

繊維複合セラミックス製造システムの最適化 — 射出成形による繊維複合化 —

機械金属部 森田春美, 松田次郎*, 小池昌義*

A Study of Manufacturing System on Fiber Reinforced Ceramics Composites
— A Compound Method on Injection Process —

Harumi MORIYA, Jiro MATSUDA* and Masayoshi KOIKE*

セラミックスは他の材料にない優れた物性を持つため様々な分野で研究され利用されているが、靱性がなく衝撃に弱いことから強靱化についての研究が課題となっている。セラミックスの強靱化を図る有効な手段として繊維との複合があり、その方法もいろいろ開発されている。本研究では複合化の手段に射出成形を用い、混練工程から焼結工程までを一連のシステムと考へて、繊維複合セラミックスの製造条件の最適化によって曲げ強度の高い成形品を得ることを目的とした。なお、実験には品質工学の手法を用い、転写性と曲げ強度について解析した。

その結果、転写性と曲げ強度に効果の大きいバインダーやその配合割合および成形条件が把握できた。しかし繊維とアルミナマトリックスとの高温域での反応や酸化など新たな問題点も見いだされた。

1. 緒言

セラミックスは金属材料や高分子にはない優れた高温特性を有しているため、高温構造材料として注目され様々な分野で研究されてきた。その結果、多くのセラミックスが厳しい環境に耐え得る新しい構造材料として実用化されてきている。しかしまだ解決しなければならない多くの問題が残されている。その最大の問題はセラミックスの脆さを如何に改善するかであり、そのため多くの研究者によってセラミックスの強靱化が研究されている¹⁾。このセラミックスの強靱化を図る有効な手段の一つは繊維との複合である。繊維複合セラミックスにおいては、マトリックスセラミックス中を進行してきたクラックは、繊維の所で止められ、あるいは曲げられ、それ以上進行するためには繊維を破断するか、または引き抜かなければならない。従って破断は徐々にしか進行せず、全体を破断するには大きなエネルギーが必要となる。しかし、このような繊維複合の効果が発揮されるためには、補強用繊維の特性とマトリックスの特性とがマッチしなければならない²⁾。繊維複合セラミックスの製造手段としてはスラリー中に繊維を通したのちホットプレスするスラリー法やゾル・ゲル法、化学反応法など³⁾が知られている。これらの方法で複合化したあと、ホットプレス法等により焼結し、研削等によって目的寸法に加工されている。目的とする寸法・形状を容易にかつ効率的に生産する手段としては射出成形法が最も適しているが、繊維とマトリックスの分散性や結合性の問題があり、射出成形法によって繊維複合化を行った研究事例は少ない。

本研究では、このような技術的背景に対し、炭化ケイ素(SiC)繊維とアルミナマトリックス及び助剤との組み合わせによる繊維複合セラミックスを、射出成形により作製

し、転写性と曲げ強度について評価した。実験手法には品質工学を用い、繊維複合セラミックスの製造工程を一連のシステムとしてとらえ、曲げ強度の向上を目指すための工程の最適化について検討した。

2. 実験の計画

2.1 制御因子

今回行った繊維複合セラミックスの成形は射出成形法であり、図1に示す工程を経て完成する。制御因子は試料を作る各工程から主たる因子を抽出し、表1に示した8つの因子を選んだ。射出成形による繊維複合セラミックスは前

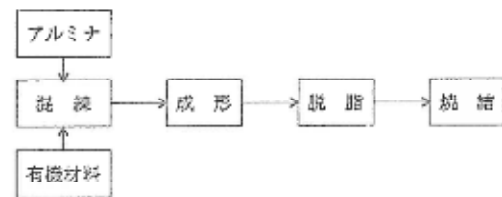


図1 射出成形工程のながれ

表1 制御因子と水準値

| 要因 | 水準値 | | | 単位 |
|------------|------------|------------|------------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | |
| A: 可塑剤 DBP | 26.4 (1.2) | 37.4 (1.7) | - | g |
| B: 繊維量 | 0 | 33 (1.5) | 66 (3.0) | g |
| C: 結合剤 PP | 22 (1.0) | 33 (1.5) | 44 (2.0) | g |
| D: 結合剤 EVA | 66 (3.0) | 77 (3.5) | 88 (4.0) | g |
| E: VAX | 37.4 (1.7) | 33 (1.5) | 28.0 (1.3) | g |
| F: 滑材 水酸化 | 33 (1.5) | 66 (3.0) | 44 (2.0) | g |
| G: 射出圧力 | 35 | 40 | 45 | MPa |
| H: 焼結温度 | 150 | 170 | 190 | °C |

*工業技術院計量研究所計測数理研究室

述したように繊維とマトリックス及び助剤の特性がマッチすることが必要であるため、混練工程からは加熱流動性の効果としての結合剤にPP, EVAの2種類、滑剤にはステアリン酸、添加して可塑化する外部可塑剤（物理的混合により可塑性を与えるもの）としてDBPを、また今回の実験目的が繊維との複合化によるセラミックスの強硬化であることから繊維量を選定した。図2に用いたSiC繊維の顕微鏡写真を示す。

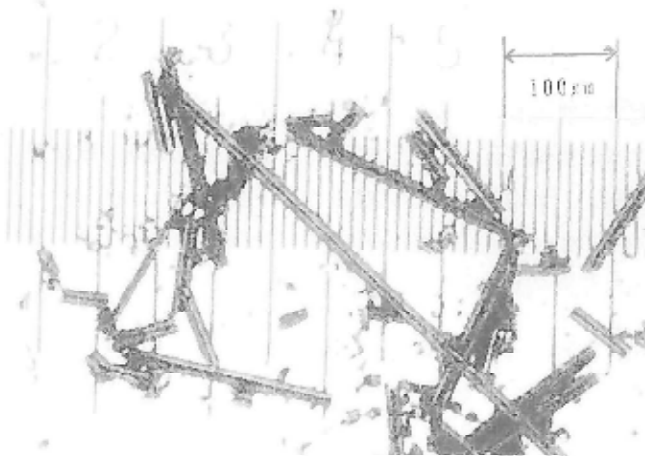


図2 SiC繊維の顕微鏡写真

繊維は径 $15\mu\text{m}$ 、長さ $100\sim 400\mu\text{m}$ である。成形工程からは繊維複合の射出成形条件が確立されていないため射出圧力、樹脂温度を選定した。脱脂・焼結工程については転写性に寄与が小さい⁽⁴⁾ことと、複合するSiC繊維の強度が大気加熱の場合、 1200°C から低下する⁽⁵⁾ことが明らかにされていることから固定条件とした。用いたアルミナ及び材料を表2に示した。制御因子を表3のようにL₁₈直交表に割り付け、有機材料及び繊維量のアルミナに対する割合を重量%で示した。

表2 アルミナと材料

| 材料名 | 規格および製造元 |
|---------|---------------------------------|
| アルミナ | 易焼結74μm AES-21 住友化学工業(株) |
| 結合剤 PP | UPポリプロ MS-500(株) エイボリマ(株) |
| 結合剤 EVA | (A)S130MX (B)J815HK 1:1混合 (株)東フ |
| 可塑剤 | エフソ酢酸共重合体 カトセツ (株)東フ |
| 滑剤 | ステアリン酸(DBP) 3'-ト-溶剤(株) |
| ワックス | 粉末ステアリン酸 日本油脂(株) |
| ワックス | メタクリレート Melting range 68~70°C |
| SiC繊維 | 小宗化学薬品(株) 日本カーボン(株) |

2. 2 信号因子

転写性においては、金型寸法を信号因子とすることが基本である。使用した金型は、射出成形後、脱脂、焼結して、JIS R-1601の曲げ試験片として使用できるように、約14%の収縮率を見込んで作られたもので、寸法は図3に示した。

表3 制御因子の直交表への割付

| | 可 | 纖 | 結 | 結 | W | 滑 | 射 | 樹 | バイ |
|----|---|---|---|---|---|---|---|---|------|
| | 塑 | 維 | 合 | 合 | A | 剤 | 出 | 脂 | |
| | 剤 | 量 | 剤 | 剤 | X | 剤 | 力 | 温 | 比 |
| | A | B | C | D | E | F | G | H | 率 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 10.9 |
| 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 10.7 |
| 3 | 1 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 10.5 |
| 4 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 11.2 |
| 5 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 1 | 1 | 11.0 |
| 6 | 1 | 2 | 3 | 3 | 1 | 1 | 2 | 2 | 14.4 |
| 7 | 1 | 3 | 1 | 2 | 1 | 3 | 2 | 3 | 12.4 |
| 8 | 1 | 3 | 2 | 3 | 2 | 1 | 3 | 1 | 15.2 |
| 9 | 1 | 3 | 3 | 1 | 3 | 2 | 1 | 2 | 13.5 |
| 10 | 2 | 1 | 1 | 3 | 3 | 2 | 2 | 1 | 11.0 |
| 11 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 3 | 3 | 2 | 9.9 |
| 12 | 2 | 1 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | 3 | 12.7 |
| 13 | 2 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1 | 3 | 2 | 13.0 |
| 14 | 2 | 2 | 2 | 3 | 1 | 2 | 1 | 3 | 13.4 |
| 15 | 2 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 2 | 1 | 11.7 |
| 16 | 2 | 3 | 1 | 3 | 2 | 3 | 1 | 2 | 13.2 |
| 17 | 2 | 3 | 2 | 1 | 3 | 1 | 2 | 3 | 14.5 |
| 18 | 2 | 3 | 3 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1 | 14.9 |

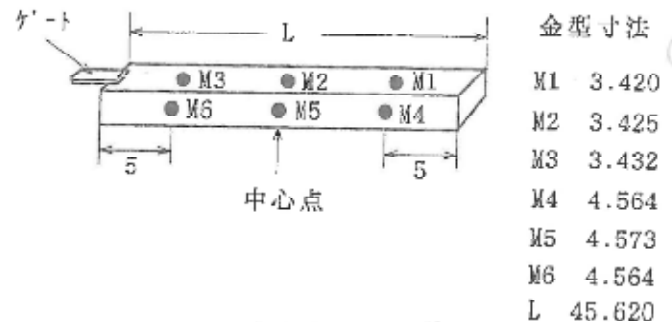


図3 金型寸法と測定位置

2. 3 誤差因子

本実験ではマトリックスであるアルミナの平均粒径を誤差因子として選定した。具体的には、アルミナがロットによってばらついたとしても転写性が良好で曲げ強度の高い製造条件を見つけるために、粒径の異なる混合粒子は繊維間への浸透や充填状態に影響を及ぼすこと、および混合比により成形体の気孔径分布が異なり焼結後の気孔径分布も変化することなどを検討して、アルミナの平均粒径を誤差因子とした。つまりマトリックスとして用いるアルミナの総量が平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の場合をN₁、アルミナ総量の80%が平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ 、残りが平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ の場合をN₂とした。

2. 4 金型とキャピティー

実験に供した金型は、セラミックスの曲げ試験片(JIS-R 1601)形状と樹脂の流れ状態が観察できるキャピティーから構成されている。今回の実験では曲げ試験片のキャピティーを使用して射出成形を行い、転写性について検討した。

2. 5 固定条件

実験に使用したアルミナ混練機は加圧型カップリング直結式混練機((株)山城精機製)で混合容量3リットルのもので

ある。また射出成形機は横型射出成形機（株）山城精機製）モデルSS-7、最大型締め力7トンである。脱脂・焼成炉は熱風循環式恒温器（株）鶴製作所製）仕様最高温度 1700℃のバッチ式を用いた。実験の中で固定した条件は、混練前処理の材料攪拌条件（ケンミックスミキサー、116rpm、1分間）、材料混練条件（165℃、20分間、加圧力3kgf/cm²、ローター回転数43rpm）である。またセラミックス材料はアルミナと加えるバインダー及び繊維量の総量が2200gになるようにアルミナの重量を各実験条件で変化させた。成形時の金型温度は50℃一定とした。脱脂・焼結条件は前述した理由と急激な温度変化による試料の破損を防止するため、図4に示したパターンとした。なお焼結温度は大気中1200℃とした。

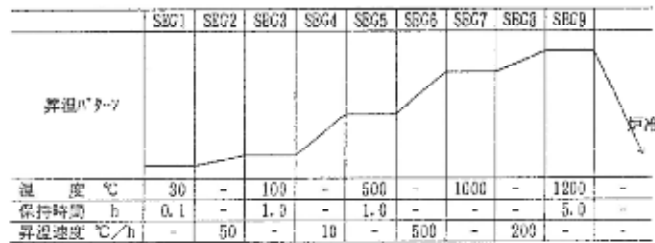


図4 脱脂・焼結条件

これらの各条件で作製した試料寸法をリニア・ゲージ（小野測機製、最小読み値 0.001mm）で測定し、曲げ試験はオートグラフ（島津製作所製）で行った。

3. 実験の方法

3.1 焼結品の寸法測定

試料の寸法測定は図3に示したように、厚き方向で3ヶ所、幅方向で3ヶ所の計6ヶ所を、測定誤差を考慮してそれぞれ2回測定した。またショット間の誤差を考慮して各行の誤差因子1個につき3個を試験片とした。従って1行の測定データは72である。表4に直交表L₁₈の第2行目の寸法測定結果を、また図5に成形品のショートショットを示した。

3.2 曲げ強度の測定

曲げ強度も各行の誤差因子1個につき3個を試験片とした。その形状寸法はJIS-R-1601に規定されている試験片に準じたものである。試験片は射出成形により成形し、脱脂、焼結を経て作製したもので、成形時のバリ等を除去した以外、特別な加工は施していない。曲げ強度の測定は、これらの試験片をスパン30mm、クロスヘッド速度0.5mm/minの

条件で4点曲げにより行った。表5に直交表L₁₈の強度測定結果を示した。

表4 寸法測定結果（第2行目）

| | | 単位: mm | | | | | | |
|------|------|----------------|--------|--------|----------------|--------|--------|-------|
| | | N ₁ | | | N ₂ | | | |
| 測定場所 | 金型寸法 | 5ショット | 10ショット | 15ショット | 5ショット | 10ショット | 15ショット | |
| 厚さ | M1 | 3.420 | 3.332 | 3.350 | 3.398 | 3.256 | 3.349 | 3.302 |
| | M2 | 3.425 | 3.327 | 3.353 | 3.295 | 3.314 | 3.278 | 3.310 |
| | M3 | 3.432 | 3.321 | 3.352 | 3.292 | 3.266 | 3.317 | 3.254 |
| 幅方向 | M4 | 4.554 | 4.318 | 4.319 | 4.312 | 4.272 | 4.344 | 4.285 |
| | M5 | 4.573 | 4.425 | 4.447 | 4.427 | 4.449 | 4.424 | 4.440 |
| | M6 | 4.564 | 4.473 | 4.438 | 4.540 | 4.427 | 4.471 | 4.422 |
| | M7 | 4.564 | 4.442 | 4.444 | 4.470 | 4.424 | 4.440 | 4.544 |
| | | | 4.449 | 4.428 | 4.421 | 4.437 | 4.438 | 4.440 |
| | | | 4.452 | 4.448 | 4.454 | 4.452 | 4.423 | 4.416 |

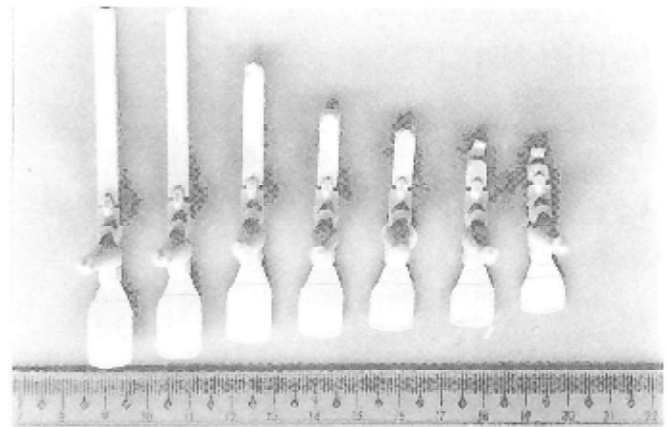


図5 ショートショット（左端が製品）

表5 曲げ強度測定結果

| | | 単位: Mpa | | | | | |
|--------------------|--|----------------|--------|--------|----------------|--------|--------|
| | | N ₁ | | | N ₂ | | |
| L ₁₈ の行 | | 5ショット | 10ショット | 15ショット | 5ショット | 10ショット | 15ショット |
| 1 | | 272 | 192 | 225 | 202 | 212 | 192 |
| 2 | | 215 | 76 | 137 | 192 | 130 | 134 |
| 3 | | 204 | 209 | 202 | 197 | 250 | 181 |
| 4 | | 0 | 0 | 0 | 281 | 238 | 203 |
| 5 | | 176 | 154 | 163 | 152 | 170 | 179 |
| 6 | | 127 | 117 | 123 | 149 | 132 | 99 |
| 7 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | | 98 | 120 | 99 | 144 | 142 | 122 |
| 9 | | 163 | 138 | 154 | 150 | 135 | 152 |
| 10 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | | 93 | 196 | 100 | 174 | 180 | 0 |
| 12 | | 74 | 76 | 101 | 93 | 78 | 173 |
| 13 | | 159 | 83 | 187 | 173 | 100 | 108 |
| 14 | | 135 | 133 | 110 | 91 | 110 | 93 |
| 15 | | 171 | 184 | 157 | 203 | 158 | 189 |
| 16 | | 157 | 160 | 155 | 140 | 174 | 173 |
| 17 | | 145 | 103 | 125 | 118 | 120 | 128 |
| 18 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

4. データの解析

4.1 焼結品の寸法評価

成形加工における転写性の観点から、金型と成形品は相似形であることが理想である。成形品寸法をy、金型寸法をMとすると、 $y = \beta M$ となる。この関係式を基本にゼロ点比例式のSN比を求めた。一例として表4のデータを用

いて、次のように算出した。

全変動

$$\begin{aligned} ST &= \sum y^2 \\ &= 3.302^2 + 3.320^2 + \dots + 4.416^2 \\ &= 1111.4763 \quad (f=72) \end{aligned} \quad (1)$$

有効除数

$$\begin{aligned} r &= r_0 \sum M^2 \\ &= 12 \times (3.420^2 + 3.425^2 + \dots + 4.564^2) \\ &= 1173.3380 \end{aligned} \quad (2)$$

感度係数

$$\begin{aligned} \beta &= M_1 \times y_1 + M_2 \times y_2 + \dots + M_6 \times y_6 / r \\ &= 3.420 \times 39.810 + \dots + 4.564 \times 53.258 / r \\ &= 1141.8594 / 1173.3380 \\ &= 0.9732 \end{aligned} \quad (3)$$

比例回帰項の変動

$$\begin{aligned} S\beta &= (M_1 \times y_1 + \dots + M_6 \times y_6)^2 / r \\ &= (3.420 \times 39.810 + \dots + 4.564 \times 53.258)^2 / r \\ &= (1141.8594)^2 / 1173.3380 \\ &= 1111.2253 \quad (f=1) \end{aligned} \quad (4)$$

誤差変動

$$\begin{aligned} Se &= ST - S\beta \\ &= 1111.4763 - 1111.2253 \\ &= 0.2510 \quad (f=71) \end{aligned} \quad (5)$$

誤差分散

$$\begin{aligned} Ve &= Se / n - 1 \\ &= 0.2510 / 72 - 1 \\ &= 0.003535 \end{aligned} \quad (6)$$

SN比

$$\begin{aligned} \eta &= 10 \cdot \log\{(S\beta - Ve) / Ve \cdot r\} \\ &= 10 \cdot \log(267.8867) \\ &= 24.28(\text{db}) \end{aligned} \quad (7)$$

感度

$$\begin{aligned} S &= 10 \cdot \log\{(S\beta - Ve)\} / r \\ &= -0.24(\text{db}) \end{aligned} \quad (8)$$

4.2 焼結品の曲げ強度の評価

曲げ強度は高いことが理想であることから、望大特性のSN比を求めた。一例として表5のデータを用いて、次のように算出した。

$$\begin{aligned} VT &= 1/n(1/y_1^2 + 1/y_2^2 + \dots + 1/y_n^2) \\ \eta &= -10 \cdot \log VT \end{aligned} \quad (9)$$

第1行目の場合、

$$\begin{aligned} \eta &= -10 \cdot \log(1/6(1/272^2 + 1/182^2 + \dots + 1/192^2)) \\ &= 46.40(\text{db}) \end{aligned} \quad (10)$$

4.3 欠測値の処理

今回の実験においては、L18の各行それぞれ6個の成形品を試験片としたが、成形工程においてまったく成形できなかった行が7行目、10行目、18行目、半分しか成形できなかった行が4行目であった。

これらの試験片のデータ処理として、他の行で求めたSN比の最小値に-3dbを加算した。その結果が表6、表7である。

表6 各行の転写性のSN比

| L18の行 | SN比 η (db) | 感度S(db) | 平均 \bar{y} | VTN |
|-------|-----------------|---------|--------------|-----|
| 1 | 25.42 | -0.30 | 10.9 | |
| 2 | 24.28 | -0.24 | 10.7 | |
| 3 | 28.53 | -0.36 | 10.5 | |
| 4 | -2.88 | -0.37 | 11.2 | |
| 5 | 36.16 | -0.36 | 11.0 | |
| 6 | 27.87 | -0.37 | 14.4 | |
| 7 | -2.88 | -0.37 | 12.4 | |
| 8 | 21.67 | -0.22 | 15.2 | |
| 9 | 33.81 | -0.23 | 13.5 | |
| 10 | -2.88 | -0.37 | 11.0 | |
| 11 | 0.12 | -0.85 | 9.9 | |
| 12 | 27.34 | -0.45 | 12.7 | |
| 13 | 22.59 | -0.33 | 13.0 | |
| 14 | 27.27 | -0.31 | 13.4 | |
| 15 | 42.26 | -0.39 | 11.7 | |
| 16 | 24.23 | -0.27 | 13.2 | |
| 17 | 21.02 | -0.41 | 14.5 | |
| 18 | -2.88 | -0.37 | 14.9 | |

表7 各行の曲げ強度のSN比

| L18の行 | SN比 η (db) | 平均 \bar{y} | VTN |
|-------|-----------------|--------------|-----|
| 1 | 46.40 | 10.9 | |
| 2 | 42.17 | 10.7 | |
| 3 | 46.21 | 10.5 | |
| 4 | 35.93 | 11.2 | |
| 5 | 44.33 | 11.0 | |
| 6 | 41.70 | 14.4 | |
| 7 | 35.93 | 12.4 | |
| 8 | 41.34 | 15.2 | |
| 9 | 43.60 | 13.5 | |
| 10 | 35.93 | 11.0 | |
| 11 | 42.93 | 9.9 | |
| 12 | 38.93 | 12.7 | |
| 13 | 41.42 | 13.0 | |
| 14 | 40.03 | 13.4 | |
| 15 | 44.68 | 11.7 | |
| 16 | 44.00 | 13.2 | |
| 17 | 41.07 | 14.5 | |
| 18 | 35.93 | 14.9 | |

5. 制御因子の効果の検討

5.1 製品寸法への効果

製品性能を評価するためにSN比を用いて解析を行う。焼結品の転写性の評価を行うためにデシベル値を分散分析する。表6のSN比をもとにして、各制御因子の効果を求

めるため、制御因子の各水準ごとのSN比の和と平均値を求めたものが表8である。

表8 SN比の和と水準別平均値(転写性)

| 制御因子 | SN比の和 | | | SN比の平均 | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| | 単位: db | | | | | |
| A:可塑剤 DBP | 189.04 | 159.07 | - | 21.00 | 17.57 | - |
| B:繊維量 | 102.87 | 153.27 | 91.97 | 17.15 | 25.55 | 15.33 |
| C:結合剤 PP | 63.80 | 130.52 | 153.99 | 10.60 | 21.75 | 25.67 |
| D:結合剤 EVA | 116.75 | 104.61 | 126.75 | 19.46 | 17.44 | 21.13 |
| E:ワックス | 74.92 | 186.96 | 136.29 | 12.49 | 31.16 | 22.72 |
| F:滑剤 | 145.91 | 73.72 | 128.48 | 24.32 | 12.29 | 21.41 |
| G:射出圧力 | 171.23 | 103.67 | 67.21 | 28.54 | 18.28 | 11.20 |
| H:樹脂温度 | 119.75 | 129.90 | 98.46 | 19.96 | 21.65 | 16.41 |

これより修正項CFは、

$$CF = (\text{全データの和})^2 / \text{全データ数} \\ = \{(25.42+24.28+28.59+\dots+(-2.88))^2\} / 18 \\ = (348.11)^2 / 18 \\ = 6732.2540 \quad (11)$$

となり、全変動STは、

$$ST = (\text{個々のデータ})^2 - CF \\ = 25.42^2 + 24.28^2 + 28.59^2 + \dots + (-2.88)^2 - CF \\ = 10405.6799 - 6732.2540 \\ = 3673.4259 \quad (12)$$

可塑剤(DBP)の効果 S_A は、

$$S_A = \{(A_1\text{の和})^2 - (A_2\text{の和})^2\} / 9 - CF \\ = \{(189.04)^2 + (159.07)^2\} / 9 - CF \\ = 61039.3865 / 9 - 6732.2540 \\ = 49.9001 \quad (13)$$

繊維量の効果 S_B は、

$$S_B = \{(B_1\text{の和})^2 + (B_2\text{の和})^2 + (B_3\text{の和})^2\} / 6 - CF \\ = \{(102.87)^2 + (153.27)^2 + (91.97)^2\} / 6 - CF \\ = 42532.4107 / 6 - 6732.2540 \\ = 356.4811 \quad (14)$$

として求められる。同様にその他の制御因子の効果を求め、分散分析したものが表9である。各制御因子について、水準間の転写性のSN比の傾向を図6に示した。

表9 転写性評価のための分散分析表

| 制御因子 | 平方和 S | 自由度 f | 分散 V | 寄与率 ρ % |
|-------------|-----------|-------|----------|--------------|
| A:可塑剤 DBP | 49.9001 | 1 | 49.9001 | 1.35 |
| B:繊維量 | 356.4811 | 2 | 178.2406 | 9.70 |
| C:結合剤 PP | 733.3044 | 2 | 366.6522 | 19.96 |
| D:結合剤 EVA | 40.9755 | 2 | 20.4878 | 1.12 |
| E:ワックス | 422.6761 | 2 | 211.3381 | 11.51 |
| F:滑剤 | 472.9921 | 2 | 236.4961 | 12.88 |
| G:射出圧力 | 911.8136 | 2 | 455.9068 | 24.82 |
| H:樹脂温度 | 85.8200 | 2 | 42.9100 | 2.34 |
| e1: | 599.4629 | 2 | 299.7315 | 16.32 |
| e:誤差(印A'-e) | 776.1585 | 7 | 110.8798 | |
| 合計 | 3673.4258 | 17 | | 100 |

5. 2 曲げ強度への効果

同様に曲げ強度への制御因子の効果を求めるため、表7のSN比をもとに制御因子の各水準ごとのSN比の和と水準値を求めたものが表10、分散分析したものが表11である。各制御因子について水準間の曲げ強度のSN比の傾向を示したものが図7である。

表10 SN比の和と水準別平均値(曲げ強度)

| 制御因子 | SN比の和 | | | SN比の平均 | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| | 単位: db | | | | | |
| A:可塑剤 DBP | 377.61 | 393.17 | - | 41.96 | 40.69 | - |
| B:繊維量 | 252.57 | 243.74 | 242.47 | 42.10 | 41.46 | 40.41 |
| C:結合剤 PP | 239.61 | 253.12 | 251.05 | 39.94 | 42.19 | 41.84 |
| D:結合剤 EVA | 255.21 | 232.71 | 249.86 | 42.54 | 39.79 | 41.64 |
| E:ワックス | 243.57 | 247.05 | 253.16 | 40.50 | 41.18 | 42.19 |
| F:滑剤 | 251.46 | 234.24 | 258.08 | 41.91 | 39.04 | 43.01 |
| G:射出圧力 | 257.94 | 242.08 | 243.76 | 42.99 | 40.35 | 40.63 |
| H:樹脂温度 | 248.61 | 255.82 | 239.35 | 41.44 | 42.64 | 39.89 |

表11 曲げ強度評価のための分散分析表

| 制御因子 | 平方和 S | 自由度 f | 分散 V | 寄与率 ρ |
|-------------|----------|-------|---------|------------|
| A:可塑剤 DBP | 8.0648 | 1 | 8.0648 | 3.90 |
| B:繊維量 | 7.9205 | 2 | 3.9603 | 3.83 |
| C:結合剤 PP | 16.6177 | 2 | 8.3088 | 8.04 |
| D:結合剤 EVA | 22.1728 | 2 | 11.0864 | 10.72 |
| E:ワックス | 8.6052 | 2 | 4.3026 | 4.12 |
| F:滑剤 | 49.5464 | 2 | 24.7732 | 23.48 |
| G:射出圧力 | 26.2361 | 2 | 13.1180 | 12.69 |
| H:樹脂温度 | 21.4594 | 2 | 10.7297 | 10.38 |
| e1: | 47.1532 | 2 | 23.5766 | 22.80 |
| e:誤差(印A'-e) | 88.3615 | 9 | 9.8179 | |
| 合計 | 206.7782 | 17 | | 100 |

分散分析の結果から、転写性においては射出圧力の効果が大きく、結合剤(PP)、以下滑剤(ステアリン酸)、WAX、繊維量の順に効果があることがわかる。また曲げ強度でみると滑剤(ステアリン酸)、射出圧力、結合剤(EVA)、樹脂温度(射出筒温度)の順である。

転写性、曲げ強度それぞれのSN比の傾向をみると、射出圧力は低い方がSN比が高く転写性がよいことを示している。結合剤(PP)は多くなれば転写性は良くなるが曲げ強度は低下する傾向にある。樹脂温度は高すぎると転写性

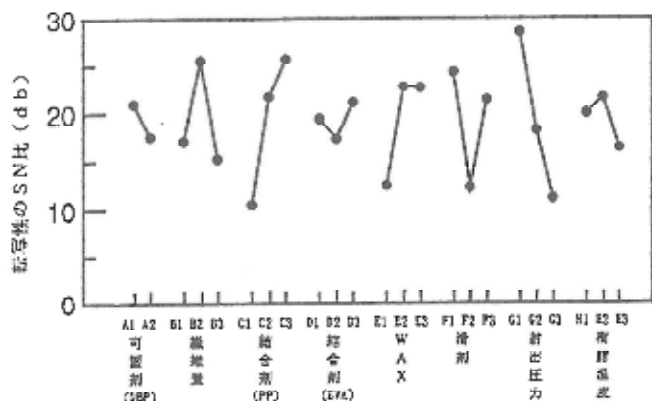


図6 水準間のSN比の傾向(転写性)

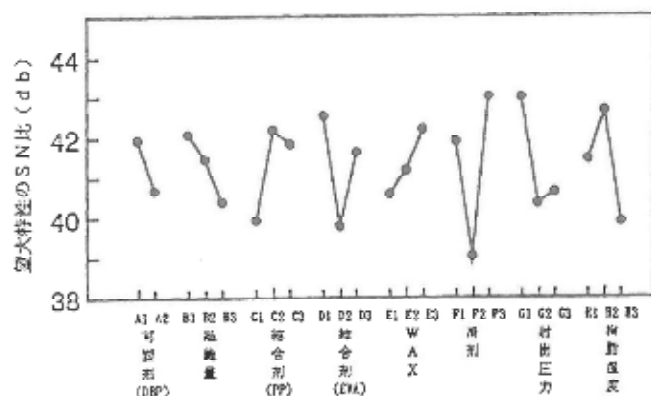


図7 水準間のSN比の傾向(曲げ強度)

が悪くなり、曲げ強度も低くなっているが、この原因は樹脂温度と金型温度の温度差が大きくなったために冷却速度が速くなり、成形品に収縮が発生し、成形品の断面積が小さくなり、曲げ強度も低下したものと思われる。また結合剤(EVA)と滑剤の第2水準のSN比が低くなっているが、これは18行の実験で成形出来なかった行と対応しており、その結果からSN比が低くなったものと思われる。繊維複合の効果はアルミナ単体のものより複合した方が転写性は良好であるが、曲げ強度は複合量が多くなるほど低下する傾向にある。この原因は確認実験で検討するが、焼結を大気中1200℃で行ったため、酸化により繊維強度が低下し²⁾、繊維量が多いほど強度が低くなったものと考えられる。

6. 最適条件の推定と確認実験

6.1 最適条件の推定

前節で述べたように、転写性に関して最も寄与率の大きいのは射出圧力であり、曲げ強度でみると滑剤(ステアリン酸)である。同様に他の因子についてもSN比の大きい方の水準を選べば、その水準を組合せたものが転写性の良い成形条件となる。したがって各制御因子について平均値の高い水準の組合わせを選択する。

図6の転写性のSN比で選択したときの最適条件は、A₁、B₂、C₃、D₃、E₂、F₁、G₁、H₂となり、また図7の曲げ強度のSN比で選択したときの最適条件は、A₁、B₁、C₂、D₁、E₃、F₃、G₁、H₂となる。転写性と曲げ強度は必ずしも一致しているとは言えないが、本実験の目的が曲げ強度の高い繊維複合セラミックスを作ることであるため、曲げ強度のSN比が高い水準を優先し、さらに転写性も良好な水準を選んで最適条件を推定する。図6、図7をもとに最適な水準を選んだときの最適加工条件は、

$$A_1, B_2, C_3, D_1, E_2, F_3, G_1, H_2$$

となる。この最適加工条件で成形したときに得られるSN比の推定値 $\hat{\mu}$ を、制御因子の平均値を用いて計算する。しかし、これらの全ての条件で推定すると過大推定となるた

め、効果の大きかった、C、E、F、Gを用いて推定した。

$$\begin{aligned} \text{最適条件 } \hat{\mu} &= C_3 + E_2 + F_3 + G_1 - (3 \times \text{SN比の総平均}) \\ &= 25.67 + 22.72 + 24.32 + 28.54 - (3 \times 19.34) \\ &= 43.23 \text{ (db)} \end{aligned}$$

また、現行条件を第2水準としたときのSN比の推定値 $\hat{\mu}$ は

$$\begin{aligned} \text{現行条件 } \hat{\mu} &= C_2 + E_2 + F_2 + G_2 - (3 \times \text{SN比の総平均}) \\ &= 21.75 + 22.82 + 12.29 + 18.28 - (3 \times 19.34) \\ &= 17.12 \text{ (db)} \end{aligned}$$

これより推定における利得は

$$\text{最適条件 } \hat{\mu} - \text{現行条件 } \hat{\mu} = 43.23 - 17.12 = 26.11 \text{ (db)} \text{ となる。}$$

同様に図7をもとに最適水準を選んだときの推定値 $\hat{\mu}$ は、

$$\begin{aligned} \text{最適条件 } \hat{\mu} &= C_2 + E_3 + F_3 + G_1 - (3 \times \text{SN比の総平均}) \\ &= 41.84 + 42.19 + 41.91 + 42.99 - (3 \times 41.32) \\ &= 44.97 \text{ (db)} \end{aligned}$$

また、現行条件を第2水準としたときのSN比の推定値 $\hat{\mu}$ は、

$$\begin{aligned} \text{現行条件 } \hat{\mu} &= C_2 + E_2 + F_2 + G_2 - (3 \times \text{SN比の総平均}) \\ &= 42.19 + 41.18 + 39.04 + 40.35 - (3 \times 41.32) \\ &= 38.80 \text{ (db)} \end{aligned}$$

これより推定における利得は

$$\text{最適条件 } \hat{\mu} - \text{現行条件 } \hat{\mu} = 44.97 - 38.80 = 6.17 \text{ (db)} \text{ となる。}$$

6.2 確認実験

実験結果の再現性を確認するために、表12に示した材料の組合わせ及び成形条件を最適条件とし、現行条件は第2水準の組合わせを採用して確認実験を行った。ただし、最適条件の中で第2列のみ3通りの組合わせとし繊維量の効果を確認した。混練条件等その他については前述した固定条件と同じである。

表12 確認実験の条件

| | | 最適条件 | 現行条件(第2水準) |
|-----------------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|
| A:可塑剤 | DBP (g) | A ₁ 26.4 | A ₂ 37.4 |
| B:繊維量 | (g) | * B ₂ 33 | B ₂ 33 |
| C:結合剤 | PP (g) | C ₃ 44 | C ₂ 33 |
| D:結合剤 | EVA (g) | D ₁ 66 | D ₂ 77 |
| E:WAX | (g) | E ₃ 28.6 | E ₂ 33 |
| F:滑剤 | ステアリン酸 (g) | F ₁ 83 | F ₂ 66 |
| G:射出圧力 | MPa | G ₁ 35 | G ₂ 40 |
| H:樹脂温度 | ℃ | H ₂ 170 | H ₂ 170 |
| 7μけ重量 | N ₁ 0.6μ | 1914.0 | 1920.6 |
| | 0.6μ | 1531.2 | 1536.5 |
| | (g) N ₂ 0.4μ | 382.8 | 384.1 |
| n ¹ /n ² 重量 | (g) | 266.0 | 279.4 |
| n ¹ /n ² 比率 | (%) | 13.0 | 12.7 |

*:0, 66についても実施

確認実験の結果を表13に示した。また、繊維量だけを変化させた時の確認実験の結果を表14に示した。

表 1 3 S N比の推定値と確認実験の結果

| | 推定値 (db) | | 確認実験 (db) | |
|------|----------|-------|-----------|-------|
| | 転写性 | 曲げ強度 | 転写性 | 曲げ強度 |
| 最適条件 | 43.23 | 44.97 | 28.72 | 44.22 |
| 現行条件 | 17.12 | 38.80 | 27.06 | 42.89 |
| 利 得 | 26.11 | 6.17 | 1.66 | 1.33 |

表 1 4 繊維量を変化させた時の実験結果

| 繊維量 | 転写性(db) | | 曲げ強度(db) | |
|--------|---------|-------|----------|--|
| | 0 % | 24.40 | 41.33 | |
| 1.5wt% | 28.72 | 44.22 | | |
| 3.0wt% | 28.68 | 42.89 | | |

以上の確認実験の結果、最適条件は現行条件に比べ、わずかながら転写性と曲げ強度の向上がみられたが、推定値と確認実験では利得は一致しなかった。特に転写性の利得の再現性が悪い。この原因としては試験片の仕上げと欠測値の処理方法に問題があったものと思われる。寸法測定は電気マイクロメーターにより行ったが、射出成形時に発生

したバリを完全に除去しなかったため、測定結果にばらつきが生じ、再現性が悪くなったものと考えられる。また曲げ強度は、繊維を複合しないものに比べ複合した方が強度は向上する。しかし複合量が多くなるとやや低下する傾向にある。

7. 繊維複合セラミックスの微細組織

図 8 に1200℃で焼結したSiC繊維複合体の破断面のSEM写真を示す。SiC繊維は1.5WT%、3.0WT%を複合したものであるが、写真から複合量に応じて繊維量が増加し、ほぼ均等に分散されていることがわかる。また繊維がアルミナマトリックスと溶融している様子(図中の矢印)が見られ、繊維のプルアウトは見られない。繊維複合が曲げ強度に大きな効果を与えなかったのは、破断面からわかるように、大気加熱のため繊維が酸化して強度が低下したことと、アルミナマトリックスと融合したため、同時に破断したものと考察される。

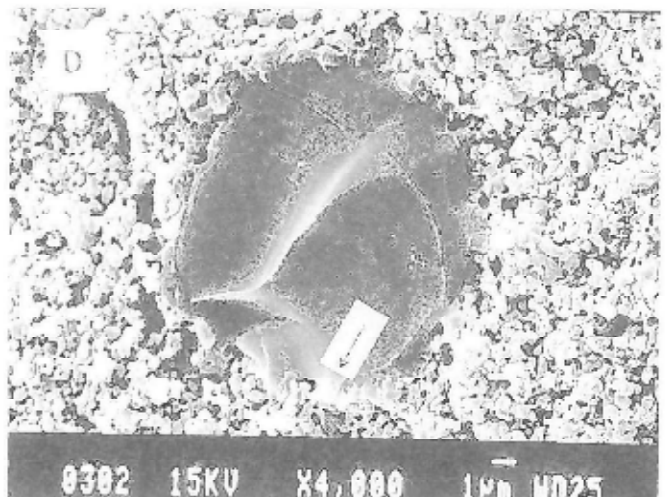
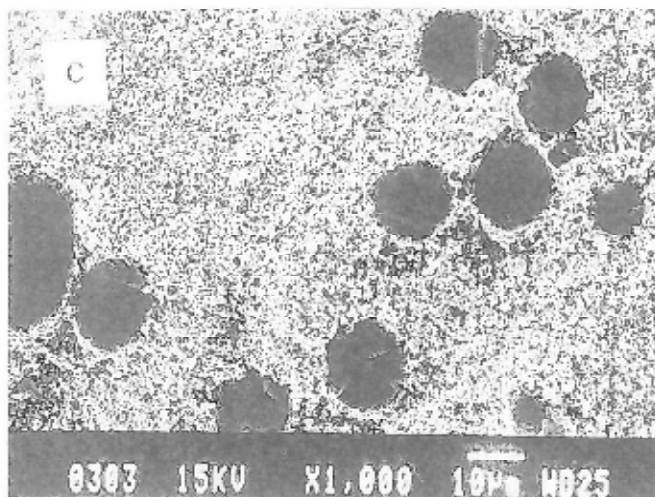
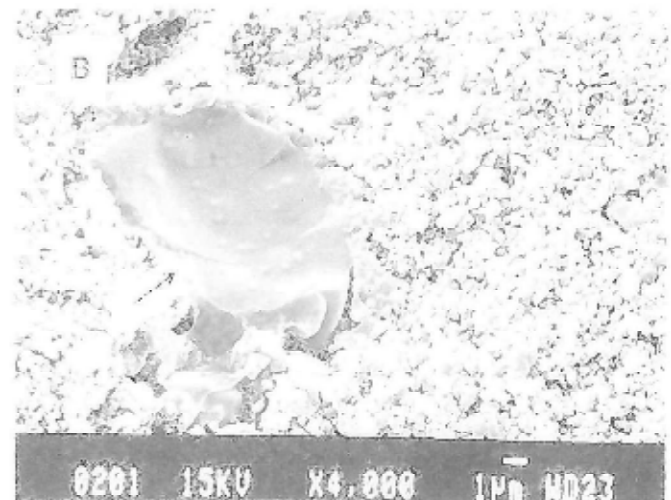
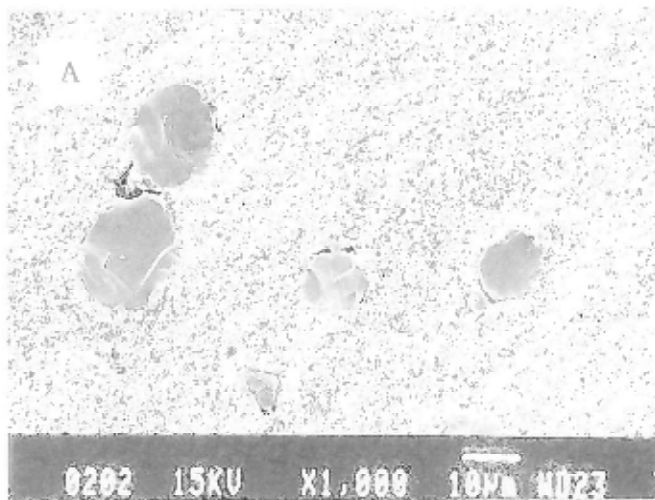


図 8 破断面のSEM写真 ((A,B)1.5wt%, (C,D)3.0wt%)

8. 結 言

本実験は、品質工学手法を用いて、射出成形法による繊維複合セラミックスの最適な製造条件を検討したものである。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) 射出成形の転写性から判断すると、射出圧力の効果が最も大きく、バインダーでは結合剤PPの効果が大きい。
- (2) 樹脂温度は高すぎると金型との温度差による樹脂の収縮が大きく、転写性が悪くなり、曲げ強度も低くなる。
- (3) 成形品の曲げ強度から判断すると滑剤（ステアリン酸）の効果が大きく、次いで射出圧力の効果が大きい。
- (4) 繊維を複合することにより、セラミックス単体よりも転写性、曲げ強度とも向上する。
- (5) SiC繊維は大気加熱では、酸化により強度が低下し、アルミナマトリックスと熔融するため、焼結方法を考慮する必要がある。

今回の実験において、繊維複合セラミックスの製造が射出成形で可能なことがわかり、成形条件を得ることができた。目的とした曲げ強度は十分とは言えないが高くなる条件を見いだすことが出来た。しかし靱性の確認までには至らなかった。

今回の実験は大気焼結のため、SiC繊維の性質から焼結温度を1200℃と低く設定したこともあり、アルミナ系セラ

ミックスの本米の強度は得られていない。また 1200℃焼結でも繊維の酸化により強度が低下していることから、大気焼結においても強度が低下しない繊維材料の選定、あるいは真空焼結などの焼結法を選択することによって、高強度高靱性セラミックスの開発は可能であると考えられる。

今後の課題として、本実験で得られた条件により、焼結法の選定、アルミナ系セラミックスの本来の強度が発揮される1500℃以上の焼結についての検討が残された。

本研究は工業技術院計量研究所の技術指導により実施したものであり、研究の進め方、データの解析等についてご指導いただきました同研究所計測数理研究室の皆様には深く謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 産業技術サービスセンター編：“セラミックス強化複合セラミックス”(1991)p. 87
- 2) 同上：p42
- 3) 日本複合材料学会編：“複合材料ホットブック”
- 4) 中小企業庁、計量研究所：“国立機関技術開発事業成果普及発表テキスト”(1992)
- 5) 神野好孝他：セラミック, 10, 1037-1036(1995)