高分子繊維を前駆体とするSiCセラミック繊維合成への放射線利用

Radiation Application for SiC Ceramic Fiber Synthesis from precursor of polymer fiber

瀬 口 忠 男

1. はじめに

材料の中でセラミックスは硬く、形は変わらないもの、衝撃を加えると壊れるものというのが常識である。しかし、この堅物材料も繊維状にすると、曲げられるようになり、その径が0.05mm以下になると、髪の毛のような柔軟性を発現するようになる。たとえば、石英ガラスは硬いが繊維にすると、柔軟な装飾用照明用具等として使われているのを見かけるし、また、より細い繊維は織布として利用されていることはよく知られているところである。このように、セラミックスは細い繊維にすると、通常の繊維のように柔らかくなり、織物に加工することができる。

材料の形態として、一般に繊維は高強度、柔軟性などに優れた特性を発現することから、広い分野で利用されてきた。セラミック繊維は、現在の最先端技術の分野である宇宙開発や核融合炉などにおいて、軽量、耐熱、高強度材料として最も期待されている材料の一つである。たとえば、21世紀の超音速旅客機として計画されているスペースプレーンでは、高強度繊維と高耐熱性材料を組み合わせたセラミック系繊維強化複合材料に限定されてくる。

高強度と耐熱性の繊維として、無機系材料では、石英ガラス繊維、炭素繊維があり、セラミックでは、アルミナ繊維、炭化ケイ素系繊維、ジルコニア繊維、窒化ケイ素繊維などが開発されている¹⁾。これらはそれぞれに特徴があり、その特長を活かした利用が広がっていくものと思われる。

ここでは、耐熱性と強度に特に優れているセラミック繊維「炭化ケイ素(SiC)繊維」について、放射線照射を利用した合成方法とその繊維の特性を述べてみたい。

2. 炭化ケイ素繊維の合成方法

炭化ケイ素(SiC)繊維はシリコン(Si)と炭素(C)が3次元的に結合した分子構造を持ち、微結晶を含むアモロファス

の形態をとっている。この繊維の合成方法は、有機ケイ素系高分子であるポリカルボシラン(PCS)を溶融紡糸して繊維に加工し、これに不融化处理を行った後、焼成してセラミック化する(図1)。このSiC繊維は1975年に矢島²⁾(東

図1 炭化ケイ素繊維の製造工程
PCS繊維の不融化工程を熱酸化から放射線照射に替えることによりSiC繊維の酸素濃度を低減でき、耐熱性が著しく向上した。

北大学金属材料研究所)らによって発明されたものである。高分子の繊維をセラミック繊維に転換するためには、高温での焼成工程で繊維の形状を保持する処理が不可欠であるが、この処理を不融化处理という。矢島らの開発したPCS繊維の不融化は、空气中で繊維表面を蒸し焼きする方法(熱酸化法)であり、PCS繊維を原料(前駆体)として製造されたSiC繊維が日本カーボン(株)のニカロン³⁾であり、PCSに数%のチタンを化合させたポリチタノカルボシラン(PTSC)を前駆体としたのが宇部興産(株)のチラノ⁴⁾である。なお、炭素繊維は前駆体にポリアクリルニトリル(PAN)の繊維を用い、熱酸化で不融化处理した後、焼成して炭素繊維に転換する方法で製造される。

ところで、PCS繊維を熱酸化で不融化处理して得られたSiC繊維は酸素が多量に取り込まれており、実質はSiCOの元素組成となっている。酸素の含有量はニカロンでは10

TADAO SEGUCHI
日本原子力研究所高崎研究所 材料開発
部長 工学博士
〒370-1292 高崎市綿貫町 1233
Tel: 027-346-9213 Fax: 027-346-9687
e-mail: seguchi@taka.jaeri.go.jp
〈専門〉放射線化学
〈趣味〉囲碁、カメラ

-12wt%(重量比), チラノでは15-18wt%である。この酸素が原因で、耐熱性が1200~1300℃程度に止まり、純粋のSiCの耐熱性(分解温度は2,200℃)から期待される耐熱性に比べてはるかに低い値である。この酸素はPCS繊維の熱酸化で取り込まれ、焼成の過程でSi元素と結合する。ところが、取り込まれた酸素は1200℃を越えるとSiCの炭素(C)と反応し、COガスとなって放出されるため、SiC繊維が分解するためと予測されていた。

PCS繊維の不融化が放射線の架橋反応で代替できれば、酸素の取り込みを阻止できると考え、その具体的な検討を行った。図1に示すように、熱酸化不融化を放射線架橋に代替することである。このねらいが当たり、SiC繊維の耐熱性は当初の予測を越えて向上し、超耐熱性の繊維^{5a,7)}を得ることができた。本技術の要であるPCSの放射線照射効果、不融化技術の開発、実用化を目指したスケールアップの技術開発の内容とこの方法で製造されたSiC繊維の特性を順次述べることにする。

3. PCS 繊維の放射線架橋による不融化处理

原料のポリカルボシラン(PCS)繊維を放射線照射利用により不融化处理(繊維の融解温度以上に加熱しても繊維形状を保持させるための処理)する方法を検討した。即、PCSの分子間で放射線架橋が起こるか、また、架橋によって不融化が達成できるか、さらに、この過程で酸素の導入を阻止できるかを検証することにした。

PCS繊維を真空中と酸素雰囲気中で放射線(⁶⁰Co-γ線)を室温で照射して、分解ガスの生成を調べてみると、真空中では水素とメタンのみが発生し、その量はγ線の線量にほぼ比例して増大すること、酸素雰囲気中で照射したときには酸素が多量に消費されることがわかった⁸⁾。分解ガスの成分と酸素消費量を表1に示す。放射線の吸収線量MGy(1Gy=1J/kgで、1kgの物質に1Jのエネルギー吸収)あたり生成した分子のモル数で表されているが、真空中と酸素雰囲気照射では大きな違いがある。特に、酸素雰囲気では、酸素消費量が約8.1という大きな値であるが、これはポリエチレン等の高分子の10倍で、極めて酸化され易いことを示している。また、反応活性種であるフリーラジカルが生

表1 ポリカルボシラン(PCS)の放射線照射効果

分解ガス	発生量 (10 ⁻³ mol / g-PCS · MGy)	
	真 空 中	酸素中(600 torr)
H ₂	0.15	0.42
CH ₄	0.008	0.001
CO	0	0.54
CO ₂	0	0.67
O ₂ 吸収		8.1
フリーラジカル(10 ⁻³ mol / g-PCS · MGy)		
	0.25 (at 77K)	

成され、電子スピン共鳴装置(ESR)で調べてみると、Si原子に局在するラジカルと同定された。この捕捉されるラジカルは真空中では室温で安定であるが、酸素とは室温で急速に反応しラジカルは消滅し、この過程でも酸化反応が進行することがわかった。このことから、放射線照射で生成し捕捉されたフリーラジカルは試料を昇温して消滅させることにより、放射線不融化に伴う酸化を防止することができた。

PCS繊維の放射線架橋は、照射後にPCS試料のゲルの生成量(ゲル分率)で調べることができる。図2に示すよう

図2 ポリカルボシラン(PCS)繊維の放射線照射(電子線真空中およびヘリウムガス中照射)したときの架橋の度合(ゲル分率)の変化。

に5MGyからゲル化が始まり、15MGyで100%に達することがわかった⁹⁾。この図は電子線照射したときの架橋であるが、真空中照射ではγ線と同一であり、また、ヘリウムガス中照射も真空中と同じであることが確かめられた。ここで、ゲル分率が50%を越えると不融化が可能となるが、確実にSiC繊維が得られる不融化は90%以上であった。

以上の結果から、PCS繊維の放射線不融化は図3の反応機構で進むものと考えられる。このPCSの不融化に必要な線量は極めて大きいものであり、ポリエチレン(PE)の耐熱性向上に必要とされる架橋に比べると2桁も高い。その理由は、PCSの架橋反応の確率がPEの1/2~1/3程度と小さいことよりは、PCSの分子量が 2×10^4 と小さいことが原因である。高分子がゲル化するためには、一分子に2箇所以上の架橋が必要であり、ゲル化に必要な放射線の線量は分子量に逆比例する関係にあるからである。

放射線が⁶⁰Co-γ線では、大規模な線源を用いても線量率は10kGy/h程度であり、これでは、PCS繊維の不融化には約10³hという長時間を要することになる。一方、電子加速器を利用した電子線照射では、通常、線量率が高いので、大線量照射を短時間で行うことに適している。電子線の照射効果はγ線と同一であることがPCS繊維の架橋においても確認されたので、開発研究は高エネルギー電子加

速器を用い、電子線照射で進めた。

図3 ポリカルボシラン(PCS)の放射線照射による反応機構。

4. 放射線不融化PCS繊維からセラミックSiC繊維への転換

PCS 繊維を酸素の無い条件で電子線を照射するため、特別の照射容器を作製した。これを用いて、ヘリウムガス雰囲気において、電子加速器で発生させた2MVの電子線を照射した。放射線の線量率は1~5kGy/sに設定した。先の ^{60}Co - γ 線に比べると約10倍高いので、必要な照射時間は2時間程度であった。電子線照射で不融化したPCS 繊維をアルゴンガス気流中で1500℃まで昇温、焼成(熱分解反応)により、SiC 繊維に転換した。

以上の方法で得られたSiC 繊維の形状は、電子顕微鏡で観察すると図4に示す形態を示した。放射線不融化で酸素の含有量が1wt%以下のものでは、1500℃で熱処理した

図4 PCS 繊維の放射線不融化及び熱酸化不融化から得られた炭化ケイ素(SiC)繊維耐熱性の比較。不活性ガス雰囲気中で1500℃で熱処理したとき後の走査電子顕微鏡写真。繊維径は15 μm 。

左：電子線照射の不融化繊維から焼成したSiC 繊維(酸素含有量0.4wt%)の断面
右：熱酸化の不融化繊維から焼成したSiC 繊維(酸素含有量は12wt%)の断面。

後において表面が滑らかで、3GPaの高強度を保持していた。これに対して、熱酸化不融化で酸素の濃度が12wt%のSiC 繊維では、表面に微粒子が析出した状態を示し、わずかの応力で破損した。このように、放射線不融化で合成したSiC は酸素濃度が低減され、酸素に起因する高温での分解反応が無くなって、耐熱性が著しく増大することが確認できた。

熱分解反応によるPCS 繊維からSiC 繊維への転換過程を把握するため、熱処理過程の各温度域で発生するガスの分析と反応活性種であるフリーラジカルを検出して反応機構を解析した¹¹⁰⁾。分解ガスについては、図5のような反

図5 不融化したPCS 繊維(酸素濃度が1.1wt%と及び17wt%)の焼成工程における分解ガス発生挙動。各熱処理温度で1時間保持し、試料管に蓄積されたガスをガスクロマトグラフで分析。

応温度依存性が得られた。500℃前後から熱分解反応が始まり、水素及びメタンガスが発生し、約700℃で最大となる。水素はさらに1100℃をピークに再び発生し、1300℃前後ではほぼ終結する。比較のために行った熱酸化不融化のPCS 繊維では、1200℃を越えると一酸化炭素(CO)の発生が始まり、温度の上昇と共に増大するとともに、分解で発生するガスの相対的な割合が大きく異なっていた。一方、フリーラジカルは図6に示すように熱分解反応を反映して増減した。このラジカル濃度の挙動は水素の発生とほぼ連動していることがわかった。これらの解析からセラミック化の反応機構は図7に示すものと考えられる。

5. 放射線不融化によるSiC 繊維製造技術の開発

PCS 繊維の不融化に放射線照射を利用することによって、PCS 繊維への酸素の導入が著しく低減でき、SiC 繊維の耐熱性が予想通り大幅に向上することが確認された。この成果を踏まえ、実用化するための技術開発を行った。即

図6 不融化したPCS繊維(酸素濃度が1.1wt%と及び17wt%)の焼成工程において検出されたフリーラジカル濃度の挙動。各熱処理温度で1時間保持し、室温に下げてからESRで測定。

図7 放射線不融化したPCS繊維が焼成工程でSiC繊維に転換する反応機構。

図8 連続したPCS繊維を電子線照射で不融化するために開発したポビン回転による照射方法。

ち、PCSの長繊維を不活性ガス雰囲気で大線量の照射を行い、その工程で酸化を阻止することである。

不融化に必要な線量10MGyは、電子線を利用して与えることにしたが、照射するPCS繊維の量が多くなると、電子線照射による発熱で照射中に繊維が溶けて融着を起こすなど、解決を要する幾つかの課題に遭遇した。線量10MGyというのは、繊維1kgに10MJ(メガジュール)のエネルギーを投入することであって、そのエネルギーの大部分は熱に転換する。この電子線照射による発熱で照射中に繊維が溶けて融着を起こすため、PCS繊維を適切に冷却

し、照射中の試料温度を融点以下に保たねばならない。

本研究開発では、数kgのSiC連続繊維の不融化処理を目標に、PCS長繊維をポビンに巻いて(図8)、これを特別に製作した容器を用いて、電子線をヘリウムガス雰囲気中で照射する方法を開発した。ポビンを回転させながら照射し、均一な架橋を行って、長さ数kmの連続繊維を無酸素で不融化することに成功した。

本装置で不融化した後、アルゴン中で焼成して、図9に示すSiCの連続繊維が得られた。この繊維に含まれる酸素は0.5wt%以下であることが実証された。

図9 電子線照射不融化の方法で得られたSiC繊維。長さ数kmの連続繊維の製造技術を開発。

6. 放射線利用で得られた炭化ケイ素繊維の特性

電子線照射を利用して製造されたSiC繊維の物性値を表2に示す。比較のために、熱酸化不融化法で製造したSiC繊維の値を併せて示すが、放射線法では電気抵抗が下がって半導体になっている。また、結晶形態は非晶と数ナノメートル(nm)の微結晶で構成されていることがX線回折や電子顕微鏡観察で確かめられている。

耐熱性は図10のように、アルゴンガス雰囲気では2,000℃まで熱処理した後、室温での引張試験による強度の変化で示した。強度は1,700℃以上で低下が始まるものの、2,000℃の熱処理後でも、1GPaを保持している。ただし、1,500℃以上で長時間熱処理を継続すると、結晶の成長が徐々に

表2 放射線不融化及び熱酸化不融化で製造した炭化ケイ素繊維特性の比較²⁾

項目(単位)	電子線不融化法	熱酸化不融化法
単繊維直径(μm)	14	14
単繊維数/ヤーン(束)	500	500
ヤーン(束)重量(g/1000m)	200	210
引張強度(GPa)	2.8	3.0
ヤング率(GPa)	270	220
比重(g/cm ³)	2.74	2.55
電気比抵抗(Ω-cm)	1.4	10 ³ -10 ⁴
元素組成(Si:C:O)(Wt%)	64:36:0.4	56:31:12

図10 放射線不融化及び熱酸化不融化の方法で得られたSiC繊維の耐熱性の比較。
アルゴンガス雰囲気中各温度において1時間熱処理し、室温に下げ室温で引張試験。

進行し、強度が低下してくる。熱酸化不融化で製造された炭化ケイ素繊維「ニカロン」では、1,200℃を越えると分解温度が始まり、1,400℃では強度が測定できなくなることと比較すると、放射線架橋の不融化で得られたSiC繊維は500℃上回る超耐熱性繊維であるといえる。

7. 耐熱性炭化ケイ素繊維の展望と 放射線利用の新たな可能性

本技術は科学技術振興事業団の開発課題に取り上げられ、すでに実用化されて「ハイニカロン」の商標で世界市場に提供されている。これを利用した複合材料が試作され耐熱・高強度材料への応用が進められているところである。

一方、放射線架橋で不融化したPCS繊維はアンモニア中で焼成すると窒化ケイ素(Si_3N_4)繊維に転換することが見出され、その製造技術も開発されている¹¹⁾。これは極めて高い電気絶縁性と1300℃の耐熱性を有するので、高耐熱性絶縁材料として有望である。また、PCS繊維は放射線酸化によっても不融化することがわかっている。この場合には、PCS繊維の酸素量を任意に制御でき¹²⁾、したがって得られるSiC繊維の酸素濃度を大幅に変化させることができる。SiC繊維の酸素濃度が増えと弾性率が下がる関係にあり、より柔軟性のある繊維が合成できることになる。

以上のように、放射線架橋を利用することにより、高分子を前駆体とするセラミック繊維開発のような有機物と無機物の境界領域において新しい展開が期待できる。

本研究は大阪府立大学工学部岡村清人教授との共同研究、及び日本カーボン(株)の協力を得て進めたものである。関係者各位に深く感謝する次第である。

参考文献

- 1) 齊藤進六, 他, 編「セラミックスデータブック'91」セラミックデータブック編集委員会, 1991年, 工業製品技術協会
- 2) S. Yajima, J. Hayashi, and M. Omori, Chem. Lett. 931 (1975)
- 3) 日本カーボン(株)で製造販売している炭化ケイ素繊維の商品名, T. Ishikawa and T. Nagaoki, "Recent carbon technology including carbon and SiC fibers", JEC Press Inc. (1983).
- 4) 宇部興産(株)で製造販売しているチタニウムシリコンカーバイド繊維の商品名
- 5) M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, T. Ishikawa, N. Kasai, T. Seguchi, and K. Okamura, Ceram. Eng. Sci. Proc., pp. 209-217 (1992)
- 6) T. Seguchi, M. Sugimoto, and K. Okamura, HT-CMC-1, pp. 51-57 (1993), Bordeaux, France
- 7) H. Ichikawa, K. Okamura, and T. Seguchi, HT-CMC-2, pp. 65-72 (1995), Santa Barbara, USA
- 8) 瀬口忠男, 岡村清人, 原子力工業, 38, No. 8 pp. 64-65 (1992)
- 9) M. Sugimoto, T. Shimoo, K. Okamura, and T. Seguchi, J. Am. Ceram. Soc., 78, pp. 1013-1017 (1995)
- 10) M. Sugimoto, T. Shimoo, K. Okamura, and T. Seguchi, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, pp. 1849-1852 (1995)
- 11) 渡辺清, 瀬口忠男, 岡村清人, 化学と工業, 49, No. 9 pp. 1256-1258 (1996)
- 12) T. Seguchi, M. Sugimoto, and K. Okamura, Prog. Advanc. Mater. Mechanics, pp. 211-225 (1996), Beijing, China