した。これらの接合は黒鉛の欠点である高い気孔率を有効に利用し、その気孔内へ焼結助剤やセラミックス粒子を押し入れ、セラミックスを焼結させることによる物理的な接合である。引張試験により得られた、これら接合体の接合強度は 18-21 MPa であり、基材黒鉛の引張強さである 28 MPa に比較的近く強固な接合であることから、接合体の応用が期待できる。これら接合体はろう材や接着剤等を使用しておらず、少なくとも 1300 °C 程度までは接合強度は維持できるものと考えられる。

7.2 大型化の検討

これまで本研究では $\Phi 25 \times 6$ mm の小型サイズにて接合の検討をしてきた。応用を検討する上で、大型化の検討が必要不可欠である。まずは大型化の可能性を示すため、 $\Phi 60 \times 6$ mm のサイズの接合体の作製を検討した。作製する接合体は黒鉛/ AlN 、黒鉛/ SiC 、黒鉛/ W 接合の 3 種類を実施した。

黒鉛板(IG-12、東洋炭素株式会社製)は $\Phi 60 \times 4$ mm のサイズとし、出発原料および積層構造は 3 章、5 章、6 章の内容に準拠した。つまり、 AlN 、 SiC 、 W には粉体原料を使用し、黒鉛/ AlN および黒鉛/ SiC 接合体では、それぞれ AlN 粉体、 SiC 粉体を黒鉛の上・下に配置した 3 層構造とし、 W 接合では SiC 粉体を中間層とした 5 層構造とした。焼結には SPS(SPS-3.20MK- IV、株式会社エス・シー・エムシステムズ製)を用いた。Table 7.1 に各種接合体の出発原料の量と焼結条件を示す。表中の接合材料と中間層の重量(g)は各 1 層の重量を示している。その他、焼結条件は Ar 雰囲気下(4kPa)、圧力 30 MPa とした。Fig. 7.1 に SPS による昇温プログラムの例として、黒鉛/ SiC 作製におけるプログラムを示す。

Fig. 7.2(a)は得られた黒鉛/ AlN 接合体の、(b)は黒鉛/ SiC 接合体の、(c)は黒鉛/ W 接合体の写真である。SPS を用いることで、 $\Phi 60 \times 6$ mm のサイズの接合体を得た。どの接合体においても反りや亀裂はなく、大型化できる可能性があるものと考えられる。接合強度および界面分析は未測定であり、今後の検討課題である。

Table 7.1 Weight of starting materials and sintering condition by SPS.

Joints	Weight of joining materials	Weight of interlayers	Sintering temperature	Retention time
	g	g	°C	min
Graphite/AlN	10.5	-	1900	10
Graphite/SiC	10.5	-	1800	10
Graphite/W	60.0	0.94	1700	5

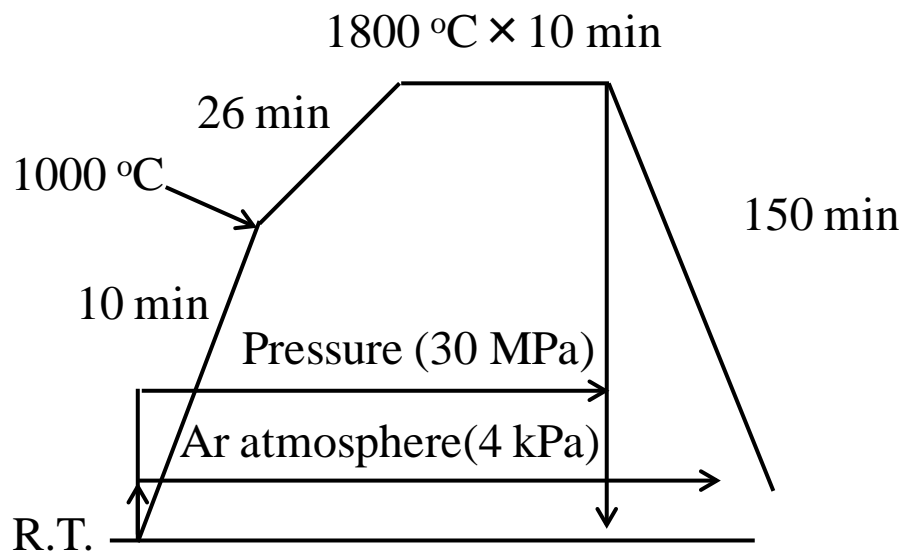
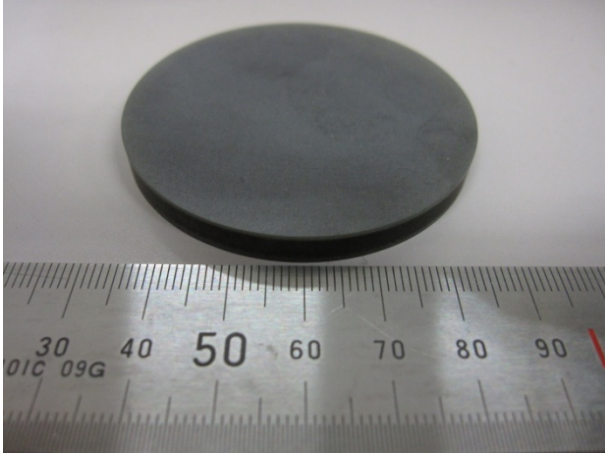
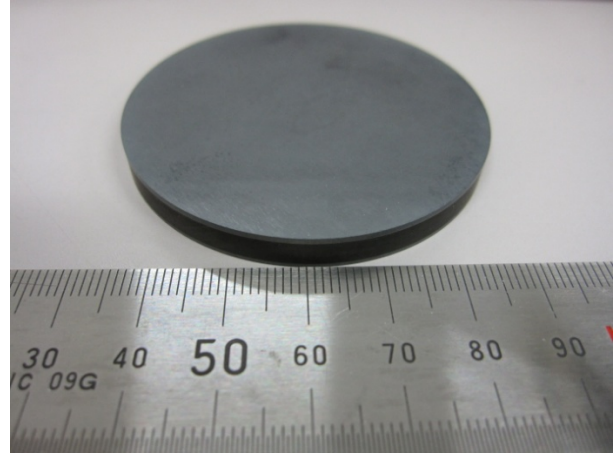


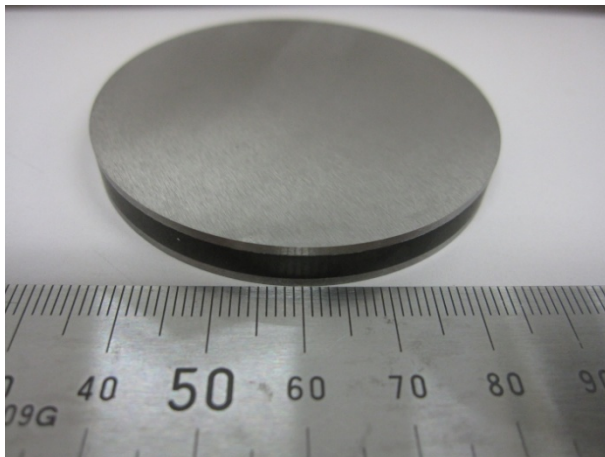
Fig. 7.1 Temperature program and conditions for sintering of graphite/SiC joint by SPS.



(a) Graphite/AlN joint



(b) Graphite/SiC joint



(c) Graphite/W joint

Fig. 7.2 Photographs of graphite/AlN joint (a), graphite/SiC joint (b), and graphite/W joint (c)

7.3 黒鉛/高融点材料接合体の用途例

7.3.1 黒鉛/AlN 接合体

AlN セラミックスは高熱伝導性、電気絶縁性であり、ハロゲンに対する耐食性も高いといった優れた特性を示す[1]。一方で、酸化物セラミックスと比較してコスト面で課題になることが多く、また、塩基性水溶液に対して腐食する[1-3]。黒鉛/AlN 接合体とした場合、黒鉛と比較して、第4章で示した金属との反応抑制が利点となる。第1章にて記載したように、黒鉛材料は室温から 2500 °C 程度までは強度が増加し、大型化に向くことから熱処理用基材として多用されるが、Fe、Co、Ti、Mo 等の金属と反応し[4]、融点の低下や炭化物形成する等の問題がある。また、AlN と比較した場合は大部分が加工性に優れた黒鉛基材であることから、複雑形状に対応しやすくコスト面での課題軽減が期待できる。用途としては金属熱処理用基材、放熱基板等に期待できる。

7.3.2 黒鉛/SiC 接合体

SiC セラミックスは高強度、高硬度であり、高い熱的安定性(分解温度 2545 °C)、化学的安定性に優れる[5]。一方で、AlN 同様に酸化物セラミックスと比較してコスト面で課題になることが多い[5]。

AlN および SiC は熱伝導性および剛性が高く、熱膨張率も低いことから熱交換器としての使用が検討されている[1,5]。冷媒を効率よく冷却させるために複雑な経路を確保する必要があるが、難加工性のセラミックスを加工するのではなく、黒鉛を加工し、そこに SiC を接合すれば、高強度な熱交換器としての用途が期待できる。また、耐熱衝撃性の高い黒鉛を基材とすることで、急激な温度変化にも耐えることができるのみでなく、黒鉛と SiC の CTE はどちらも低いことから、熱による変形量も少ないことが期待できる。

7.3.3 黒鉛/W 接合体

W 金属は高融点、高熱伝導性であり、耐プラズマ性を有する。一方で、重い、加工し難い、価格が高いといった欠点がある。黒鉛/W 接合体とした場合、黒鉛に耐プラズマ性を付与することが可能になる。また、大部分が黒鉛であることから軽量化が可能になり、加工性が向上することから W 金属の欠点の大部分を低減することが期待できる。これにより、第6章にて言及した核融合炉材(ダイバーター)としての用途が期待できる。

7.4 黒鉛/高融点材料接合の応用への課題

前節で黒鉛/高融点材料接合の用途例を示した。これらの実用化を果たすには、接合体の熱応力緩和、接合プロセスの低加圧化、接合体の大型化、コスト低減、本接合体を生かす用途開発などの諸課題が存在する。以下にこれら実用化のための諸課題を説明し、克服する方法について検討したので報告する。

(1) 熱応力の緩和

3-6章における引張試験から、破断箇所はいずれも黒鉛部である。本接合に使用した AlN、SiC および W 金属と黒鉛の熱膨張率差はどれも $1 \times 10^{-6}/K$ 以内と小さいが、熱応力による黒鉛の強度低下が破断の支配要因になっているとみなされる。熱応力の緩和に関しては、第 2、4 章で使用したセラミックスと黒鉛の複合中間層や黒鉛基材の製造プロセスの変更による CTE の最適化を検討する必要がある。

(2) 低加圧化

本接合方法は黒鉛の気孔内へ焼結助剤やセラミックス粒子を押し入れ、セラミックスを焼結させることにより物理的に接合している。このことから、本接合において、加圧が必要であるが、接合強度と接合圧力の関係は明らかになっていない。低加圧により接合することが出来れば、コスト低減が期待できる。低加圧化に関しては、例えば焼結助剤の最適化が考えられる。本研究では黒鉛/SiC 接合体において、焼結助剤として Al_2O_3 と Y_2O_3 といった酸化物系助剤を用いて検討したが、SiC は焼結助剤としてホウ素または炭化ホウ素と炭素を使用して常圧下、2100-2150°Cにて焼結できることが知られている[5]。焼結前に加圧し、SiC 微粒子を黒鉛内へ押し入れることが可能であれば、常圧下での黒鉛/SiC 接合体の作製が期待できる。

(3) 大型化

SPS による高温・高圧下での接合において、その大型化は装置サイズに依存する。このことから、現状の方法での大型化は $\Phi 150-200$ 程度までと考えられる。それ以上のサイズを作製する場合は低加圧化を検討し、別プロセスでの大型化の検討が必要となる。低加圧化が進めば、大型化は比較的容易になるものと考えられる。

(4) コスト低減

接合した AlN および SiC セラミックスと W 金属はどれも優れた特性を有しているが、コスト面から汎用セラミックスである Al₂O₃ や汎用金属である Fe やアルミニウムと比較し、用途が限られているのが現状である。また、これらの材料は機械的特性に優れる一方で、加工が難しく、製造コストの大部分が加工工程と考えられる[5]。黒鉛を接合することで加工性の向上が期待できるが、高温・高圧下での接合プロセスではコスト面で不利である。コスト低減には上述の低加圧化、大型化に加えて、多段積みによる接合が考えられる。

(5) 用途開発

コスト低減について言及したが、応用展開を考える上では高付加価値市場の探索も重要となる。高付加価値市場ではコストに対する要求も軽減されることが期待できる。

7.5 結言

本章では応用展開を視野に入れ、大型化の実現可能性を検討するために Φ60 × 6 mm サイズの接合体の作製を実施した。得られた接合体に反りや亀裂はなく、大型化の可能性が示された。さらに開発した黒鉛/AlN 接合体、黒鉛/SiC 接合体、黒鉛/W 接合体に関して、期待できる用途例を示した。また、本接合を応用展開するために必要となる課題についても整理し、取り纏めた。

参考文献

- [1] H. Taniguchi, T. Minamoto, Y. Nagai, T. Takahashi in: Tei・Ai・Shi Henshubu (Ed.), Shinjidai o Hiraku Naitoraido Ceramikkusu, Tei・Ai・Shi, Tokyo, 2001. pp. 337-347, 371-385.
- [2] J. Tatami, C-H. Lin, T. Meguro, K. Komeya, Y. Abe, M. Komatsu, M. Okamoto, J. Ceram. Soc. Jpn. 111 (2003) 604-607.
- [3] L. M. Svedberg, K. C. Arndt, M. J. Cima, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 41-46.
- [4] S. Nagasaki, M Hirabayashi, Nigen Gokin Jyotaizushu, Agune Gijutsu Senta, Tokyo, 2010.
- [5] T. Iseki, H. K. Matsuoka in: H. Suzuki, T. Iseki, H. Tanaka (Eds.), SiCkei Seramikku Shinzairyō, Uchida Rokakuho, Tokyo, 2013, pp. 3-12, 313-321.

第 8 章 総括

本研究では黒鉛の欠点を補い、その機能を向上させる目的で、黒鉛と高融点材料の接合を検討した。黒鉛の欠点の一つである開気孔を接合に利用できれば、その気孔構造が良好な接合界面を生み、高機能化に結びつくものと考えられる。高融点材料として AlN, SiC, W の 3 種類を選定し、その接合方法としては生産性を考慮し、短期間で接合可能な SPS 法を採用した。得られた接合体の界面分析を行い、その接合強度を調査した。さらに得られた知見を基に、接合機構を提案した。

以下に、本研究により得られた知見を総括する。

第 1 章では本研究で対象とする炭素材料について説明するとともに、黒鉛材料の接合例や SPS による接合例を示し、本研究の背景および目的について述べた。

第 2 章ではテープキャスト法にて作製した黒鉛/AlN 複合テープを中間層として、黒鉛とセラミックスの接合の可能性を検討した。接合する AlN は中間層と同じくテープ形状とし、黒鉛には板状の試料を使用した。黒鉛/AlN 中間層は黒鉛粒子一つ一つが薄い 3 次元の AlN ネットワークにより覆われた構造を有していた。得られた接合体の界面には亀裂や空隙は観察されず、良好な接合界面を有していることが認められた。AlN と黒鉛/AlN 中間層の接合は、AlN 粒子が焼結することにより接合している機構が、また、黒鉛/AlN 中間層と黒鉛基材の接合は、平均細孔半径が約 $1.9 \mu\text{m}$ の多孔質な黒鉛基材の中に焼結中に生じた Al-Y-O 相が、浸透し接合する機構が示唆された。黒鉛/AlN 接合体は黒鉛基材とほぼ同等のかさ密度でありながら、見掛け曲げ強さで約 2 倍の強度を示し、軽量かつ高強度な接合体であった。

第 3 章では第 2 章にて示唆された焼結助剤由来の Al-Y-O 相の浸透現象を利用し、黒鉛板と AlN 粉体の焼結接合を検討した。その焼結温度と焼結助剤量が、黒鉛と AlN の接合強度に与える影響を調査した。焼結助剤として Y_2O_3 を添加し、SPS にて焼結温度を $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ および $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ とした場合、黒鉛板と AlN が接合することが認められた。黒鉛と AlN の界面に亀裂や空隙はなく、良好な接合界面

を示した。その接合機構は以下のように説明できた。焼結助剤として添加した Y_2O_3 と AlN 表面に存在する Al_2O_3 が $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で、Al-Y-O 液相を生成させ、黒鉛の開気孔に挿入される。冷却中その Al-Y-O 相は固化し、黒鉛の開気孔内にとどまることで黒鉛と AlN が物理的に接合する。その引張強さは Y_2O_3 を 10 mass% 添加した場合は $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 焼結において、19 MPa であった。この Al-Y-O 相を基材内に浸透させる接合方法は、高温で使用できる新たな接合方法として期待できる。

第 4 章では、第 3 章にて提案された Al-Y-O 相の浸透現象に基づく新たな接合方法を利用して、黒鉛板と AlN 板の接合を検討した。このとき黒鉛板と AlN 板の中間層には、テープキャスト法にて作製した黒鉛/AlN 複合テープもしくは AlN テープを使用した。また、比較としてテープ層を使用しない接合も検討した。その接合機構および接合強度について調査するとともに本接合の応用を検討する目的で得られた接合体とステンレス鋼の反応性試験を実施した。

中間層として黒鉛/AlN 複合テープや AlN テープを使用することで、黒鉛と AlN 焼結体を接合することができた。その接合機構として、AlN 焼結体とテープ層の接合ではそれぞれの AlN が焼結することで、また、黒鉛とテープ層の接合では、黒鉛と AlN 焼結体との間に存在する空隙をテープ層が埋める機構と、 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上でテープ層や AlN に含まれる Al-Y-O 系液相が黒鉛に浸透して接合する機構が示唆された。本接合体の平均接合強度は黒鉛/AlN テープと AlN テープを中間層とした場合、それぞれで 16 MPa と 14 MPa であり、高い接合強度を示した。

第 5 章では、黒鉛板と SiC 粉体の焼結接合を検討した。SiC の焼結助剤には Al_2O_3 と Y_2O_3 を添加し、界面分析や引張試験により焼結助剤が接合に与える影響を調査し、その接合機構を提案した。黒鉛基材上に SiC 粉体を置き、SPS 法にて黒鉛と SiC を焼結接合した。SiC に焼結助剤として添加された Y_2O_3 - Al_2O_3 の接合における影響を調査し、焼結助剤が接合に寄与していることを示した。その接合体の引張強さは $1800\text{ }^\circ\text{C}$ もしくは $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 、30 MPa で焼結した場合、最大となり 18 MPa に達した。本接合体の破断は、黒鉛/SiC の界面近傍の黒鉛部にて発生した。4 点曲げ試験による接合強度から、室温と比較し、 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ の接合強

度は約 1.5 倍に向上した。これは破断箇所である黒鉛の強度が、高温下で増加したためと考えられる。その接合機構として、圧力下で黒鉛の開気孔内に SiC 粉体が挿入され、SiC 層の SiC 粒子と焼結し強く結合することで接合することが示唆された。また、TEM 観察の結果から、黒鉛と SiC の界面には β -SiC が認められた。これは、SiC 表面に存在する酸化ケイ素と黒鉛との反応により生成したものと推定された。

第 6 章では黒鉛上に mm オーダーの厚い W 層の接合をするために、SPS 焼結法により、SiC 粉体を中間層とした黒鉛板と W 粉体の焼結接合を検討した。界面分析や引張試験を実施し、その接合機構を提案した。焼結後、W の厚みは 0.9 mm と厚い層を接合することが可能であった。その接合体の引張強さは 1700 °C および 1800 °C、30 MPa で焼結した場合、それぞれ 21 および 15 MPa であった。1700 °C で焼結した場合、SiC 中間層は W 層と反応し、WC、W₂C、W₅Si₃ 反応相を形成した。SiC 中間層は焼結温度 1900 °C 以上で完全に消失し、中間層は W₂C および WC 主体の反応相のみとなった。接合機構として、SiC と W は生成した反応相を介した化学的な接合によるものであり、SiC と黒鉛は圧力下で黒鉛の開気孔内に挿入された SiC 粉体が、上部 SiC 層と焼結し接合することが考察された。さらに耐熱衝撃性を評価するため、1700 °C および 1800 °C 接合体を電気炉にて 800 °C、1 時間保持後、水中に投入し急冷した。急冷試験後の接合強度は 1700 °C および 1800 °C 接合体で、それぞれ 2 MPa および 7 MPa であった。

第 7 章では、黒鉛と高融点材料接合体の応用展開について述べた。大型化の実現可能性を検討するために、 $\Phi 60 \times 6$ mm サイズの接合体の作製を実施した。得られた接合体に反りや亀裂はなく、大型化の可能性が示された。さらに開発した黒鉛/AlN 接合体、黒鉛/SiC 接合体、黒鉛/W 接合体に関して、期待できる用途例を示し、検討課題についてまとめた。

本研究では以上説明したように、急速焼結可能で、効率的なプロセスである SPS 法を使用することで、黒鉛と AlN、SiC、W 等の高融点材料の接合が可能であることを明らかにし、その界面分析や強度測定を通して、接合機構を提案した。しかしながら、これら接合体の実用化には、第 7 章で言及したように残さ

れた課題として、接合体の熱応力の緩和、接合プロセスの低加圧化、大型化、コスト低減、用途開発等が挙げられる。これら諸課題を解決することにより、実用化への将来展望が開けるものと期待する。

以上の研究成果は黒鉛と高融点材料の接合に関する学術的知見を与えるとともに、新材料開発の基盤技術を提供するものであり、材料工学の発展に資するものと考えられる。

謝 辞

本研究を遂行し博士学位論文として纏めるにあたり、終始親切なご指導、ご鞭撻を賜りました、大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 内藤牧男教授に心から感謝致します。内藤教授からは本研究を通して、粉体工学、構造制御、プロセス等の様々な観点から多くの有益なご指導いただきました。深く御礼申し上げます。

本論文を纏めるにあたり、貴重なご指導、ご助言を賜りました、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻、田中敏宏教授、藤原康文教授、阿部浩也准教授に深く感謝の意を表します。

東洋炭素株式会社（以下、東洋炭素）に在籍しながら大阪大学の博士後期課程に進むきっかけを与えていただきました、大阪大学 宮本欽生名誉教授（兼 東洋炭素顧問）に感謝の意を表し、御礼申し上げます。先生からは的確なご指導と温かい激励のお言葉を賜りました。

本研究は大阪大学 接合科学研究所 東洋炭素共同研究部門内にて実施し、東城哲朗前招へい教授、陳衛武特任准教授、中村文滋招へい研究員と共に、議論しながら進めてきたものであります。同部門、森ゆかり様には予算管理の面でご支援いただきました。同部門の皆さまに深く感謝申し上げます。

研究室に暖かく迎えて下さるとともに、暖かなご指導をいただきました大阪大学接合科学研究所 内藤研究室の皆さまに厚く御礼申し上げます。

透過型電子顕微鏡に関して多くのご指導、ご鞭撻を賜りました大阪大学 ナノデザイン教育センター 市川聡特任准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の機会を与えていただき、またご支援いただきました東洋炭素 近藤純子会長、野網明社長、近藤尚孝前社長、中山正一郎技術開発本部長に心から感謝申し上げます。同社、岡田雅樹氏からは多くの有益なご助言をいただき、材料の作製を行う上でご協力いただきました。本研究に臨むにあたり、暖かく送り出していただき背中を押して下さいました評価・解析技術開発グループの皆さまには深く感謝申し上げます。本研究の遂行に関して日々ご支援いただきました企画グループ村田雄輔グループリーダーには深く感謝申し上げます。本研究を進めるにあたり、ご協力いただきましたすべての皆さまに御礼申し上げます。

最後に、これまでに数多くのご鞭撻や激励をいただきました親族の皆さまに感謝致します。育ててもらった父 佳毅、母 俊子、にこやかな笑顔で潤い与えてくれた長男 凌平、長女 咲帆、日々支えてくれた妻 さやかに感謝の意を表すとともに結びの言葉とさせていただきます。

本学位論文に関する論文・発表・特許

1. 査読付き論文（主論文）

1. Tomoyuki Okuni, Weiwu Chen, Tetsuro Tojo, Yoshinari Miyamoto, Makio Naito:
Joining of Graphite and Aluminum Nitride Ceramics by Using CBC Interlayer
Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 58 (2011) 686-691.

2. Tomoyuki Okuni, Yoshinari Miyamoto, Hiroya Abe, Makio Naito:
Direct Bonding of AlN and Graphite by Spark Plasma Sintering
Journal of the Ceramic Society of Japan, 121 (2013) 448-451.

3. Tomoyuki Okuni, Yoshinari Miyamoto, Hiroya Abe, Makio Naito:
Joining of Silicon Carbide and Graphite by Spark Plasma Sintering
Ceramics International, 40 (2014) 1359-1363.

4. Tomoyuki Okuni, Yoshinari Miyamoto, Hiroya Abe, Makio Naito:
Joining of AlN and Graphite Disks Using Interlayer Tapes by Spark Plasma Sintering
Materials & Design, 54 (2013) 755-759.

5. Tomoyuki Okuni, Yoshinari Miyamoto, Hiroya Abe, Makio Naito:
Joining of Tungsten and Graphite with SiC Ceramic Interlayer by Spark Plasma
Sintering
Journal of Nuclear materials, (submitted).

2. 国内学会発表

1. 大國友行、陳衛武、東城哲朗、宮本欽生
CBC 中間層を用いた黒鉛とセラミックスの接合
(社) 粉体粉末冶金協会 平成 23 年度春季大会(2011.5.30-6.1)

2. 大國友行、陳衛武、宮本欽生
CBC を接合層とした炭素材料とセラミックスの接合技術開発
大阪大学 接合科学研究所 スマートプロセス研究センター 第 8 回産学連携
シンポジウム（ポスター発表）(2011.6.20)

3. 大國友行、陳衛武、宮本欽生
黒鉛と窒化アルミニウムセラミックスの接合

(社) 高温学会 平成 23 年度 秋季総合学術講演会 (2011.11.21)

4. 大國友行、陳衛武、宮本欽生

黒鉛と窒化アルミニウムの接合

炭素材料学会 第 38 回炭素材料学会年会 (2011.11.29-12.1)

5. 大國友行、宮本欽生、阿部浩也、内藤牧男

黒鉛と炭化ケイ素セラミックスの接合

(社) スマートプロセス学会 平成 24 年度秋季総合学術講演会 (2012.11.14)

6. 大國友行、宮本欽生、阿部浩也、内藤牧男

テープキャストを用いた黒鉛と AlN セラミックスの接合

粉体工学会 平成 24 年度秋季研究発表会 (2012.11.27-28)

7. 大國友行、宮本欽生、阿部浩也、内藤牧男

SiC と黒鉛の焼結接合

粉体工学会 第 49 回夏季シンポジウム (2013.7.18-19)

8. 大國友行、宮本欽生、阿部浩也、内藤牧男

SiC 粉体中間層を用いた黒鉛と W 金属の接合

(公社)日本セラミックス協会基礎科学部会 第 52 回セラミックス基礎科学討論会 (2014.1.9-10)

3. 国際会議発表

1. Tomoyuki Okuni, Weiwu Chen, Yoshinari Miyamoto

Joining of Graphite and Ceramics by Using Interlayer of Ceramic Bonded Carbon

ECO-MATES 2011 (2011.11.28-30)

2. Tomoyuki Okuni, Miyamoto Yoshinari, Hiroya Abe, Makio Naito

Joining of Graphite with Ceramics and its Interface Analysis

The Fourth International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2012) (2012.9.2-5)

3. Tomoyuki Okuni, Weiwu Chen, Yoshinari Miyamoto

Development of Graphite/AlN Joints with Al-Y-O Phase Penetration

37th International conference and exposition on advanced ceramics and composites

(ICACC) (2013.1.27-2.1)

4. 特許

1. 大國 友行、陳 衛武、宮本 欽生、東城 哲朗

黒鉛とセラミックスの接合方法とその複合材料

特許公開 2012-246173

2. 大國 友行、陳 衛武、宮本 欽生

炭素材－セラミック材接合体の製造方法、及び炭素材－セラミック材接合体

特許出願 2012-194137

3. 大國 友行、陳 衛武、宮本 欽生

炭素材－無機材接合体の製造方法、及び炭素材－無機材接合体

特許出願 2013-101228

その他学術論文

1. Tomoyuki Okuni, Yasuhiro Sahashi, Atsushi Satsuma, Hidetaka Konno, Michio Inagaki:

Direct Loading of Fine Particles of Pd on Activated Carbon from Acidic Aqueous Solution and its NO Conversion Ability

TANSO, 217 (2005) 95-98.

2. Takahiro Morishita, Tadimitsu Hirabayashi, Tomoyuki Okuni, Naoto Ota, Michio Inagaki:

Preparation of Carbon-coated Sn Powders and their Loading onto Graphite Flakes for Lithium Ion Secondary Battery

Journal of Power Sources, 160 (2006) 638-644.

3. Kazuhito Hoshi, Naoto Ohta, Katsuhide Nagaoka, Shingo Bitoh, Akio Yamanaka, Hidehiko Nozaki, Tomoyuki Okuni, Michio Inagaki:

Production and Advantages of Carbon-coated Graphite for Anode of Lithium Ion Rechargeable Batteries

TANSO, 240 (2009) 213-220.