ケイ素を含む気相分解黒鉛の微少硬度

矢島聖使*・平井敏雄*・早瀬登久治**

(昭和47年2月3日受理)

Microhardness of Pyrolytic Graphite and Siliconated Pyrolytic Graphite

Seishi YAJIMA*, Toshio HIRAI* and Tokuji HAYASE**

* Oarai Branch, The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Oarai-cho, Ibaraki-ken, Japan

** Research Laboratory, Nippon Carbon Co. Ltd., 1-1, Shin-Urashima-cho, Kanagawa-ku, Yokohama, Japan

The micro Vickers hardness of pyrolytic graphite (PG) and siliconated pyrolytic graphite [PG(Si)] prepared by pyrolysis of a mixture of commercial propane gas and silicon tetrachloride vapor under various conditions has been measured. The hardness is almost independent of the angle from the deposition plane and increases with decreasing deposition temperature. PG is harder than PG(Si) prepared at the same deposition temperature. This difference results from the difference in their structural features (density, interlayer spacing, crystallite size and preferred orientation factor). Relations between the hardness and the structural features show different behaviors above and below the temperature at which a minimum density is obtained. From the experimental results, it is considered that the hardness of PG is affected by cross-links among crystallites, while the hardness of PG(Si) is related to the presence of SiC in PG matrix.

1. 緒 言

Pyrolytic Graphite*** (以下PGと略記する)は、炭化水素ガス(メタン、プロパンなど)を1200℃から2500℃の温度に加熱した黒鉛基体上に分解沈着させて製造される物質で、従来の炭素材料と異なり、高純度、高密度、気体不透過性、物理的異方性、機械的異方性を持つ材料である。これらの性質により、PGは高温断熱材料、あるいは粒状核燃料の被覆材に使用されている。

一般に、材料の価値を評価するための大きな要素は、その材料の機械的性質を知ることである。PGの機械的強度については数多くの報告があるが¹⁾、機械的性質の一部である硬度については十分には知られていない。

A. R. G. Brown と W. Watt²⁾は、生成温度1600～2100℃、ガス圧力25～150 torrでメタン、ベンゼン、プロパンを原料ガスとして作ったPGの微少硬度の測定

を行なった。高荷重で測定した場合、試料の表面に亀裂が入り、詳細な測定値は得られなかったが、生成温度の低いものほど、硬度は増加する傾向があると報告している。E. R. Stover³⁾は、生成温度1800～2500℃で生成したPG試料の微少ビッカース硬度を測定し、生成温度の低下に伴い、硬度は増加することを示した。J. M. Blocherら⁴⁾は、生成温度900～1800℃でアセチレン、メタンを原料ガスとして生成したPG被覆材の硬度を測定し、生成温度の低下に伴い、硬度は増加することを報告している。また、T. E. Kegley と B. C. Leslie⁵⁾は、2000℃以下で生成したPG被膜およびPG板の成長方向の硬度と、成長方向に垂直な方向の硬度を測定し、方向による硬度差がほとんどないことを報告している。

PGの構造は、生成条件により影響されることはよく知られ、従って構造の変化とともに硬度も変化すると考えられる。しかしながら、生成条件—構造—硬度の関係は明らかではない。

近年、炭化水素ガスと金属のハロゲンガスとの混合ガスを同時に気相分解することによって、ホウ素、チタン、ケイ素などを含むPG—沈着化合物が作られている。ケイ素を含むPG [PG(Si)と略記する]およびチタンを

* 東北大学、金属材料研究所：茨城県東茨城郡大洗町

** 日本カーボン(株)、研究所：横浜市神奈川区新浦島町

*** “Pyrolytic Carbon”と書く方が好ましいと考えられるが、著者らによって既刊された諸論文では“Pyrolytic Graphite”と書いているので、本論文においても“Pyrolytic Graphite”の方を用いた。

含むPG〔PG(Ti)〕の硬度は、それぞれS. Marinkovicら⁶⁾およびR. J. PriceとJ. C. Bokros⁷⁾によって測定されているが、PGの場合と同様に生成条件—構造—硬度の関係は明らかではない。著者らは、PGおよびPG(Si)を種々な生成条件のもとで作製し、生成条件と構造および物性との関係を詳細に研究してきた^{8)~11)}。本論文では、著者らの研究室で作られたPGおよびPG(Si)の硬度を測定した結果を述べ、構造との関係について考察する。

2. 実験方法

2.1 試料

直接加熱法により、黒鉛基体上にプロパンガスを分解沈着させて作ったPG⁸⁾と、SiCl₄をプロパンガスに混合して同時分解させて作ったPG(Si)⁹⁾を硬度測定に供した。試料の生成条件をTable 1に示す。また、比較のために日本カーボン社製の3種類のPG試料(生成温度; 1900, 2100, 2300℃)についても硬度を測定した。

Table 1
The Preparation Conditions of Pyrolytic Graphites and Siliconated Pyrolytic Graphites.

	PG	PG(Si)
Heating method	Direct heating	of substrate
Raw gas	Propane gas	Propane gas and SiCl ₄ vapor
Deposition temperature, (°C)	1440 to 2025	1440 to 2025
Gas flow rate, (cm ³ /min)	410, 640	410
Deposition time, (min)	20 to 120	20 to 120
Total gas pressure, P _{total} , (torr)	10, 50	10, 50
Partial pressure of SiCl ₄ , P _{SiCl₄} , (torr)	0	2.6, 4, 13
Silicon content, (w/o)		0.02 to 4

これらの試料は、以下NC-1900, NC-2100, およびNC-2300と記す。

2.2 硬度測定

生成したPGおよびPG(Si)の成長方向に垂直な方向の硬度(以下H_⊥で示す)を測定する場合には、エポキシ樹脂中に試料を埋め込み、成長方向に研磨して得た平滑な面について測定を行なった。一方、成長方向の硬度(以下H_{||}で示す)の測定には、板状試料の表面を簡単に研磨して、その面について測定した。硬度測定には、マイクロ・ビッカース硬さ試験機(明石製作所製, Model; MVK, Type; D)を使用した。本測定では、PG, PG(Si)の測定面上に市販の油性マジックインク(ペ

ンターKK製)を塗布して、圧痕の読取りを容易にした。

PGおよびPG(Si)試料は、直接加熱法で作られているので基体面側と生成面側とは、生成中の熱処理効果により性質が異なる場合がある。著者らは、熱処理効果を検討し、性質の差がほとんどみられないような条件¹²⁾で試料を作成しているが、これらの試料について基体面側と生成面側とで性質の差がないことを確認するため、硬度は同一試料について基体面および生成面から、それぞれ約0.1mm離れた場所について5点ずつ測定した。以下に示す図には、基体面側と生成面側の硬度をIで示した。上部が生成面側で、下部が基体面側の硬度である。5点の測定値のばらつきは最大20%であった。

なお、構造因子(面間隔, 結晶子の大きさ, 配向性)および含有ケイ素量の測定方法並びに測定値は、既に報告されているので^{8), 9)}, ここでは省略する。

3. 実験結果および考察

3.1 硬度の測定条件の選定

PGの硬度を微小硬度測定法で測定する場合、荷重を去除したときに圧痕が消えるという問題がある。この点を解決するために、Al膜(100~300Å)³⁾, プロパン炎のスス⁴⁾, Pyroxyline⁵⁾, Wax¹³⁾を試料表面につけて圧痕の形跡を残存させ、硬度が測定されている。このように、圧子による圧痕が荷重を除去した後消失する現象は、金属にはみられないが、高分子材料ではビッカース硬さ試験の圧痕が荷重除去後、粘弾性変形のため圧痕の形状が小さくなることが報告されている¹⁴⁾。従って、高分子材料の硬度の定義は不明確である。同様にPGの硬度も材料の弾性変形のために厳密には定義できないが、本実験では材料相互の比較のために先例に従って測定した。なお、試料面に高分子薄膜を塗布した場合の被膜厚さの硬度におよぼす影響は、マイクロ・ビッカース硬さではほとんどないことが報告されている⁵⁾。

硬度測定条件の因子である負荷時間, 荷重量, 除荷重後時間を決定するために、標準試料としてNC-2300を用いた。また硬度はH_⊥およびH_{||}について調べられた。硬度におよぼす負荷時間の影響は、負荷時間5~30secで調べられ、負荷時間は硬度にはほとんど影響を与えないが、20sec以後が適当であることがわかった。荷重量については、25gまでは荷重を大きくすると測定された硬度は高くなるが、50g以上では硬度は荷重にかかわらず一定である。除荷重後時間は、5~60secの間では硬度測定には影響をおよぼさないことがわかった。以上の結果から本実験においては、次のような硬度測定条件を用

いた。負荷時間：20sec，荷重量：50g，除荷重後時間：10sec。

3.2 $H_{\perp}$ と $H_{\parallel}$

P_{total} ; 10 torr, P_{SiCl_4} ; 0 torr の条件で作った PG 試料について、 $H_{\perp}$ および $H_{\parallel}$ を測定した結果を Fig. 1 に示す。また P_{total} ; 50 torr, P_{SiCl_4} ; 13 torr の条件で作った PG (Si) の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 1 からわかるように、 P_{total} ; 10 torr で生成した PG 試料については

Fig. 1 Effect of deposition temperatures on the Vickers hardness ($H_{\perp}$ and $H_{\parallel}$) of PG prepared at P_{total} ; 10 torr.

僅かに $H_{\parallel}$ の方が $H_{\perp}$ より高いようであるが顕著な差は認められない。Kegley と Leslie⁵⁾ は、生成温度 2000°C 以下で作成した PG 試料について測定し、 $H_{\parallel}$ = 49 kg/mm², $H_{\perp}$ = 53 kg/mm² という値を報告している。また、彼らは同種の条件で作成した粒状核燃料被覆材についても測定し、 $H_{\parallel}$, $H_{\perp}$ とも絶対値は PG よりも高いが、 $H_{\parallel}$ と $H_{\perp}$ の差はほとんどないと報告している。一方 PG (Si) 試料については、Fig. 2 に示したように、 $H_{\perp}$ と $H_{\parallel}$ の間にはほとんど

Fig. 2 Effect of deposition temperatures on the Vickers hardness ($H_{\perp}$ and $H_{\parallel}$) of PG(Si) prepared at P_{total} ; 50 torr.

差がないといえる。 P_{total} ; 10 torr, P_{SiCl_4} ; 2.6 torr で生成した PG (Si) の結果も Fig. 2 と同様の傾向を示した。

3.3 生成温度に伴う硬度の変化

Figs. 1, 2 に示したように、 $H_{\perp}$ と $H_{\parallel}$ はほとんど同じ値を示すので、以下の測定結果は $H_{\perp}$ についてのみ記した。Fig. 3 に P_{total} ; 50 torr の条件で作成した PG および PG (Si) の、Fig. 4 に P_{total} ; 10 torr の PG および PG (Si) の $H_{\perp}$ と生成温度の関係を示す。

Fig. 3 Effect of deposition temperatures on the Vickers hardness of PG and PG(Si) prepared at P_{total} ; 50 torr.

Fig. 4 Effect of deposition temperatures on the Vickers hardness of PG and PG(Si) prepared at P_{total} ; 10 torr.

P_{total} ; 50 torr の場合 (Fig. 3), PG の $H_{\perp}$ (破線) は生成温度が 2000~1800°C の間では、生成温度の低下に伴って僅かに増加し、1800°C 以下になると急激に増加する。この試料は後述するように約 1800°C で密度が最小になる (d_{min} ; Fig. 5)。Fig. 3 では、 d_{min} を示す温度以下の生成温度で作成した試料の測定値は○で囲んで示した (以下の図においても同様：例えば d_{min} 以下は ×→

⊗のように記した)。約1550℃で生成した試料の $H_{\perp}$ は最大値を示し、1550℃以下の温度のものでは $H_{\perp}$ は減少する。一般に、生成温度の低下に伴ってPGの硬度が増加することは報告されているが^{(2)~(4), (7)}、Fig. 3に示したようにある生成条件で作成したPGの硬度が最大値を示すという結果は現在まで報告されていないようである。このような現象を生じる原因は以下に述べる実験結果から、ある程度推察される。PG(Si)の $H_{\perp}$ (実線)も生成温度の低下に伴って増加するが、PG(Si)の方がPGにくらべて $H_{\perp}$ は低い。なお、PG(Si)の場合、 P_{SiCl_4} が4 torr, 13 torrと変化しても硬度はほとんど変化しない。

P_{total} ; 10 torrの場合(Fig. 4)も P_{total} ; 50 torrの場合と同様な傾向を示す。すなわち、PG, PG(Si)いずれの場合も生成温度の低下とともに $H_{\perp}$ は増加する。また、低温領域ではPGよりもPG(Si)の方がやわらかい。Fig. 4には参考のために P_{total} ; 50 torrで生成したPG(Si)の $H_{\perp}$ を実線で、PGの $H_{\perp}$ を破線で併記した。PG(Si)については P_{total} ; 10 torrと50 torrの結果はほとんど同じであるが、PGの場合は異なる。またFig. 4には、NC-Sampleについての測定値(□), Stover(※)⁹およびKegleyとLeslie(⊙)⁵の結果も併記した。NC-SampleおよびStoverの用いた試料の密度と生成温度の関係(Fig. 5)から、これらの試料が低圧条件で生成されたと考えられるので、これらの試料に関する硬度は P_{total} ; 10 torrのFig. 4に含めた。Fig. 4に示したStoverの結果は、本実験の測定値よりも高い値を示している。著者らも、Al膜(~300Å)を蒸着したNC-Sampleの硬度を測定した結果、本実験で用いたマジックインキ塗布の場合にくらべて高い値を示し、Stoverの値と良く一致した。従って、Al膜を蒸着した場合には見かけ上約50%も硬度が高くなることが認められたので、以後の図にはStoverの結果は示さないことにする。

Figs. 3および4の結果からPG(Si)の場合は、 P_{total} および P_{SiCl_4} によって $H_{\perp}$ はほとんど影響を受けないことがわかる。しかしながら、PGの場合には P_{total} の差によって $H_{\perp}$ は相当影響されるようである。これらの結果から、PG(Si)の硬度は含有されたSiあるいはSiC量および生成温度の差に基づくPGマトリックスの構造変化と密接な関係があると考えられる。

3.4 $H_{\perp}$ と密度の関係

Fig. 5に各試料の密度と生成温度との関係を示す^{(8), (9)}。PG(P_{total} ; 10, 50 torr, P_{SiCl_4} ; 0 torr)と一部のPG(Si)(P_{total} ; 50 torr, P_{SiCl_4} ; 4 torr)には密度の最小値があらわれる。

$H_{\perp}$ と密度の関係をFig. 6(P_{total} ; 50 torr)に示す。測定値をむすぶ線は生成温度の順にしたがった。Fig. 6に

Fig. 5 Effect of deposition temperatures on the density of PG and PG(Si).

Fig. 6 Relation between the Vickers hardness and density of PG and PG(Si) prepared at P_{total} ; 50 torr.

示したように、 P_{total} ; 50 torrで生成したPGについては、 d_{min} を示す温度以上では密度が減少しても $H_{\perp}$ はほとんど変化しないが、 d_{min} を示す温度以下で生成したPGの $H_{\perp}$ と密度の関係は複雑な変化を示す。 d_{min} を示す温度以上で生成したPGと P_{SiCl_4} ; 4 torrで生成したPG(Si)と $H_{\perp}$ と密度の関係はほとんど同じである。しかしながら、 P_{SiCl_4} ; 13 torrで生成したPG(Si)は、実線で示したように、密度の僅かな減少に対して $H_{\perp}$ は急激に増加している。同様な傾向は P_{total} ; 10 torrの場合にも観察された。

PGの場合については、 d_{min} を示す温度以上で生成したPGの結晶子の大きさ(L_a , L_c)は後でFigs. 8および9に示すように、 d_{min} に近づくにつれて小さくなっている。また、 d_{min} を示す温度以下で生成したPGの結晶子の大きさはほとんど変っていない。すなわち、 d_{min} を示す温度以下では、結晶子の大きさが変化しないにもかかわらず、密度は高くなって、硬度が複雑な挙動を示し

ている。このことは、結晶子間隙を埋めている物質の構造の変化が、密度を高くする要因になっていて、それが硬度に影響を与えていると考えられる。一方、PG(Si)については、密度が $2.0 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ とほとんど変化していないにもかかわらず、 $H_{\perp}$ が大きく変化しているの、密度の影響は考えられず、他の要因の影響を受けていると考えられる。

3.5 $H_{\perp}$ と層間隔の関係

Fig. 7に、 P_{total} : 50 torrの $H_{\perp}$ と層間隔($C_0/2$)の関係を示す。Fig. 7の曲線は、Fig. 6と同様に生成温度

Fig. 7 Relation between the Vickers hardness and interlayer spacing of PG and PG(Si) prepared at P_{total} : 50 torr.

の順に測定値をむすんで描いた。PG(Si)の場合(P_{SiCl_4} : 13 torr)は、 $C_0/2$ の非常に僅かな増加に対して、 $H_{\perp}$ は急激に増加している。一方、 P_{SiCl_4} : 4 torrのPG(Si)は、 d_{min} を示す温度以上で生成した場合、 $C_0/2$ の変化に対して P_{SiCl_4} : 0 torrのPGと同じ変化を示し、 $H_{\perp}$ は $C_0/2$ の増加に伴って僅かに増加するが、 d_{min} を示す温度以下で生成したPG(Si)の場合、 $H_{\perp}$ は急激に増加している。PG(P_{SiCl_4} : 0 torr)は d_{min} を示す温度以下で複雑な変化を示している。1800℃以下の温度で生成したPGの場合、 $C_0/2$ の増加とともに $H_{\perp}$ は増加し、1800℃以上の温度で生成したPGでは、 $C_0/2$ は減少しても $H_{\perp}$ はあまり変化しない。

以上のように、PG(Si)(P_{SiCl_4} : 13 torr)は $C_0/2$ がほとんど一定にもかかわらず $H_{\perp}$ は大きく変化しており、PG(P_{SiCl_4} : 0 torr)は $C_0/2$ の変化に対し異常な硬度変化を示している。この事実、PG、PG(Si)の硬度は $C_0/2$ による直接的な影響を受けていないことを示唆している。すなわち、硬度は結晶子内部の構造に影響されるのではなく、結晶子の外部構造、つまり結晶子間隙を埋めている物質の構造に影響されていると考えられる。

3.6 $H_{\perp}$ と L_c および L_c

Fig. 8に、 P_{total} : 10, 50 torrで生成したPGおよび

Fig. 8 Relation between the Vickers hardness and crystallite size of PG and PG(Si) prepared at P_{total} : 10, 50 torr.

PG(Si)の $H_{\perp}$ と L_c の関係を示す。(A) P_{total} : 50 torr, P_{SiCl_4} : 0, 4 torr (破線)と、(B) P_{total} : 10 torr, P_{SiCl_4} : 2.6 torr, P_{total} : 50 torr, P_{SiCl_4} : 13 torr (実線)は、二つの異なった挙動を示している。すなわち、(A)の場合は、 d_{min} を示す温度以上で生成した試料では、 L_c が約3000Åから約80Åまで減少しても $H_{\perp}$ はほとんど変化しないが、 d_{min} より低温では、 L_c が20~30Å減少することにより、 $H_{\perp}$ は50から150 kg/mm²に急激に増加する。一方、(B)の場合は、 L_c の減少に伴い $H_{\perp}$ は増加しているが(A)のように折点は示さない。

Fig. 9に、 P_{total} : 50 torrで生成したPG、PG(Si)の $H_{\perp}$ と L_c の関係を示す。 P_{SiCl_4} : 0, 4 torrで生成したPGおよびPG(Si)はFig. 8に示した $H_{\perp}$ - L_c の関係と同様に、 d_{min} より高温側では L_c の変化に対し、 $H_{\perp}$ はほとんど変化しないが、 d_{min} より低温側では L_c が一定にもかかわらず、 $H_{\perp}$ は急激に増加している。また、 P_{SiCl_4} : 13 torrで生成したPG(Si)は、図中に実線で示したように L_c の減少に伴って $H_{\perp}$ は増加している。 $H_{\perp}$ - L_c の場合のように、 $H_{\perp}$ - L_c の関係でもこの試料は折点を示さない。

以上のように、PG(P_{total} : 50 torr, P_{SiCl_4} : 0 torr)と P_{total} : 50 torr, P_{SiCl_4} : 4 torrで生成したPG(Si)は、 d_{min} を示す温度以下で L_c , L_c がほとんど一定にもかかわらず $H_{\perp}$ が大きく変化し、 d_{min} を示す温度以上では L_c , L_c が大きく変化しているが、 $H_{\perp}$ はほとんど一定である。このことは、3.4, 3.5で推察したように、硬度は結晶子の大きさに影響されるのではなく、結晶子間隙を埋めている物質によるものと考えるのが妥当であることを示している。比較的小さい SiCl_4 の分圧が高い条件で生成したPG(Si)

Fig. 9 Relation between the Vickers hardness and crystallite size of PG and PG(Si) prepared at P_{total} ; 50 torr.

(P_{total} ; 10 torr, P_{SiCl_4} ; 2.6 torr および P_{total} ; 50 torr, P_{SiCl_4} ; 13 torr) では, L_c はほとんど変化しないが, L_a は変化して結晶子の大きさは全体的に低温領域では小さくなっている。しかしながら, 本実験に用いた PG(Si) 試料は, 低温で生成した試料ほど含有 Si 量が多い⁹⁾。従って, PG(Si) の硬度は, PG に含有された Si 量に影響されていると考えられる。

3.7 $H_{\perp}$ と配向性係数

Fig. 10 に, P_{total} ; 50 torr で生成した PG および PG(Si) の $H_{\perp}$ と配向性係数 (β)¹¹⁾ の関係を示す。 P_{SiCl_4} ; 13 torr で生成した PG(Si) は, $\beta=20\sim30$ deg の範囲で β の増加とともに $H_{\perp}$ は急激に増加している。 P_{SiCl_4} ; 0, 4 torr で生成した PG および PG(Si) は, d_{min} を示す温

Fig. 10 Relation between the Vickers hardness and the preferred orientation parameter of PG and PG(Si) prepared at P_{total} ; 50 torr.

度以上で生成した場合, $\beta=20\sim40$ deg の範囲では $H_{\perp}$ はほとんど変化しないが, d_{min} を示す温度以下で生成した場合, β の変化に対して急激に $H_{\perp}$ が増加している。 $H_{\perp}$ が β に依存しているならば, 当然なんらかの傾向があらわれるはずであるが, PG, PG(Si) とともに β による明確な傾向は認められない。Fig. 2 に示したように, P_{total} ; 50 torr, P_{SiCl_4} ; 13 torr で生成した PG(Si) の $H_{\perp}$ ($\beta=90$ deg) と $H_{\parallel}$ ($\beta=0$ deg) の硬度差は小さく, 従って硬度は結晶子の配向にはほとんど依存しないことが予想された。さらに, Bokros^{15), 16)} は, PG の硬度の変化 (生成温度の減少に伴う硬度の増加) は, 配向性によって説明されるものでなく, むしろ低温で生成した PG の層間に存在する cross-links のためであろうと推察している。本論文で報告された実験結果は, PG の硬度は結晶子内よりもむしろ結晶子外に存在すると考えられる物質 (多分 cross-links であろう) の性質を反映していることを示している。

3.8 PG(Si) の $H_{\perp}$ と Si 量

Fig. 11 に, P_{total} ; 10, 50 torr で生成した PG(Si) の $H_{\perp}$ と Si 量の関係を示す。圧力条件 (P_{total} および P_{SiCl_4}) の差異にかかわらず, $H_{\perp}$ は Si 量の増加に伴い, ほとんど同じように増加している。本実験に用いた PG(Si) 試料は, 低温で生成した場合に, より多くの Si を含有し, 高温で生成した場合の Si 量は少なかった。PG(Si) は生成温度が比較的低温まで微細組織を示し, また密度は高く, 構造的にもよい⁹⁾。従って, 生成温度に伴う組織的, 構造的変化は, PG にくらべて非常に小さい。これは, SiCl_4 蒸気の分解により生成された SiHCl_3 が炭素網面体の形成に寄与し, この反応を促進するために cross-links の生成が妨げられるためと考えられている⁹⁾。従って, PG(Si) では低温で作った PG に存在するような cross-links の量が少なく, PG(Si) の硬度は cross-links の存在によるものではなく, PG の場合とは異なる

Fig. 11 Effect of the silicon content on the Vickers hardness of PG(Si).

った性質から生じるのであろう。

X線回折, 電子線回折および電子顕微鏡観察の結果, PG(Si) 中に含まれるSiは最大径2000Å, 厚さ200ÅのSiCを形成して均一に分散していることが報告されている⁹⁾。従って, PG(Si)の硬度は分散したSiCの量あるいはSiCの大きさに依存すると考えるのが妥当である。

4. 総 括

1. PG, PG(Si)の微少硬度は, 生成面に垂直方向と平行方向とではほとんど同じである。
2. 硬度は生成温度の低下に伴って増加する。P_{total} 50 torrで生成したPGの硬度は1500℃付近で最大値を示した。同じ温度で生成したPGとPG(Si)を比較した場合, 一般にPG(Si)の硬度はPGの硬度よりも低い。
3. PGの硬度と密度, 層間隔, 結晶子の大きさ, 配向性係数の関係は, 密度最小を示す生成温度を境にして, 異なった挙動を示した。一方, PG(Si)の硬度とこれらの因子の関係は連続的である。
4. PGの硬度は, 結晶子自体の構造に依存せず, 結晶子間隙を埋めているcross-linksの存在に最も影響されると考えられる。PG(Si)の硬度は, 含有されているSiC量および大きさに依存していると考えられる。

謝 辞

終りに, 本実験の一部に用いたNC試料を提供して下さいました日本カーボン株式会社に感謝致します。またPG(Si)試料の作製にご協力下さいました千葉義治氏(元東北大・金研, 現立花理工株式会社)に厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 例えば, W. W. Lozier and M. B. Manofsky, "Mechanical Properties of Engineering Ceramics" Edited by W. W. Kriegel and H.

Palmour III, (1961) p. 451, Interscience Publishers Co., New York

- 2) A. R. G. Brown and W. Watt, Soc. Chem. Ind. (London) (1958) p. 86
- 3) E. R. Stover, G. E. Report No. 62-RL-2991M (1962)
- 4) J. M. Blocher, Jr., M. F. Browning, W. J. Wilson, V. M. Secrest, A. C. Secrest, R. B. Landrigan and J. H. Oxley, Nucl. Sci. Eng., **20**, 153 (1964)
- 5) T. E. Kegley and B. C. Leslie, Nucleonics, **21**, 62 (1963)
- 6) S. Marinkovic, C. Suznjewic, I. Dezarov, A. Mihajlovic and D. Cerovic, Carbon, **8**, 283 (1970)
- 7) R. J. Price and J. C. Bokros, Carbon, **9**, 205 (1971)
- 8) S. Yajima, T. Satow and T. Hirai, J. Nucl. Mat., **17**, 116, 127 (1965)
- 9) S. Yajima and T. Hirai, J. Matls. Sci., **2**, 18 (1967), **4**, 416, 424, 685, 692 (1969)
- 10) 矢島, 平井, 炭素 **1965** (No. 43) 9, 材料, **17**, 1022 (1968), **18**, 31 (1969)
- 11) T. Hirai, J. Appl. Phys., **38**, 902 (1967), Trans. Jap. Inst. Met., **8**, 190 (1967), J. Matls. Sci., **4**, 644 (1969)
- 12) 平井, 炭素 **1968** (No. 55) 124
- 13) E. R. Stover, G. E. Report No. 60-RL-2564M (1960)
- 14) 山口, 増田, 材料試験, **11**, 18 (1962)
- 15) J. C. Bokros, "Chemistry and Physics of Carbon" Edited by P. L. Walker, Jr., (1969) Vol. 5, p. 1, Marcel Dekker, Inc., New York
- 16) J. C. Bokros, Carbon, **3**, 503 (1966)