高分子が生み出す高機能セラミックス繊維

石川 敏 弘

1. はじめに

東北大学の矢島研究室で、ポリカルボシランという有機ケイ素ポリマーを前駆体として炭化ケイ素系セラミックス繊維が合成されたのは今から27年前のことである。これは、有機ケイ素ポリマーの段階で繊維形状に成形し、加熱処理によりポリマーの骨格成分だけを残して得られた世界ではじめての高強度セラミックス長繊維であった。この技術では、高分子材料がもつ成形加工性の良さを活用した点が重要なポイントで、これにより従来の無機的手法だけでは決して得られない形状と優れた特性を有する材料が生み出されたのである。その後も、数多くの炭化ケイ素系連続長繊維の開発研究が実施され^{1), 2)}、国内では宇部興産(株)の非晶質チラノ繊維(Si-Ti-C-O繊維)、結晶質チラノ繊維(SA繊維)や日本カーボン(株)のニカロン(SiCO繊維)、ハイニカロン(SiC繊維)、そして海外では米国ダウコーニング社のシルラミックといった優れた耐熱性繊維が生み出された^{3)~8)}。これらの繊維はいずれも高強度と高耐熱性を有しており、各種複合材料用強化繊維としての用途開発が積極的に進められている。

そして筆者らは最近、高分子材料の劣化現象のひとつとしてとらえられていたブリードアウト現象(低分子量物が材料表面に押し出される自然現象)を有機ケイ素ポリマーに適用して、優れた機能性セラミックスを合成する新しいプロセスの開発に成功した。つまり、熱処理により機能性無機材料に変換される低分子量物を含む有機ケイ素ポリマーを成形後、熱処理過程に上記ブリードアウトを効果的に進行させ、そのままの状態での高温焼成することにより、

低分子量添加物由来の無機質層が表面に形成された機能性セラミックスが容易に得られることを見いだした⁹⁾。この方法により形成された表面機能層は、従来のコーティング層とは違って、表面に向かって連続的な傾斜組成を有していることから、熱サイクルや摩擦に際してもはがれにくく非常に強固である。この方法を具現化した新しいタイプの高強度光触媒繊維(チタニア/シリカ繊維)を開発し¹⁰⁾、環境汚染物質の浄化に乗り出そうとしている。

これらは、いずれも有機ケイ素ポリマーを出発原料として得られた高機能性セラミックス材料である。本稿では、高分子材料を前駆物質として合成されたいくつかの炭化ケイ素系繊維とその誘導体¹¹⁾、ならびに上記光触媒繊維を例にとり、高分子が生み出す高機能セラミックス材料について紹介する。

2. 炭化ケイ素繊維

2.1 非晶質炭化ケイ素繊維

図1に、ポリカルボシランとよばれる有機ケイ素ポリマーを前駆体として得られる炭化ケイ素繊維の合成プロセスを示す。この項では、非晶質炭化ケイ素繊維(Si-M-C-O繊維(M=TiまたはZr))について説明する。ポリジメチルシラン(PS)を原料とし、ポリボロジフェニルシロキサン(PBDS)を適量添加して加熱反応(350~400℃)して

図1 前駆体法による炭化ケイ素繊維の構造プロセス

ISHIKAWA, Toshihiro 宇部興産(株)宇部研究所機能材第一研究部(755-8633 宇部市大字小串1978-5)・部長、工学博士。1979年 大阪市立大学大学院工学研究科修士課程修了。専門はケイ素化学、無機材料工学〈趣味〉音楽鑑賞、旅行

Functional Ceramic Fibers Produced from Organosilicon Polymers

得られたポリカルボシラン(PCB)に、チタン(IV)アルコキシドまたはジルコニウム(IV)アルコキシド(図中では $M(OR)_n$ と記載)を加えてさらに加熱反応して合成したポリチタノカルボシラン(PTC)またはポリジルコノカルボシラン(PZT)を溶融紡糸、不融化、焼成して製造される。ところで、PSからPCBへの変換反応においては、PSの主鎖骨格であるSi-Si結合の解離、それにより生成したラジカル転位反応によるSi-CH₂-Si結合(カルボシラン骨格)およびSi-H結合の生成、ならびにSi-H結合間の脱水素縮合反応が逐次または併発的に進行する。その中で、一種のルイス酸であるPBDSは、 $\equiv Si^{\delta+}-H^{\delta-}$ 結合間の脱水素縮合反応によるSi-Si結合の生成を伴った高分子量化を促進する働きを有している。次のPCBとチタン(IV)アルコキシドの反応では、PCB中のSi-H結合とチタン(IV)アルコキシドのアルキル基との間の脱アルカン架橋反応が進行してポリマー中にチタンが導入される。このチタンは、無機化過程におけるSi-C結合の相対的な結合力を増大させて緻密化を促進し、さらに1,300℃を超える高温下で進行するSi-Ti-C-O繊維の分解においても、TiCの核生成を効果的に起こすことにより β -SiC結晶の異常粒成長を抑制して、急激な強度低下を防ぐのに重要な働きをしていることが明らかとなっている。このチタンをジルコニウムに代えて得られるSi-Zr-C-O繊維はSi-Ti-C-O繊維に比べて使用限界温度が200℃程度高く(約1,500℃)、耐熱性に優れていることがわかっている。前述のように、この種の繊維の分解は、繊維中に含まれている酸素(ケイ素あるいはチタンまたはジルコニウムと結合)と原料ポリマー由来の余剰炭素の反応により進行することから、繊維の耐熱限界温度はこの反応が顕著に進行し始める温度により規定される。ジルコニウムはチタンに比べて酸素との結合力が強く、また結合量も多い(チタンとジルコニウムの配位数は、それぞれ6と8)。さらにジルコニウムは、より高温まで酸素を捕獲して放さない性質を有している。このことは各反応の自由エネルギー計算の結果からも理解できる。

このように、酸素の結合状態の違いから、Si-Zr-C-O繊維では繊維中に酸素と余剰炭素が存在していても分解反応が進行しにくく、優れた耐熱性が発現したと考えている。

2.2 結晶質炭化ケイ素繊維(SA繊維)

SA繊維は、Si-M-C-O繊維に多く含まれていた酸素や余剰炭素を限りなく排除し、さらに繊維を構成する β -SiC結晶も焼結構造からなることから、きわめて高い耐熱性を示す。

この繊維は、非晶質のSi-Al-C-O繊維(前述のSi-M-C-O繊維のTi, Zrの代わりにAlを用いたもの)をアルゴンガス中2,000℃まで加熱処理して得られる。Si-Al-C-O

図2 (A) SA繊維の表面; (B) SA繊維の断面; (C) 適正Al量(0.6 wt%)で合成されたSA繊維の拡大断面; (D) 適正量を超えてAlが添加されて得られた結晶質繊維の拡大断面

繊維も前述のSi-Ti(or Zr)-C-O繊維の場合と同様に、原料のポリカルボシランの組成に起因する余剰炭素と、酸素を含有しているので、この熱処理過程でまずCOガスの脱離を伴った繊維の分解が進行する。この分解反応により、ケイ素と炭素がSiC結晶の化学量論的組成に近づき、ついでSiC結晶粒子どうしの焼結が繊維内部で進行していく。前駆体合成時に導入されたアルミニウムは、分解後の繊維を構成するSiC結晶の焼結助剤として重要な働きをしている。ところで、上記焼結過程では、繊維中に含まれるアルミニウムが、SiC結晶に対する固溶限界濃度以下(1 wt%以下)になるように前駆物質の合成段階から厳密に制御しなければならない。これがSA繊維の高強度ならびに優れた高温特性を発現させるうえできわめて重要なことである。

図2からわかるように、SA繊維(Al含有量 ≤ 1 wt%)は滑らかな表面(図2A)と緻密な内部構造(図2B)を示している。この場合、SA繊維を構成するSiC結晶粒は強固に結合しており、粒内破壊挙動を示す(図2C)。一方、アルミニウム含有量が1 wt%を超えて多い場合は、粒界破壊挙動を示した(図2D)。この現象は、前述のSiC結晶に対するアルミニウムの固溶限界濃度(約1 wt%)と密接に関連していると考えている。ところで、アルミニウム含有量が1 wt%以下のSA繊維を構成するSiC結晶の粒界領域のTEM像観察を行ったところ明確な粒界第2相の存在は認められなかった。その後、XRD(X-ray diffraction)分析によりアルミニウムの分布状態(Al/Si, 原子比)を詳しく調べたところ、SiC結晶の内部、粒界、および3重点で、それぞれ0.002~0.004, 0.01~0.04, および0.03~0.05と、粒界ならびに3重点に比較的多く存在しているが、その量はケイ素原子100個に対して1~5個程度であることが明らかとなった。

SA繊維は、高強度ならびに高弾性率を示すが、繊維径を細くすることにより、その優れた力学特性が得られやす

図3 炭化ケイ素繊維の耐熱性比較
(アルゴン中、各温度で1時間処理後の室温強度)

図4 単繊維法による大気中の引張りクリープ試験結果

いことが明らかになった。前述のようにSA繊維は、Si-Al-C-O繊維が1,500℃を超えた高温でCOガスの脱離を伴って分解した後、繊維内部でSiC結晶の焼結が進行して生成する。この焼結に先立って起こる分解は、繊維内部でCOガスの拡散を伴って進行することから、繊維径が細いほど有利でより短時間で終了することが理解できる。したがって、繊維径が細いほど効果的な核生成ならびにより低温域からの焼結開始が期待でき、上述のように高強度繊維が得られやすいと考えている。しかし、現時点では、分解工程の昇温速度などを厳密に制御することにより、繊維径が太い場合でも高強度が得られるようになっている。現在、8μmと10μmの2種類の高強度SA繊維が宇部興産(株)において製造・販売されている。

図3には、SA繊維をアルゴンガス中、2,000℃までの各温度で1時間加熱処理した後の室温強度を、代表的な市販のSiC繊維と比較して示している。これより、SA繊維は、2,000℃で処理した後もほぼ初期の強度を保持していることがわかる。これに対して、SiC繊維は、1,550℃および1,800℃の処理で、それぞれ初期強度の65%および40%まで強度低下していることがわかる。また、SA繊維は優れた耐酸化性も併せもっており、1,000℃の空气中で2,000時間処理した後も初期の強度を保っていた。

図4は、SA繊維を1,300℃の大気中で、1GPaの応力のもとで引張りクリープ試験した結果を、他の代表的なSiC繊維と比較して示している。これからわかるように、SA繊維はきわめてひずみ速度が小さく、また破断までに

図5 SA繊維の8枚しゅうす織物

要した時間もSiC繊維の約2倍程度と優れた耐クリープ性も有している。

SA繊維は、弾性率が300GPaと大きな剛性を有しているにもかかわらず、直径が7~8μmと非常に細いことからしなやかで、8枚しゅうす織物などへの加工性も比較的良好である(図5)。さらにSA繊維は、これまで知られている非晶質のSiC系繊維の約20~30倍ものきわめて大きな熱伝導度(64W/mk)を有しており、これらの特性を活かした高熱伝導性セラミックス複合材料の開発研究が積極的に進められている。

3. 炭化ケイ素繊維誘導体(繊維結合型セラミックス)

ポリアルミノカルボシランを前駆物質として合成されるSA繊維の中間原料であるSi-Al-C-O繊維からなるシート状物あるいは8枚しゅうす織物を積層した後、1,900℃、500気圧でホットプレスすることにより、ユニークな繊維結合型セラミックスが得られる。このホットプレスの過程では、SA繊維の場合と同様にCOガスの脱離を伴ったSi-Al-C-O繊維の分解と同繊維の形状変化を伴った焼結現象が段階的に進行し、六角柱状の結晶質SiC繊維どうしが結合したユニークな構造ができあがる。またこの間に、繊維中の余剰炭素が繊維表面に粒界拡散により析出して境界炭素層も形成される。このようにして得られる繊維結合型セラミックスは、図6Aからわかるように、薄い境界炭素層を有する六角柱状繊維の完全な最密充填構造からなっている。また、繊維材の内部はβ-SiC結晶の焼結構造からなり、それぞれの結晶粒界ならびに粒界3重点に明確な第2相の存在は認められない(図6B)。

上記境界炭素層の存在により、繊維結合型セラミックス、ファイバラスな破壊形態を示し、図7に示すように多くの繊維の引き抜け現象が観察された。

このように、繊維結合型セラミックスは特異な破壊形態

図6 (A) 繊維結合型セラミックスの断面 SEM 写真; (B) 繊維結合型セラミックスを構成する繊維材の結晶構造 (SiC 結晶の粒界・三重点近傍の TEM 像)

図7 繊維結合型セラミックスの破断面 SEM 写真

を示し、さらに室温強度を 1,700°C まで保持できる耐熱性も有している。

4. 光触媒機能を有するセラミックス繊維¹⁰⁾

筆者らは、セラミックスの前駆物質として機能する有機ケイ素ポリマー中に、熱処理により機能性セラミックスに変換される低分子量化合物を加えておき、形状を付与した後、100°C 程度の選ばれた雰囲気中で熱処理を行い、上記低分子量化合物を表面に移動・析出させ、そのままの状態焼成することにより、表面機能層を有するセラミックスを合成する新しいプロセスを開発した (図8)。このポリマー中に含まれる低分子量化合物が表面に移動・析出する現象はブリードアウトとよばれ、高分子材料の劣化現象のひとつとして知られている^{12), 13)}。この現象を傾斜機能層創出の目的に利用し、従来のコーティングなどの手法では得られない強固な表面機能層を実現した。このプロセスは、基本的に前駆物質の段階で、目的の機能層に変換される低分子量化合物と高分子材料が含有されている系には広く活用でき、表面層にある特定の機能を付与したセラミックス材料 (形状は、フィルム、微粉末、繊維、および複雑形状物) を低コストで合成することを可能にする。

この概念を具現化したもののひとつとして、光照射により環境汚染物質を酸化分解する能力を発現する機能層を表面に有する光触媒繊維 (チタニア/シリカ繊維) の開発に成功した。その合成プロセスを図9に模式的に示す。前駆物質として用いたポリカルボシランは、大気中で焼成することによりシリカに変換され 2.5 GPa にも及ぶ高強度発現に寄与し、また合成過程にブリードアウトにより表面に移動・析出したテトラブトキシチタンは最終的にチタニア

図8 SA-チタノヘックスからなる各種形状物

図9 表面機能層を有するセラミックスの新規合成プロセス

図10 光触媒繊維の表面 SEM 写真、繊維表面近傍の断面 TEM 像、ならびに表面機能層の拡大 TEM 像

となり光触媒機能を発揮する。このプロセスでは、テトラブトキシチタンの表面への拡散過程と無機化過程が競争的に進行することからチタニア結晶の粒成長が抑制されナノサイズの微結晶が効果的に焼結した構造が実現できた。さらに、このプロセスによれば、チタニアの結晶化初期段階に生成する低温型結晶 (アナターゼ: 四面体構造で優れた光触媒機能を発現するが 700°C 以上で高温型結晶であるルチル〈八面体構造〉に転位) が、周囲に存在するシリカと同じ結晶構造をしていることから安定化され、1,200°C という高温で焼成しているにもかかわらずアナターゼの結晶構造を保持していた。

図10には、上記プロセスにより合成された光触媒繊維

図 11 光触媒繊維を用いた環境汚染物質酸化分解装置

(チタニア/シリカ繊維) 1 本の外観と表面の拡大 SEM 写真, ならびに繊維表面近傍の断面 TEM 像と表面機能層 (チタニア層) の拡大 TEM 像を示す。1 本 1 本の繊維表面には均一に微細なアナターゼ型のチタニア結晶が約 100 nm の厚さの焼結層として存在しており, それぞれのチタニア微結晶のサイズは約 8 nm 程度であることがわかる。この結晶サイズは, 筆者らの繊維が優れた光触媒活性を発現することと密接に関連している。

上記光触媒繊維のフェルト形状物を用いて図 11 に示すモジュールを作製し, 各種環境汚染物質の分解実験を進めている。これまでの検討の結果, シックハウス症候群の原因となるホルムアルデヒドやタバコの煙に含まれるアセトアルデヒドはもちろんのこと, 難分解性物質といわれる猛毒のダイオキシン (青酸カリの 2 万倍の毒性) や温室効果のきわめて高いフロンなどを無害の状態に効果的に分解することが確認されている。また, 浴槽中に存在することで問題視されているレジオネラ菌や大腸菌に対しては, 死滅活性を示すとともに菌の細胞や毒素を完全に二酸化炭素にまで分解し水の濁り防止にも優れた効果を発揮することがわかっている。

5. おわりに

本稿では, 有機ケイ素ポリマーを前駆物質とする高機能性セラミックスについていくつかの例を用いて述べた。有機高分子材料のもつ性質を最大限に活用することにより, 従来の無機的手法だけでは決して得られなかつた微細構造と優れた機能を発現するセラミックス材料が得られたことを理解していただきたい。これからも, 異なった分野の技術の融合により, さらに多くの新しい技術開発が加速されることを期待している。

文 献

- 1) S. Yajima: "Handbook of Composites, Vol. 1, Strong Fibers," W. Watt and B. W. Perov, Ed., North-Holland, 1985, p. 201
- 2) K. Okamura, *SEN'I GAKKAISHI*, **56**(2), 52 (2000)
- 3) M. Takeda, J. Sakamoto, A. Saeki, H. Ichikawa: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **17**, 35 (1996)
- 4) A. Urano, J. Sakamoto, M. Takeda, Y. Imai: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **19**(3), 55 (1998)
- 5) K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya, T. Yamamura: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **18**, 113 (1997)
- 6) Y. Xu, A. Zangvil, J. Lipowitz, J. A. Rabe, and G. A. Zank, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 3034 (1993)
- 7) T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura, T. Nagasawa: *Nature*, **391**, 773 (1998)
- 8) K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya, T. Yamamura: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **19**(3)A, 65 (1998)
- 9) G. N. Morsher: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **18**, 737 (1997)
- 10) T. Ishikawa, H. Yamaoka, Y. Harada, T. Fujii, T. Nagasawa: *Nature*, **416**, 64 (2002)
- 11) T. Ishikawa, S. Kajii, K. Matsunaga, T. Hogami, Y. Kohtoku, T. Nagasawa: *Science*, **282**, 1295 (1998)
- 12) S. L. Kerk, S. C. Tay, S. J. Hu: *J. Electron. Mater.*, **18** (Part 1), 117 (1989)
- 13) A. Perovic: *J. Mater. Sci.*, **20**, 1370 (1985)

◆ 新製品紹介欄への掲載を募集いたします ◆

新製品紹介欄に掲載ご希望の方は下記にお問い合わせ下さい。
連絡先 高分子学会 編集 ☎03-5540-3772

サイズ (A4 判)	横×縦 (cm)	広告料 (円)
1/3	18× 8	50,000
1/2	18×12	60,000