炭化物系セラミックス繊維

Carbide Base Ceramic Fibers

成 澤 雅 紀

1. 無機繊維強化材の歴史的背景

ガラス繊維を強化材に用いたガラス繊維強化複合材料 (GFRP: Glass Fiber Reinforced Plastic Composites) や炭素繊維を強化材に用いた炭素繊維強化複合材料 (Carbon Fiber Reinforced Plastic Composites) は、現代産業を支える重要な素材として、各分野で広く利用されている。

ガラス繊維の開発は 1920 年代まで遡ることが可能である。一方炭素繊維は 1950 年代にアメリカ航空宇宙産業における熱遮蔽用複合材料の強化材としての開発が進められたが、当時はレーヨン等の不溶不融の繊維が前駆体として用いられており、強度、弾性率はさほど高いものではなかった。

1960 年代、ポリアクリロニトリル (PAN) やピッチなどの熱可塑性を有する原料からの炭素繊維の製造が日本において相次いで報告された^{1,2)}。これは元来、熱によって溶融するはずの紡糸繊維をその形状を保ったまま、焼き上げるための不融化過程 (curing) の発見に依るところが大きい。これらの前駆体繊維の不融化は、通常繊維の融着が起こる条件より低い温度で、酸素との緩やかな反応を進めることによって行われる。溶融紡糸過程の制御と不融化、焼成過程における引張り応力の印荷、などを組み合わせることにより、分子内の多環構造の配向制御が可能であり、極めて高強度、もしくは高弾性の繊維が調製できると言う利点をもたらされた。これらの力学特性の向上は、スポーツなどの民生品分野において炭素繊維の新たな用途をもたらすこととなった。

しかしながら元来の極限的な環境での強化材としての利用を考えた場合、炭素繊維の耐酸化性には本質的な限界があることも明らかである。炭化ケイ素 (SiC) は sp^3 結合によって構成される共有結合結晶であり、ダイヤモンドに次ぐ硬度を持つ物質として知られている。原理的には窒化ケイ素を超える耐熱性や力学特性が期待されるが、セラミッ

クス焼結体として考えた場合には、焼結性および焼結体の組織制御に難しさが伴うため、現在のところ常温付近における構造部材としての総合的な特性は窒化ケイ素には若干及ばないものと位置づけられている³⁾。

共有結合に由来する結合の強さ、本質的な耐熱性の高さに加えて、炭化ケイ素は、酸化雰囲気下において、表面にアモルファスシリカによって構成される薄い耐酸化皮膜を形成する特徴が有り、高温領域での耐酸化性にも極めて優れている (図 1)。このような炭化ケイ素を繊維強化材として利用するために、1950 年代にはタングステンを芯材として表面に SiC を化学気相法で沈積させるプロセスについ

図 1 ハイニカロン繊維表面に形成されるシリカ薄膜 (1300℃、空気中、60h 保持)【佐野公昭 修士論文 大阪府立大学 (2001 年)】。

図 2 各種繊維の可撓性と直径の関係 (なお、SiC は焼結体の弾性率を基準とした値)。

MASAKI NARISAWA
大阪府立大学工学研究科
理学博士 (東北大学)
〒599-8531 大阪府堺市中央区学園町 1-1
Tel: 072-254-9312
〈専門〉無機高分子・セラミックス繊維・高温化学
〈趣味〉現在は小動物を育成中 (小学生の娘を筆頭に金魚・甲虫類など)

て報告が行われている⁴⁾。しかし、このような方法によって得られる繊維は一般に直径が大きく、強化材として必要な可撓性に欠けるという難点がある(図2)。

1970年代に矢島らは、有機ケイ素高分子の一種であるポリカルボシラン(PCS)から、SiC系連続繊維の合成を行うプロセスを見出した⁵⁻⁷⁾。このPCSはポリジメチルシラン(PDMS: 溶媒不溶)を400℃前後で還流熱処理することによって合成される。還流熱処理によって、Si-Si主鎖に対する側鎖メチル基の挿入が進行し、Si-CH₂-Si骨格が形成されるとともに、Si-H基が生成する。これはKumada転移として知られており⁸⁾、得られたPCSは原料PDMSとは異なり、各種有機溶媒への溶解性、および300℃前後での熔融紡糸性を獲得する。熔融によって成型可能な温度が極めて高いところから、単純な線状の分子構造ではなく、ラダーもしくはケージに近い構造を有すると推定されている(図3)⁹⁾。

図3 ポルカルボシラン(PCS)の分子構造模式図。

紡糸されたPCS繊維自体は一般の有機繊維に比べると非常に低強度ではあるが、十分な細径繊維を得ることが可能であり、低温(150-200℃)での酸素との反応により、架橋、不融化反応を誘起することが出来る(熱酸化不融化)。この場合、導入される酸素はSi-O-Si結合を介して焼成繊維の中に残留するため、焼成繊維はSi-C-Oの組成を有することになる(SiC_{1.34}O_{0.36}(NL200、日本カーボン)、引張り強度: 3.0 GPa、引張り弾性率: 220 GPa)^{10,11)}。化学量論的に純粋なSiCではないが、耐酸化性の点で炭素繊維をはるかに凌駕する一方、強度、可撓性においても優れている。焼成繊維の構造は基本的にSi-C-Oアモルファスであるが、一部にSiC微結晶が分散しており、焼成温度の上昇に伴って、SiC結晶の成長とそれを取り囲むように炭素網面の成長が観察される(図4)。小角X線散乱の詳細な解析によれば一部に異方的な構造も観察されるが、力学的にはほぼ等方的な性質を有する。

2. 前駆体法における技術的發展と先進セラミックス繊維

一般に炭化物系繊維はセラミックス基複合材料(CMC)の強化材として使用されており、複合材料が使用される環境での耐熱性のみならず、マトリックスの熱処理、焼結の観点からも、強化材自身の耐熱性については厳しい要求が課せられる。

上述の熱酸化不融化過程は簡便であり、織物形状へと加

図4 Si-C-O繊維の微細構造のTEM観察結果: (A)熱処理前、(B)1773K一時間熱処理後【中芝幸司 修士論文 大阪府立大学(1998年)】。

工しやすい繊維が得られる利点があるが、繊維の中に存在する酸素により、1773K付近で、下記のような過程にしたがって、繊維の分解、劣化が進行する¹²⁾。

主たる強度の低下には、繊維表面近傍におけるSiC結晶の粗大化が関わっているものと考えられている。この反応を抑制するためには、酸素を必要としない不融化法の開発が考えられる。岡村・瀬口らはγ線、電子線などの放射線を紡糸繊維に照射し、その後、生成したラジカルを不活性雰囲気中に保ったまま、773K付近で加熱して対形成をさせることにより架橋し、無酸素不融化法の開発を行った¹³⁾。

さらに原理的な耐熱性や弾性率、熱伝導率などの観点から見た場合、このような繊維の中の余剰炭素を取り除き、化学量論的に純粋なSiC組成を達成することが望まれる。焼成された繊維の中の炭素量を制御する手段として、放射線照射を行った繊維を水素雰囲気下で焼成する手法が開発された¹⁴⁾。元来、PCSの中のメチル基は焼成の段階において、一部が切断され、メタンとして系外に脱離するが、水素雰囲気下での焼成により、メタンの脱離が促進されているものと考えられる。

これらの方法により合成された繊維は、いずれもSiC繊維(SiC_{1.39}O_{0.01}(Hi-Nicalon、日本カーボン)、引張り強度: 2.8GPa、引張り弾性率: 270GPa)、SiC繊維(SiC_{1.05}(Hi-Nicalon-S、日本カーボン)引張り強度: 2.6 GPa、引張り弾性率: 420 GPa)として製造、市販されている^{10,11)}。

PCSの中にアルコキシドを複合化することにより、もとのPCSの分子構造や組成を修飾する試みは、矢島らの発見の直後から盛んに行われてきた。Tiアルコキシドの導入によって得られるポリチタノカルボシランからのSi-Ti-C-O繊維の合成が最も早い例であり、導入されたTiはアモルファス部分の安定性を高め、高温領域におけるSiC結晶子の粗大化を妨げるとされている(SiT_{0.02}C_{1.37}O_{0.32}(Tyranno Lox M、宇部興産)、引張り強度: 3.3GPa、引張り弾性率: 187GPa)^{11,15)}。同じくジルコニウムの導入によ

て合成されたポリジルコノカルボシランからは Si-Zr-C-O 繊維 ($\text{SiZr}_{<0.01}\text{C}_{1.44}\text{O}_{0.24}$ (Tyranno ZMI、宇部興産)、引張り強度：3.4GPa、引張り弾性率：200GPa) が得られ、これは Si-Ti-C-O 繊維以上の熱安定性を有する^{11,16)}。

一方同じくアルコキシドの導入であっても、全く異なる耐熱性付与の方法論がその後開発されている。少量の Al を PCS の中に導入、紡糸、高温焼成することにより、SiC-(Al) 繊維の合成が行われた。これはアモルファス部分の耐熱性を高めるのではなく、繊維内の酸素が高温で CO などの形で脱離し、SiC の結晶化が進行するプロセスを積極的に利用し、導入された少量の Al が結晶子間の焼結助剤として働く機構を利用して合成された繊維である。この方法によって合成された繊維も、現在、製造、市販されており、不活性雰囲気下 2000°C においても、強度を保つことが報告されている ($\text{SiCO}_{<0.01}\text{Al}_{<0.01}$ (Tyranno SA、宇部興産)、引張り強度：2.8GPa、引張り弾性率：380GPa)^{11,17)}。

同様に導入された軽元素が高温熱分解の後に繊維形態の維持、結晶子間の焼結に有効に働く例としては、少量のホウ素およびチタンを導入し、高温焼成後に結晶質の繊維を得る試みが、アメリカで報告されている。本研究の結果によりなる繊維が、現在市販されている ($\text{SiTi}_{0.02}\text{B}_{0.08}\text{O}_{0.02}$ (Sylramic, COI Ceramics Inc.)、引張り強度：2.8GPa、引張り弾性率：400GPa)^{10,19)}。

ポリカルボシランの成功以来、多くの種類の有機ケイ素高分子に関してセラミックス前駆体としての研究、応用が進められてきた。複数の元素を主鎖に含み、焼成の後に極めて高い耐熱性を示すもの、焼成の後に化学量論的 SiC を与え、複合材料のマトリックス原料として望ましい性質を有するもの、気相を介して合成され、不純物元素濃度を低水準に抑制できるものなど、様々な前駆体が開発されているが、単独での繊維前駆体として有望な例はごく少ない。これはケイ素を主鎖に含むポリマーのガラス転移点が一般に低く、紡糸によって繊維形状として得ることが難しいこと、また通常の雰囲気下で紡糸した場合、空気や水分との接触によって劣化しやすいこと、などに由来する。

窒化ケイ素系繊維の合成に関しては炭窒化ケイ素組成も含めて多くの研究例が報告されているが、市販繊維の段階に至ったものは無い。その中で興味深い例としては、ポリマー段階で炭素を全く含まないペルヒドロポリシラザンの例が挙げられる²⁰⁾。窒化ケイ素繊維の合成においては、残留する炭素分を除くためにアンモニアガス中での焼成が行われることが多いが、ペルヒドロポリシラザンでは、通常のアルゴン雰囲気での焼成で、化学量論的に純粋に近い白色の繊維を得ることが出来る¹⁹⁾。現在、繊維としては市販されていないが、原料であるペルヒドロポリシラザン自体は、コートしたあとの不融化、無機化の過程において体積収縮を示さない(雰囲気水分の取り込みによる無機化)ことから、耐食、防汚性シリカコートの原料ポリマーとして市販されている。

一方、Si-B-C-N の 4 元素を含む複雑な組成の繊維の開発

が、マックス・プランク研究所より報告されている (SiBN_3C (Siboramic、マックスプランク研究所)、引張り強度：4.0GPa、引張り弾性率：290GPa)²⁰⁾。アミノ基を含むモノマーと各種塩化物の縮合反応によって得られたネットワーク状ポリマーを溶融紡糸し、塩化物との気相反応によって、不融化を行っている。焼成繊維の特性は特に溶融シリコンや酸化物に対する耐性が研究されており、Hi-Nicalon や Tyranno SA に匹敵する高温力学特性が報告されている。ポリカルボシランベースとは全く異なる由来を持つ繊維として注目される。

これらの繊維は構造としてはアモルファス-結晶質。特性としては可撓性-高弾性率、高耐熱性-超耐熱性の中で分類することが出来る。一つの典型としていくつかの繊維で高温での引張りクリープ試験を行った例を示す。ただし、現在の市販繊維と特性が完全には同一ではないことをあらかじめ断っておく(図 5)。高温での耐クリープ性については、曲げひずみの残留を利用して評価する方法もある。

図 5 各種 SiC 系繊維の高温伸び速度(時間微分)の温度依存性【佐野公昭 修士論文 大阪府立大学(2001 年)】。

3. 複合材料としての応用と複合化に伴う基礎的技術要素

これまで述べた炭化物系繊維は、強化材としての使用が期待される素材であり、特にガラス・セラミックスなど、化学的に安定かつ脆性の高い材料に対する複合化が検討されてきた。1980 年代においては、リチウムアルミノシリケート ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) 系などの高耐熱ガラスをマトリックスとした場合における繊維強化が検討されており、この場合は酸素を含む Si-C-O 系繊維が主たる研究対象であった²¹⁾。

ただしその後、要求水準が上昇し、1500°C を超える領域での、発電用タービンエンジン、ロケットエンジン部材、原子炉用部材、などにおける利用が現在は主に注目されている。マトリックスとしても、炭化ケイ素もしくは炭素が利用素材であり、特に炭化ケイ素マトリックスを炭化ケイ素系繊維で強化した複合材料 (SiC/SiC Composites) はその耐熱性、力学特性について、広範な評価研究が行われている²²⁾。ただし、名称としては同じ SiC/SiC 複合材であって

も、用途によって要求される性質がそれぞれ異なることには留意する必要がある。発電用タービンを対象とした場合には、高温水蒸気を始めとするガス雰囲気に対する耐腐食性が要求される一方、航空宇宙分野では軽量化が追及される。また原子炉用部材ではガスの非透過性や耐放射線・耐粒子線性が不可欠である。

強化繊維として考えた場合、アモルファス性の高い繊維は織物形状に加工しやすく、破断伸びも大きい一方、高温領域では結晶化が進行するために耐熱性には若干欠けることになる。結晶化を充分進めた強化繊維では耐熱性に優れる一方、可撓性や伸びひずみへの対応においては、限界を意識せざるを得ない。前述の Siboramic (SiBN_3C) 繊維は耐熱性や要求される力学特性を満たす可能性があるが、必要とされる各種の繊維特性に関して、今のところ十分な情報は周知されていない。いずれにしろ、用途に従っての選択を行う必要がある。

一方、繊維をマトリックスと組み合わせて、良好な力学特性を発現させるためには、繊維とマトリックス間の界面層の制御が重要な意味を持つ²³⁾。マトリックス自体が脆性であるため、CFRP や GFRP の場合とは異なり、界面を強固に接合した場合、クラックの進展が強化繊維自体を切断してしまう事態を招く。このことにより、Ceramic Matrix Composites (CMC) の製造においては、繊維-マトリックス間に若干すべりが生じるように、炭素、もしくは窒化ホウ素による界面層を繊維表面に形成する操作が必要となる。ただし、あまりにすべりが著しい場合には、繊維がマトリックスの応力を担わず、強化材としての用を成さない。基本的には界面においてクラックの進展を分岐したり、方向をそらしたり、あるいは繊維がクラック先端をブリッジすることにより、複合材料全体の破壊エネルギーを最大化することが望まれる(図6)。炭素層の方が界面としては制御しやすいが、酸化雰囲気にて界面が晒されると燃焼によって消失してしまう。BN コートは耐酸化性において優るが、高

図6 セラミックス複合材料強化繊維付近におけるクラック進展挙動模式図。

コストである。

マトリックスである SiC の含浸法としても、化学気相沈積法、ポリマー(含スラリー)含浸熱分解法、熔融シリコン含浸法などの選択肢があり、耐熱性・充填率・含浸能率・コストなど観点からは、それぞれ一長一短がある。

4. おわりに

現在、炭化物系繊維の研究としては、本総説で述べたように、主として多種軽元素の化学的・物理的複合化を介しての、セラミックス基複合材料に対する要求耐熱限界の突破というテーマが志向されている。しかしながら、化学的に複雑かつ多段階のプロセスはコストの上昇、用途の狭隘化という事象をもたらしがちであり、一方ではゾル-ゲル法の活用、ポリマーブレンドによる組成や成形性の制御、フィラー複合化、などの簡便なプロセスを通じて、Si-C 結合の特性を活かした形での低コストな工業材料への応用展開も、図られている。近年は前駆体法の特徴を活かした機能材料への展開(例：光酸化触媒繊維・マイクロチューブ)も報告されている^{24), 25)}。一般の有機繊維や炭化物系繊維と比して、まだまだ特殊な素材ではあるが、将来は身近な工業製品分野に関しても用途が広がることを期待したい。

参考文献

- 1) 進藤昭男、大工試報告、No 317(1961)。
- 2) S. Otani, K. Yamada, T. Koitabash, and A. Yokoyama, *Carbon*, **4**, 425(1966)。
- 3) 日本学術振興会高温セラミック材料第 124 委員会編, “SiC 系セラミック新材料 最近の展開” 内田老鶴園(2001 年)。
- 4) F. Galasso, M. Basche and D. Kuell, *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 33(1966)。
- 5) S. Yajima, J. Hayash, and M. Omori, *Chem. Lett.*, 931(1975)。
- 6) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori and K. Okamura, *Nature*, **261**, 683(1976)。
- 7) S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi and M. Omori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 324(1976)。
- 8) K. Shiina and K. Kumada, *J. Org. Chem.*, **23**, 139(1958)。
- 9) Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **21**, 321(1986)。
- 10) H. Ichikawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 255(2006)。
- 11) K. Okamura, T. Shimoo, K. Suzuya and K. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 445(2006)。
- 12) T. Mah, N. L. Hecht, D. E. McCullum, J. R. Hoenigman, H. M. Kim, A. P. Katz, and H. A. Lipsitt, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1191(1984)。
- 13) K. Okamura and T. Seguchi, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2**, 171(1992)。
- 14) M. Takeda, J. I. Sakamoto, Y. Imai and H. Ichikawa, *Composites Sci. and Technol.*, **59**, 813(1999)。

- 15) S. Yajima, T. Imai, T. Yamamura, K. Okamura and Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1349(1981).
- 16) T. Ishikawa, Y. Koutoku, and K. Kumagawa *J. Mater. Sci.*, **33**, 161(1998).
- 17) T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura, T. Nagasawa, *Nature*, **391**, 773(1998).
- 18) J. Lipowitz, A. Rabe, A. Zangvil and Y. Xu, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **18**, 147(1997).
- 19) O. Funamaya, M. Arai, Y. Tashiro, H. Aoki, T. Suzuki, K. Tamura, H. Kaya, H. Nishi and T. Isoda, *J. Ceram. Soc. Japan*, **98**, 104(1990).
- 20) P. Baldus, M. Jansen and D. Sporn, *Science*, **285**, 699 (1999).
- 21) K. M. Prewo, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3590(1986).
- 22) R. Naslain, *Composite Sci. Tech.*, **64**, 155(2004).
- 23) E. Martin, P. W. M. Peters, D. Leguillon, J. M. Quenisset, *Mater. Sci. Eng.*, **A 250**, 291(1998).
- 24) T. Ishikawa, H. Yamaoka, Y. Harada, T. Fujii, T. Nagasawa, *Nature*, **416**, 64(2002).
- 25) M. Sugimoto, A. Idesaki, S. Tanaka and K. Okamura, *Advanced Ceramic and Composites (Key Engineering Materials)*, **247**, 133(2003).