

称号及び氏名 博士（工学） 北 憲一郎

学位授与の日付 平成22年3月31日

論 文 名 「Synthesis of Silicon Carbide Based Ceramic Micro Tubes and Porous Fibers
by Polymer Precursor Method」

(ポリマープレカーサー法による炭化ケイ素系セラミックマイクロ
チューブおよび多孔質繊維の合成)

論文審査委員 主査 中平 敦

副査 岩瀬 彰宏

副査 東 健司

副査 成澤 雅紀

論文要旨

高強度および高硬度を示す代表的なセラミックス材料であるシリコンカーバイド(SiC)は、高温機械的性質並びに耐熱性・耐酸化性に優れた特性を示す。さらに様々な化学種による高温腐食に対しても高い抵抗性を示し、極限環境下において使用される材料として有望である。しかし、共有結合性材料であるが故に一般的な方法では焼結し難く、また高硬度かつ脆性も有する為に加工性にも乏しいため、これまで焼結助剤の検討、放電加工性の制御、また化学気相成長(CVD)による製膜等が試みられてきた。

SiC の利用拡大に向けて、矢島らは有機化合物である出発物質(PCS:ポリカルボシラン)を溶融紡糸した後不融性にして焼成することにより、可撓性のある繊維状のアモルファス SiC の合成に成功し(これはプレカーサー(前駆体)法と呼ばれる)、それ以降 SiC 系連続繊維の作製に利用されている。このプレカーサー法は繊維以外にもポリマーとしての溶解性、各種有機溶媒への相溶性を利用して、セラミックス基複合材料のマトリックス原料、多孔体原料、セラミックス緻密化のための含浸剤、薄膜コーティング、微細パターンニング、MEMS 部品製造など、各種の構造機能材としての組織制御および形態制御に関する研究が活発に進められている。その中で、本研究では SiC をベースとする中空糸(マイクロチューブ)の合成をメインに研究を進めた。耐熱性の高いセラミックスでマイクロチューブを形成した場合、細径であるが故の可撓性を生かして、チューブ壁を緻密化し、マイクロリアクターやマイクロマシン内部における物質輸送の配線として利用が期待されるため、SiC 系マイクロチューブの研究は重要と考えられる。また、セラミックスマイクロチューブにおいて、壁を多孔質化できれば、高比表面積と可撓性を活用した高温用フィルターや触媒用基材としても期待される。特に近年、高温・腐食等の極限環境下における高効率なセラミックス分離膜に注目が集まっており、現在利用されているアルミナ多孔体基材の代

替物としての利用も期待出来る。

従来の SiC 系マイクロチューブの作製方法では、電子線で PCS 繊維の表面のみを架橋させ、非架橋部分の中心部を有機溶媒で抽出した後、焼成を行うといった手順がとられている。しかしこの方法では、抽出の関係上、長さが約 20cm までのチューブしか作製出来ず、また有機溶媒によるチューブ壁の膨潤により、得られるチューブの機械的強度は殆どない。そこで、溶媒抽出を用いない SiC 系マイクロチューブ作製のための手段として、プレカーサーにガスを溶解させ、温度変化を与えて材料の内部に空孔を形成する手法を初めて見出した。ガスの溶解と脱飽和を利用する手法は、これまでに有機中空糸や蓮根状の孔を有する金属多孔体の作製に応用されてはいるものの、セラミック繊維用プレカーサーに応用して SiC マイクロチューブの作製に成功した例はなかった。

本研究は上記のような背景の下、まず SiC 系マイクロチューブの作製を目標に、PCS と加熱時に H₂ を発生しやすいポリシロキサン系のポリマーブレンドをプレカーサーとして、熔融紡糸法を経て繊維断面に単一孔を持つ SiC 系セラミックス繊維の作製とその評価を行った。さらに紡糸された前駆体中に複合化されたシロキサンネットワークは、1573K 以上の高温焼成時に SiC の均質な結晶成長を促進し、壁の多孔質化に寄与することを見出した。具体的には、PCS に市販のポリメチルヒドロシロキサン(PMHS)を混合したポリマーブレンドを作製し、紡糸、不融化、焼成の各プロセスを経て SiC 系セラミックマイクロチューブを作製した。プレカーサー法にてさらに熔融紡糸時の温度と繊維内の中空孔の形状についても調査を行い、SiC 系セラミックマイクロチューブの生成原理と最適条件を求めた。次に、上記のポリメチルヒドロシロキサン(PMHS)よりも重合度が高く、Si-H 基が少ないと考えられる高分子量ポリメチルヒドロシロキサン(PMHS-h)、または Si-H 基を全く持たないポリメチルフェニルシロキサン(PMPHS)と PCS とのポリマーブレンドも作製し、PCS-PMHS を含めて 3 種のブレンドについて検討を行った。その結果、三元的な組成を有するポリマーブレンドが、マイクロチューブ形状の安定的な形成に有望である事が確認された。次いで、上記の実験において作製したセラミック繊維を再焼成することによる、セラミックス繊維の多孔質化過程の研究を行い、マイクロチューブや多孔質繊維の比表面積は、再焼成時の温度や出発組成に強く依存することを明らかにした。このように様々な PCS-ポリシロキサンプレカーサーの紡糸過程、セラミックス化過程について調べることで SiC 系マイクロチューブの合成手法の開発に成功した。さらに、シロキサンネットワークを効率的に導入して不融化するためには、放射線照射による架橋が有効であることから、プレカーサーの放射線照射不融化挙動についても研究を行ない、その効果を明らかにした。

本論文は、以上の研究結果についてまとめたものであり、5 章から構成されている。各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、本研究の目的、意義およびその概要を述べると共に、この研究の背景となる有機ケイ素系ポリマーを用いたプレカーサー法およびその発展的な手法について述べた。

第 2 章は、SiC 系マイクロチューブの製造に関する内容であり、その際に必要なプレカーサーの混合比、不融化条件並びに紡糸条件をまとめ、プレカーサーが熔融時にどのような挙動を示し、また中空形状がどのようにして形成されるかをまとめた。主原料である PCS に対する可塑剤兼発泡剤として PMHS を選択した。粘度測定から得られた PCS に対する PMHS の相溶可能な範囲は PCS:PMHS=85:15(mass%)までであった。この 15mass%PMHS を含むプレカーサー(以下、HS15)を 300℃で加熱した場合、PCS のみの場合に比べて約 3 倍の H₂ が発生していた。さらに光学顕微鏡にて加熱時のポリマーを直接観察したところ、ポリシロキサンが分解を始める 250℃までに H₂ ガスによるドメインを生成し、その後加熱を続けることにより H₂ がポリマー内に溶解する様子が観察された。以

上の結果を踏まえて HS15 を 305°C で溶融紡糸を行った結果、紡糸直後の段階で繊維断面に単一孔を持った有機マイクロチューブの作製に成功した。

第 3 章では、第 2 章での実験結果を踏まえ、HS15 を溶融紡糸する際の温度、また PCS に相溶させるポリシロキサンを PMHS から変えた場合に形成される内部孔の変化を系統的に調査し、ガス発生量や粘度変化との関連性について述べた。HS15 を溶融する際、265~305°Cの間では温度の上昇につれて指数関数的に溶融粘度が減少し、また H₂ の発生量が対数関数的に増加していた。各温度において溶融紡糸を行った結果、265°Cでは断面に直径が 1μm 以下の連続孔が大量に存在しているセラミック繊維が、270°Cでは直径が数~10μm 程度の連続孔が複数存在しているセラミック繊維が、そして 305°Cでは繊維断面に単一孔を持ったセラミックマイクロチューブが得られた。

次いで PMHS-h を 15mass%混合したプレカーサー(以下、HSah15)および PMPHS を 15mass%混合したプレカーサー(以下、PS15)を作製した。これらのプレカーサーを 300 または 305°C で溶融紡糸を行った結果、HSah15 から得られたセラミック繊維は直径が 1μm 程度の連続孔が大量に存在していたが、PS15 から得られたセラミック繊維は繊維断面に空孔が全く観察されなかった。300°C加熱時におけるそれぞれのポリマーの H₂ ガス発生量は HS15>HSah15>PS15 であり、H₂ ガス発生量とセラミック繊維の断面に発生する空孔には関連性があることが示唆された。そしてこれらの結果を踏まえ、最適なマイクロチューブの作製条件を明らかにした。

第 4 章では、多孔質なセラミックマイクロチューブを作製する為の基礎研究として、第 3 章にて作製した HS15、HSah15、PS15 から得られる繊維を様々な方法で不融化、焼成した後に再焼成して多孔質セラミックス繊維を作製した。本章ではマイクロチューブのみならず、中実な SiC 系繊維も含めて、多孔化のメカニズムについて検討を行っている。再焼成後の BET 比表面積や質量減少率等を調査した結果、再焼成温度の調整もしくは不融化条件の変更により、多孔質セラミック繊維の比表面積を調整可能であることが判明した。特に不融化時に繊維に導入される酸素量によって比表面積の変化が表れており、この量の適正化には放射線照射過程の制御が有効であった。さらに、多孔質セラミック繊維であるにもかかわらず、PMPHS 含有繊維では約 0.15GPa、PMHS または PMHS-h 含有繊維では約 0.3GPa 以上の引張強度を有していることが判明した。熱分解と結晶成長が行われた後の繊維としては特異な現象である。これは熱分解時における SiC の均質核生成および成長する核間の干渉が強度を保つ要因であると考えられた。

第 5 章では、以上の各章の結果を総括して述べた。

審査結果の要旨

本論文は、ポリマープレカーサー法により炭化ケイ素(SiC)系セラミックの微細構造並びに合成プロセスの詳細な制御によりSiC系セラミックのマイクロチューブ化及び多孔質繊維化を目的とし、炭化ケイ素(SiC)系セラミックの高性能化のための材料科学的研究を目的としたものであり、以下の項目に要約できる。

(1)ポリカルボシランにシリコーンオイル類をポリマーブレンドすることにより新規構造を持つSiC系セラミック合成の系統的研究を行い、SiC系セラミックマイクロチューブの合成に成功した。

(2)ポリカルボシランに加熱時に水素ガスを発生するポリシロキサンを混合し、熔融紡糸時の水素ガスの過飽和過程の制御を行い、さらに溶融体の紡糸特性を同時に制御することによってSiC系セラミックス中空繊維の作製に成功した。

(3)可塑性作用とガス発生を制御するために2種類以上の異なるポリシロキサンをポリカルボシランに添加した。これら合成パラメーターの解明により、SiC系セラミックマイクロチューブおよび中空繊維の作製の更なる易化を実現した。従来、3成分系ポリマーブレンドによるSiC系セラミックマイクロチューブの合成は困難であったが、本プロセス開発を通じて初めて可能となった。

(4)ポリカルボシランにシロキサン等のポリマーブレンドを行い、カーボン及び酸素を過剰にポリマーネットワークの中に取り込んだプレカーサーを作成することで1673K以上の高温熱分解時にSiCナノ結晶の核形成が容易に制御可能となり、従来にない高強度な多孔質SiC系セラミック繊維の合成が可能となった。

(5)本プロセスで得た多孔質SiC系セラミック繊維は、ポリカルボシランにブレンドするシロキサンの量や焼成温度を調整することにより、生成するナノ結晶の粒径や生成量が制御可能となり、また、その制御メカニズムを明らかにした。これら研究を通じてSiC系セラミックの高機能化に向けて重要な知見を得た。

以上の成果は、ポリマープレカーサー法を制御することで作製したSiC系セラミックのマイクロチューブおよび多孔質繊維の微細構造制御メカニズムを解明するものである。この成果はSiC系セラミックの学術的、産業的発展に貢献するところ大であり、また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識とを有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。