ホイスカーの大量生産と応用*

橋 高 重 義, 岸 清**
金 子 聰, 矢 島 喜代志

1. ま え が き

ホイスカー (Whisker) の大きな特徴は、その結晶構造の完全性からくる強度にある。ホイスカー、すなわちひげ結晶(一般に猫のひげと呼ばれる)のクリープ速度は普通の Bulk 結晶のそれよりはるかに小さく、しかもその機械的強度が理論的に予測される値に近づいている。一般金属は 0.01% ぐらいの最大歪みで降伏してしまうが、金属ホイスカーでは最大歪み 1~4% に耐えることができる。

各種金属および他の有用な化合物ホイスカーの機械的性質を第 1 表に示す。十分注意してつくられた単結晶などでもホイスカーに比べて多くの転位を含むため、はるかに小さな降伏応力を示すものと説明されている。しかし、ホイスカーもその製法によって多少強度が変わるほかに、強度はその寸法に強く影響されることがはいえず、

(第 1 表) 各種金属および化合物ホイスカーの機械的性質

種 類	引張破断強度 (kg/mm^2)	ヤ ン グ 率 (10^3kg/mm^2)
銅 ホ イ ス カ ー	300	13
ニッケル ホ イ ス カ ー	390	22
鉄 ホ イ ス カ ー	1 340	20
炭化硼on ホ イ ス カ ー	650	49
炭化硅素 ホ イ ス カ ー	1 130	49
黒 鉛 ホ イ ス カ ー	1 970	72
アルミナ ホ イ ス カ ー	1 550	53

わかっている²⁾。すなわち、細いものほど強度が大きくなる傾向があり、ホイスカーにも全く転位が存在しないと

太いものほどそうした欠陥の数が増しているものと考えられる。第 1 図にはホイスカーの破断強度と直径の関係を示す。

(第 1 図) 鉄ホイスカーの太さと抗張力の関係²⁾

金属の場合、線引きなどにより細くしていくと、だいに強度が増加することが知られており、これは寸法効果と呼ばれるが、ホイスカーはそれら線材よりさらに細く、一般線材の寸法効果の結果としてホイスカーの強度を同一に比較できない。少なくともホイスカーには全く転位のない X 線的にも完全なものが多く、表面は数万倍に拡大してもなめらかである。このほかにホイスカーの特徴としては、結晶の完全性によって耐食性の高いこと

* Mass Production and Applications of Whiskers.

** S. Kittaka, K. Kishi, T. Kaneko and K. Yajima. 東京理科大学理学部

があげられ、また、その大きな長さ対直径の比は異方性の大きな形状、すなわち繊維構造的性質も与えている。

2. ホイスカーの量産

ホイスカーそのものは19世紀末から自然界に存在することが知られていたが、能率よく大量にホイスカーを生成させるということは困難であった。近年、化学輸送反応による半導体結晶育成分野の進歩とともに、ハライドの水素還元による金属ホイスカーおよび化学反応を伴った化合物ホイスカー（酸化物、炭化物など）の生成⁴⁾法、さらにVLS機構によるSi、Ge、GaPなどのホイスカー生成法が開発されるにいたり、一段と大量生成へ近づいた。しかし、これらの場合でもホイスカーと同時に他の形の結晶を多く伴っていた。

われわれの研究室では、銅、鉄、ニッケル、コバルトのホイスカーの大量生成を行ない、また、いくつかの合金などのホイスカーの大量生産を実現した。その方法は金属の酸化物やハロゲン化物を原料とし、それに核となるべき適当な物質を混合して、木炭とともに空气中で加熱することによりそこにつくられる雰囲気中で還元してホイスカーを大量に得るものである。この方法で得た銅ホイスカーの写真を第2図に示す。

(第2図) 量産銅ホイスカー

ホイスカーの成長速度ははなはだ速く、種々の条件により異なるが、1 hr から数 hr で還元が行なわれる。温度も500~800°Cまでの間でよい。適当な条件では直径数ミクロン以下のホイスカーを1回で1 kg 以上も得られ、原料中の金属成分をほとんどホイスカーとして回収できる。この方法でつくったホイスカーは互いにかみ合い、一部は融着していて多くの空隙を含んでいるので外観は綿のような感じである。また、この個々のホイスカーの引張強度などは水素還元によって得たホイスカーとほぼ等しいことがわかっている。

3. ホイスカーの応用

第1の応用分野は強化複合材料用フィラメントであり、ホイスカーのすぐれた強度を生かしたものである。しかし、ほかにも十分細く、比較的短い鉤物繊維としての一般的利用も多いだろう。大量生成は本来の生長速度が大きいいため容易に量産可能となり、一層こうした分野へ浸透するであろう。たとえば、ロープ、布、高温用フィルター、触媒などである。

また、すでにわれわれの研究室では前述の大量生成法によって得たホイスカーの応用として、金属ホイスカープラスチック複合体の各種性質を調べているが、プラスチックの高い電気抵抗を低下せしめ、帯電防止の効果を上げている。実際に用いた樹脂はフェノール樹脂とスチ

(第3図) プラスチック複合体の銅ホイスカー混入量と比抵抗の関係

レン樹脂で、加圧成型により複合体をつくった。銅ホイスカーは直径と長さの比が平均35、平均長さ70μのものフェノール樹脂はノボラックタイプの充填材を含まないもの、スチレン樹脂も添加物を含まないものを使用した。複合体中のホイスカーの方向性は加圧成型のためランダムである。ホイスカーの混入（容積）パーセントは最大でフェノール樹脂中には25%、スチレン樹脂中に

は38%であった。

第3図に銅ホイスカー混入容量パーセントと比抵抗の関係を示す。特長的なことはある(容積)パーセント以上にホイスカーを混入すると急激に比抵抗が小さくなり、それ以上混入量を増加させると指数的に減少していく。この場合の小さい比抵抗の値は一般に粒状の金属を同じ量だけ混入した値に比べてかなり小さく、これによって比重のある小さい導電性の複合体が得られ、将来の応用開発が期待される。また、この方法でつくった複合体では、引張強度やヤング率の向上は認められないが、熱伝導度や耐摩耗性の向上によって特殊な用途(ブレーキシューなど)が可能となっている。また、Cleanな金属ホイスカーは精密電子機器のリードや電極に用いられる。電磁気材料としても結晶の完全性と異方的形状からいろいろの応用が考えられており、100 Å ぐらいのホイスカー磁性体は永久磁石として、それより大きな寸法のもは軟磁性材料としての用途がある。超電導物質のホイスカーはBulkのものより大きな電流密度まで超電導性を保持することが知られている。

4. ホイスカー強化プラスチック

プラスチックが現在のように広く用いられるようになってきた原因には粒状充填材を加えることによって、プラスチックの物理的性質を改善し、さらに価格を引き下げることに成功したことが原因の一つに挙げられる。粒状充填材を加えても破断強度の増加はあまり認められないが、ヤング率の増加、成形時の収縮率の減少、寸法安定性および熱変形温度の改善などが得られる。これらの性質改善には充填材の量、形状および寸法が重要な因子となる。繊維状充填材を用いることによって破断強度およびヤング率を大きく改良でき、他の性質にはあまり変化がない。いままで用いられてきた繊維状充填材はガラス繊維がほとんどであったが、将来はこれがホイスカーに置きかわると考えられる。それはガラス繊維を充填した複合体の破断強度 S_c は、繊維の破断強度を S_f 、樹脂の剪断強度を S_{tr} 、 V_v を樹脂の容積比、 V_f を繊維の容積比としたとき

$$S_c = V_f S_f + V_v S_{tr}$$

で表わされる。この式からわかることは、複合体の破断強度 S_c を増大させるためには、繊維の容量比 V_f を増加させ、破断強度 S_f の大きい繊維を用いることである。しかし、実際には繊維の容積比は最大で約75%、ガラス繊維の破断強度は350~500 kg/mm² であり、これ

らの結果から複合体の破断強度の限界も明らかである。第1表と第2表とを比較してわかるように、ホイスカー

(第2表) 各種繊維の機械的性質

種 類	引張破断強度 (kg/mm ²)	ヤング率 (10 ³ kg/mm ²)
ガラス繊維	310~380	7~10
石英ガラス	600	7
ポロンワイヤー	280	40
タングステンワイヤー	410	37
スチールワイヤー	420	20

がいまままでのガラス繊維、金属繊維に比べはなはだ強度的にすぐれており、ホイスカーがガラス繊維に置きかわる可能性も大きい。

Carborundum Co. の行なった実験⁷⁾では、SiC ホイスカーを用いてプラスチックの複合体を種々の方法でつくっている。用いた SiC ホイスカーは引張破断強度 1050 kg/mm²、ヤング率 49×10^3 kg/mm² を持ち、ホイスカーと直径と長さの平均の比が30のものを用いている。繊維状強化材の利用に当たっては、その繊維を配向させることによって、より一層強度を増すことができる。応力の方向が一定でない用途以外には繊維の配列に方向性を持たせたほうがはるかに有利である。

FRP と SiC 強化プラスチックにおける繊維の配向性の強度への影響を第4図に示す。方向性を持たせないで、

(第4図) SiC ホイスカーおよびガラス繊維で強化したプラスチック
(比弾性率 E/ρ = ヤング率/密度)

ホイスカーを混入する場合には、直接マトリックス材料とホイスカー混合物を粉末冶金技術を利用して熱間圧縮成型することができる。

プラスチックに混入されたホイスカーの方向をそろえるためには、まず第1に SiC ホイスカーをフェノール

樹脂中に3~18(容積) %加えてトランスファー成型を行なった場合、ホイスカーの樹脂中の密度が小さいときは、ホイスカーの方向のよくそろった試料が得られたが、12(容積) %以上になると成型中ホイスカーに与えられる損傷が多く、方向性が失われた。この試料の曲げ強さおよび弾性率の測定では、ホイスカーの量の増加に伴って強度が増加したが、12(容積) %以上では強度は一定の値に飽和した。また、ホイスカーが3(容積) %以下では応力がホイスカーを伝わらず、樹脂だけに伝わり、強度の増加はみられない。ホイスカー 9(容積) %で $1.4 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ の弾性率を得た。SiC ホイスカーの混入容積比と強度との関係を第5図に示した。

(第5図) フェノール樹脂複合体の引張強度のSiC ホイスカー量による変化

第2にナイロン、ポリアセタール、ポリエチルメタクリレート樹脂に10(容積) %のSiC ホイスカーを入れて押出成型と射出成型した場合、ホイスカーを一方向に十分そろえることができず、またホイスカーをあまり多くプラスチック中に入れることができない。

第3にホイスカーを樹脂溶液中に分散させ、それを一般のレーヨン紡糸方法に従って繊維化し、糸状の複合体(ホイスカー ヤーン)をつくった。ヤーンは直径100~500 μ ぐらいで、この中には体積比で50%以上のホイスカーが入っている。この繊維に熱硬化性樹脂をしみ込ませ、均一性を改善してから加圧成型して最終的複合体をつくった。この方法は複合体中のホイスカーの方向が最も良くそろい、かつ、密度の高いものを得ることができた。フェノール樹脂に41.5%のSiC ホイスカーを入れて、この方法でつくった複合体の弾性率は $8.1 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ になり、比弾性率(E/ρ)はFRPの2倍、鋼強化プラスチックのその1.5倍にもなっている。第6図

(第6図) SiC ホイスカー、プラスチック複合体の応力-歪み曲線

にこの複合体の応力-歪み曲線を、SiC ホイスカーの種々の(容積) %について示してある。

これらの結果からはレーヨン紡糸装置を用いてホイスカー ヤーンをつくる方法が最も有効に思われるが、同様な方法として第7図のように適当なノズルから樹脂一

(第7図) 無秩序に並んだニッケル繊維を含む有機化合物を押し出して、複合体中で繊維を一方向にそろえる方法

ホイスカー混合物を押し出して後、さらに冷間圧延することが可能である。こうしてつくられた一次成型品はフィラメント ワインディング法などで最終製品に成型される。また、ホイスカーをマットやロープに織ることができれば、それを強化材とすることにより、さらに高いホイスカー混合率が達成され、強度を増すことが可能となり、布状であれば2方向性配列にすることもできる。

これら強化プラスチックに使われる樹脂としては、それ自身強度が高いことが必要であることはもとより、強化材とのなじみがよくなければならない。

そして、すでに述べたように樹脂中のホイスカーが少ないと応力はホイスカーを伝わらないが、樹脂との接着性が悪い場合も同じ結果をまねく。さらにホイスカーの寸法比が小さくなると、応力がホイスカーからホイスカー

へ伝わらず、樹脂の一部にも応力が集中し、強度が低下することになる。試料形状に同じだけの長さの繊維を使えば、すべての応力は繊維に伝わるわけであるが、短繊維の場合でも繊維同志の接近、そして接着状態になれば応力はホイスカーに集中するようになる。そのために必要な最低限の寸法比 (l/d) は約 40 と計算され、これ以上の寸法比であれば試料の長さ全体にわたる長さの繊維と同じ効果が期待される。ホイスカー自体もその寸法比と強度そのものに加えて比重が小さいほうが軽くて丈夫な複合体を完成するために適合する。したがって、強化だけ考えるときは SiC , Al_2O_3 ホイスカーなどが好ましい。これらの条件を考え合わせて、繊維による強化の可能性を描いてみると第 8 図のようになる。

(第 8 図) 繊維強化による複合体の強度の可能性

5. ホイスカー強化金属

強化材料としてのホイスカーはプラスチックのみならず、金属の強化にも使われており、その場合、マトリックスと合金化せず、マトリックスより融点の高い材料が必然的に選ばれる。金属マトリックスの場合、かなり高

(第 9 図) Al_2O_3 ホイスカー強化銀の機械的強度

温まで利用される可能性があり、ホイスカーが十分な耐熱性を持つことが要求され、黒鉛, Al_2O_3 , SiC ホイスカーなどがここでも有用なものとなる。

第 9 図に示されるように銀をサファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ホイスカーで強化した例では、銀の融点直下まで、高い強度が保たれている。

7. あとがき

ホイスカーが発見された当時は、じゃまものとしてであったが、いまでは将来の複合材料をにう寵児として脚光をあびている。しかし、複合材として用いられるだけの量のホイスカーが得られるようになったのも、また実際に複合材がつくられるようになったのも、つい最近のことである。したがって、必然的にまだ手さぐり状態であり、また基礎データの積み上げの時期でもある。方々で各種の研究実験が行なわれているなかの限られた部分の説明であるが、より多くの人が新しい材料に興味をいただき、新材料開発の絆の一端でもささえていただければ幸いである。

文 献

- 1) C. Herring and J. K. Galt; Phys. Rev., **85**, 1060 (1952)
- 2) S. S. Brenner; J. Appl. Phys., **27**, 1484 (1956)
- 3) S. S. Brenner; Acta Met., **4**, 62 (1956)
- 4) W. W. Webb and W. D. Forgeng; J. Appl. Phys., **28**, 1449 (1957)
W. W. Webb and W. D. Forgeng; Acta Met., **6**, 462 (1958)
S. S. Brenner; J. Appl. Phys., **33**, 33 (1962)
A. Gatti, C. Mancuso, E. Feingold and R. Mehan; Proc. International Conf. Crystal Growth, C19 (1966)
- 5) R. S. Wagner and W. C. Ellis; Trans. AIME., **233**, 1053 (1965)
R. L. Barns and W. C. Ellis; J. Appl. Phys., **36**, 2296 (1965)
- 6) S. Kittaka and K. Kishi; Japan. J. Appl. Phys., **4**, 661 (1965)
- 7) L. C. Wohrer, F. J. Frechette and J. Economy; S. P. I. 21st. Annual Meeting of the R. P. Div., 37 (1966)
- 8) W. H. Sutton; Am. Ceram. Soc. Symp. 3, Part III Fibers and Composites, N. Y., (1962)