

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05115

研究課題名（和文）非酸化物系セラミック多孔体作製時における結晶粒成長と細孔形成過程の関連性解明

研究課題名（英文）Investigation of the relation between the formation of pores and the crystal growth during sintering of the non-oxide-based porous ceramics

研究代表者

北 憲一郎（Kita, Ken'ichiro）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：20586581

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000 円

研究成果の概要（和文）：炭化ケイ素繊維の原料ポリマーであるポリカルボシランに対して各種ポリシロキサン類を混合して熔融粘度曲線を得た結果、熱分解性ポリシロキサン混合時は混合量に応じて熔融可能温度が低下した一方、熱硬化性ポリシロキサンでは同温度が上昇した。熱分解性ポリシロキサン含有ポリカルボシランを紡糸し、十分な酸化不融化処理後に1300～1500℃で焼成した繊維断面をTEM/EDSおよび電子線回折にて分析した結果、いずれの繊維内でも結晶粒成長は確認されなかった一方、繊維内内のメソ孔周辺に酸素元素が多く存在したことから、繊維内の多孔質形成に炭化ケイ素の結晶生成は無関係であり、酸素拡散部分の熱分解にて形成すると推察された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸素を大量含有した有機ケイ素系ポリマーの焼成により炭化ケイ素(SiC)系多孔体が作製可能である。その細孔形成の原理は不明だが、従来の研究により「ポリマー内の不均質な酸素含有と熱分解によるSiC結晶粒の不均質成長により多孔体形成」という仮説が浮上した。もしも正しければ、ポリマー内の酸素含有量調整により、従来は内部欠陥とされた結晶粒成長の生成挙動が材料作製の重要なパラメータへと変化し、従来技術では作製困難な材料作製技術が開発出来る。

また、本研究は、ポリマーとセラミックの双方を化学/材料科学的に横断し、分子構造設計から繊維構造設計まで定量的に結びつける一連研究の端緒であり、学術的価値も極めて高い。

研究成果の概要（英文）：Melt viscosity curves were obtained by mixing various polysiloxanes with polycarbosilane, the raw polymer of silicon carbide fiber. When pyrolytic polysiloxane was mixed to polycarbosilane, the meltable temperature decreased with the amount of the mixture, while the same temperature increased for polycarbosilane with thermosetting polysiloxane. The fiber cross-sections of polycarbosilane with pyrolytic polysiloxane, which were spun and calcined at 1300-1500℃ after sufficient thermal oxidative curing, were analyzed by TEM/EDS and electron diffraction. This suggests that the formation of silicon carbide crystals is not related to the formation of porous fibers, however, is formed by pyrolysis of the oxygen diffusion part of the fibers.

研究分野：材料工学

キーワード：セラミックス 繊維 炭化ケイ素 ポリマーアロイ 熔融紡糸 結晶

1. 研究開始当初の背景

ポリカルボシラン(PCS)は炭化ケイ素(SiC)系繊維の原料ポリマーである。PCSを溶融紡糸、不融化処理、焼成することにより高耐熱性と高強度を両立した炭化ケイ素系繊維が作製される。このとき、製造過程において酸素が混入した場合、高温暴露時に繊維内部より一酸化炭素が生成され、SiC結晶の不均質成長を引き起こすことにより繊維が劣化することが知られている。

一方、申請者は同ポリマーに対し、ポリシロキサン等の大量の酸素を有するポリマーを混合させて焼成した場合、サブマイクロメートルサイズの孔径を有する多孔質な繊維や薄膜を作製可能であることを報告した(図1)。これは、「繊維表面に生成する結晶粒の不均質成長は、繊維表面に存在する酸素含有量の不均質性によるものではないか」との仮説に基づいて試行した研究結果である。これまでに繊維内部に酸素を存在させた上で高温暴露し、繊維の劣化挙動を観測した研究も存在するものの、PCS内の酸素含有量が極めて小さい条件下における結晶粒成長の研究内容に限定されている。これは、「繊維内酸素排除による高耐熱性・高引張強度の追求」というSiC繊維研究の歴史的な経緯に因る。その為、繊維内の結晶粒成長に関する研究は、繊維全体を密に結晶化させた結晶性セラミック繊維作製、および繊維表面での不均一な結晶粒成長による繊維劣化に関する研究が大多数を占める。本研究のようにポリマーに大量の酸素を含有させた条件下では行われておらず、かつ従来では内部欠陥とされていた結晶粒成長を材料作製に活かす研究は過去に存在しない。今回、繊維内の多孔質と酸素分布について関連性を調査することで、新たなセラミック多孔質材料の製造法に繋がる可能性がある。

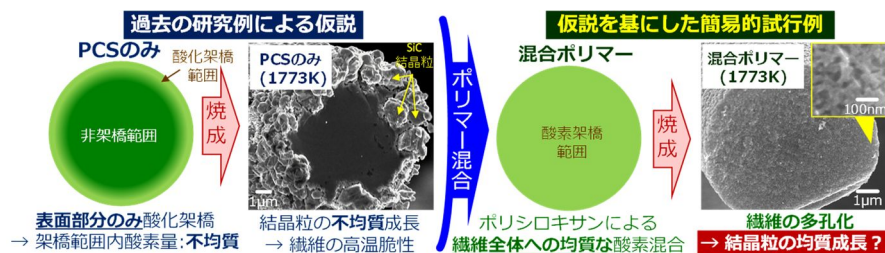


図1 繊維の高温脆性と簡易的試行による繊維の多孔化

2. 研究の目的

本研究の目的は「大量の酸素を含有させたポリマー焼成時における結晶粒成長挙動と酸素分布の関連性の明確化」という、上記仮説に基づく「非酸化物系セラミック多孔体作製時における結晶粒成長と細孔形成過程の関連性解明」に関する研究活動内の一環である。

本研究において、混合ポリマー内の架橋構造および熱分解挙動の関連性を解析することは、化学領域のポリマーアロイに関する普遍的な知見に繋がる。また、熱分解挙動における結晶粒径と比表面積の相関関係の把握は材料科学領域に大別され、かつ多孔体および結晶粒成長の生成挙動をミクロスケールで明らかにすることで、より広く材料力学へ展開できる。本研究はポリマーとセラミックの双方を化学/材料科学的に横断し、分子構造設計から繊維構造設計まで定量的に結びつける一連研究の端緒であるため、学術的価値も極めて高い。

3. 研究の方法

本研究では「大量の酸素を含有させた混合ポリマーを1300~1500℃で焼成した場合における、焼成試料内のSiC結晶粒径の確認と酸素分布状態の確認」を最終目標と設定し、後述する2つのステップを経て実験を遂行した。試料形状としては、均質な試料の作製のしやすさ、測定や観察の容易さ等を考慮し、溶融紡糸による繊維形状を基本とした。

本研究において使用するポリマーはPCSをベースとしたポリシロキサン混合ポリマーとした。これは、PCS単体における酸素含有量が少ない一方で、ポリシロキサンはPCSに組成が近い上に酸素が大量に含まれており、「ポリシロキサンの混合量調整により、ポリマー内の酸素含有量を容易に調整可能」「PCSとポリシロキサンの相溶性が良好であり、ポリマー内の酸素量を均一分散しやすい」等の利点も有している。これを踏まえ、本研究において使用する混合用ポリシロキサンとして、ポリメチルフェニルシロキサン(PMPHS)を利用した。PMPHSはPCSに対して良好な相溶性を有していることが知られている。また、比較用試料として、酸素を含有しないポリシラエチレン(PSE)をPMPHSと同量混合した試料も作製した。これは、PCSの含有量を揃えた上で、酸素が混合してない場合での状態を確認するためである。

始めに「ステップ1: 多孔体作製可能な条件の調査」によるスクリーニングを行った(図2)。まずはPCSおよびPCS相溶

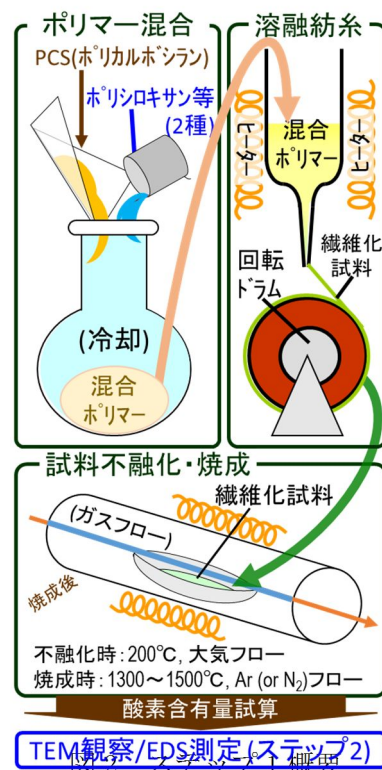


図2 ステップ1概要

可能なポリマーを選定して溶媒(シクロヘキサン)に溶解させ、凍結真空乾燥法にて溶媒を十分に飛ばし、混合ポリマーを作製した。次に、加熱式回転粘度計にて混合ポリマー加熱時の粘度を測定して紡糸条件を確定させた後、熔融紡糸装置を用いて混合ポリマーを繊維化し、不融化処理を行った。不融化処理は 200 ℃での熱酸化不融化処理を 1 時間行い、分析装置を用いることなく酸素含有量が計算可能な方式を採った。次に、上記の混合ポリマーに対して 1000 ℃における焼成を行った後、1300～1500 ℃の温度域において再焼成を行い、各温度域にて焼成した試料について重量変化率を測定した。焼成および再焼成は不活性雰囲気下で 2 時間行った。このように仮焼成を含んだ 2 段階焼成により、多孔質なセミラックスを作製しやすいことが過去の研究より知られている。

次に、ステップ 1 にて焼成した試料について「ステップ 2：透過型電子顕微鏡による組織観察および元素分析」を遂行し、試料断面に存在する SiC の結晶粒観察および酸素分布の観察、BET 分析装置における比表面積測定等について検討し、ポリマー焼成時における結晶粒成長過程を推測した。組織観察には TEM、EDX、および電子線回折を利用し、結晶粒の同定、酸素分布測定および細孔径の直接観測を行った。

4．研究成果

まずは PCS に対して PMPhS を 5wt%刻みで混合した試料を作製して 200 ℃に加熱したホットプレート上に静置し、相分離が発生しないかどうかを確認した。結果、混合量が 15wt%迄なら相分離を発生させることなく加熱可能であることが判明したため、今後は PCS に対し PMPhS および PSE を 15wt%混合した試料を用いて研究を遂行した。

図 3 に、PCS、PCS-PMPhS、PCS-PSE の各試料における熔融粘度測定結果を記す。紡糸に最適な粘度は 5～20Pa・s とされており、この温度域に入る温度を測定することにより、紡糸に最適な温度条件を得ることが出来る。PCS 単体では 320 ℃以上の加熱が必要であったが、PMPhS 含有ポリマーでは 280 ℃以上、PSE 含有ポリマーでは約 200 ℃で紡糸可能な範囲に入った。これにより、PCS に対し PMPhS および PSE を混合しても熔融紡糸は可能であり、かつ熔融紡糸可能な温度範囲が低下することが判明した。特に、PSE を混合した場合は PCS と比べて 100 ℃以上も同温度範囲が低下することから、紡糸条件の制御に関して興味深い結果が得られた。今後、熔融可能温度範囲を低下させる要素について詳細に検討する予定である。

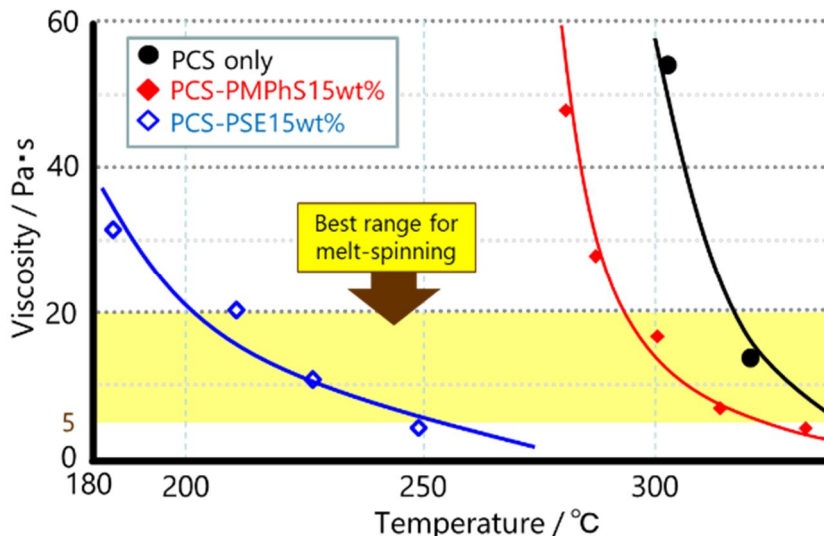


図 3 熔融粘度測定結果

図 4 に PMPhS 含有繊維および PSE 含有繊維の紡糸直後の繊維画像を示す。これらの繊維は、PMPhS 含有繊維が 320 ℃、PSE 含有繊維が 240 ℃で紡糸されたものである。PMPhS 含有繊維、PSE 含有繊維の両方において、背景が透けて見える程の透明かつ繊維内に微細な粒子等も観察できない繊維が得られた。このことから、PMPhS および PSE は熔融紡糸後でも PCS に対して完全に相溶していることがわかった。

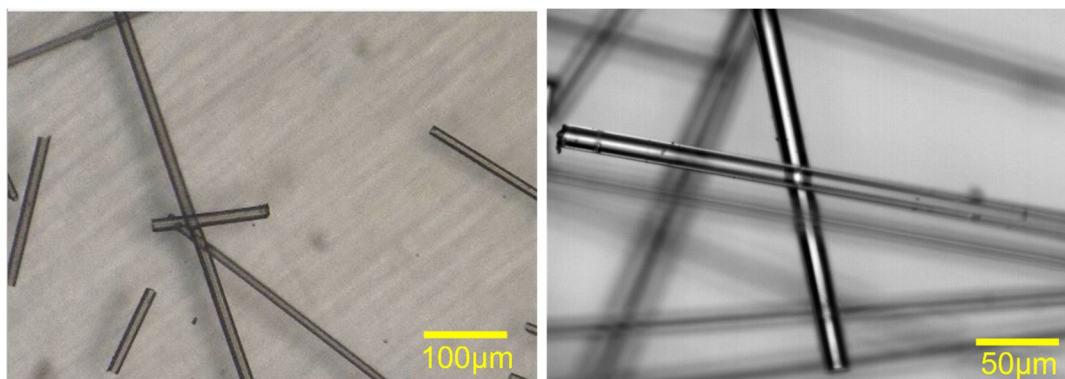


図 4 紡糸直後の繊維(左:PMPhS、右:PSE)

図5において、PCS、PCS-PMPHSおよびPCS-PSE繊維における不融化～焼成における重量変化率を示す。熱酸化不融化直後における質量増加量は、そのまま繊維に取り込まれた酸素量を示す。PCSにおいて8wt%もの質量増加がみられた一方、PCS-PMPHSおよびPCS-PSE繊維においては約13wt%もの質量増加が見られた。200℃付近におけるポリシロキサン酸の酸化は考えづらいことから、酸化はPCS部分にて行われ、かつPCS単体よりも他のポリマーを混合した方がPCS部分の酸化を促進すると考えられる。この理由については現在調査中である。

1000℃焼成によりPMPHS含有繊維にて約20%の重量減少が観測されたことから、この温度までにおいて熱分解が促進されたと考えられる。PCSおよびPSE含有繊維でも5%前後の重量減少は見られたものの、分解量はPMPHS含有繊維のそれと比較しても小さいことが分かる。1300℃、1400℃焼成において1000℃焼成時より重量変化がほぼ発生しなかったことから、1000～1400℃では各繊維において明確な熱分解は発生しなかったと考えられる。1500℃において、PSE含有繊維にて約15%の重量減少が観測されたことから、同繊維では1400～1500℃にて熱分解が促進されたと考えられる。一方、過去の報告では、PCSおよびPMPHS含有繊維にて1400～1500℃の焼成では10%以上の重量減少が観測されており、今回の実験結果との違いにおいて詳細な検討が必要である。

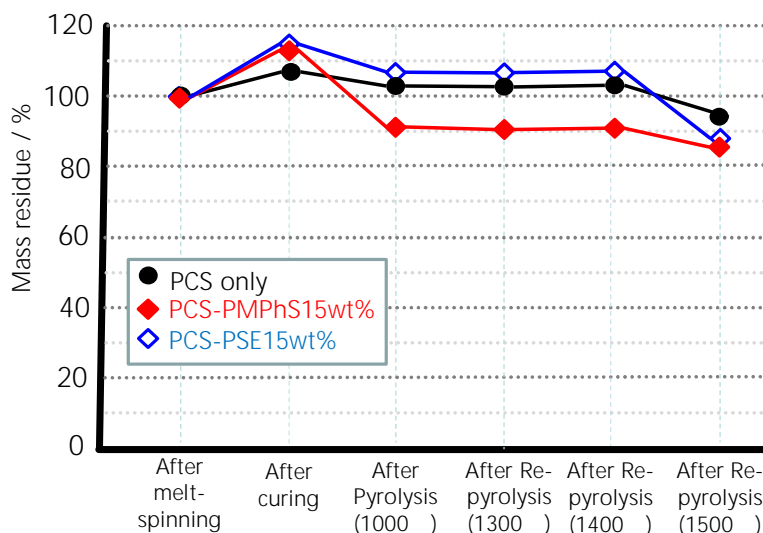


図5 実験における重量変化率の違い

最後に、1500℃にて再焼成した後のPMPHS含有繊維におけるTEM画像、電子線回折像、EDX分析結果を示す(図6,7)。

TEM画像において、微細な気孔らしきものが所々確認されたものの、BET測定において測定された比表面積は約 $3.4\text{ m}^2/\text{g}$ であった。この値は過去の研究例と比較しても値が低いと考えられる。このことから、本試料において気孔は存在するものの、TEM像において観察できた気孔らしきものが開気孔となり、比表面積の数値として表示されているかどうか、追跡調査が必要と考えられる。また、同画像の部分において電子線回折(ED)像を取得した結果、回折パターンが全く得られなかった。このことから、試料全体がアモルファスでは無いかと推測された。

TEM画像の一部にてEDS分析を行った結果、STEM画像にて黒色で表示された部分(直径約20nm)では炭素元素の存在が強く検出された。一方、白色で示された部分ではケイ素と酸素が強く、また、若干の炭素も検出された。この白色部分付近に微細な気孔らしき筋が見えるため、気孔の形成にこれらの元素が関与していると考えられる。

以上より、PMPHSを含有したPCSによるSiC系繊維の多孔化には、ケイ素と酸素、炭素の存在が重要であり、気孔の周辺にはケイ素と酸素が多く存在していることが確認された。

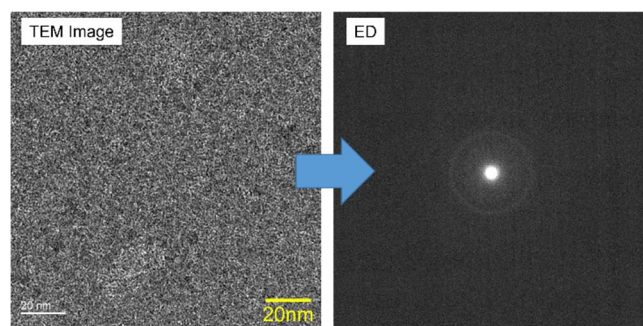


図6 PMPHS繊維のTEM像(左)と電子線回折像(右)

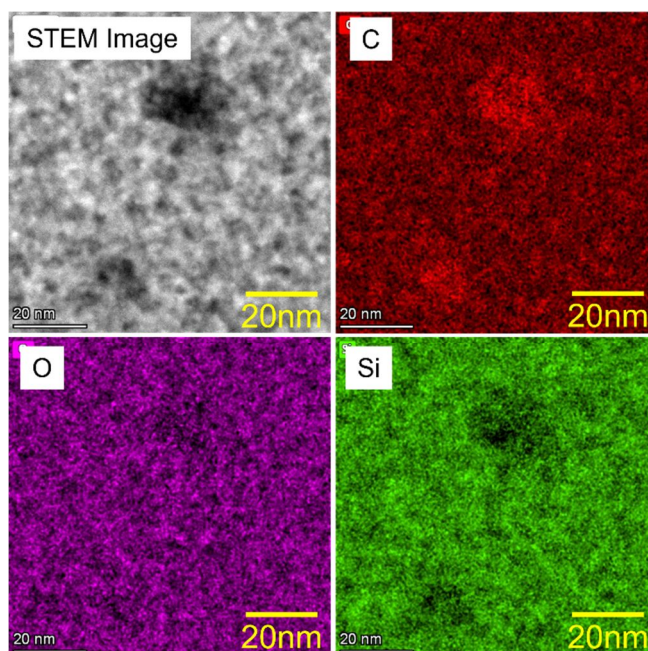


図7 PMPHS繊維のSTEM像(左上)とEDS分析結果

(左下、右)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kita Ken' ichiro, Fukushima Manabu, Hotta Mikinori	4. 巻 57
2. 論文標題 Melt-spinning and the thermal decomposition of mixed polymers containing polysilsesquioxane and polycarbosilane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 7416 ~ 7421
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10853-022-07103-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Ken' ichiro KITA, Manabu FUKUSHIMA, Hideki HYUGA, Mikinori HOTTA
2. 発表標題 A polymer blend method for designing improved silicon carbide based materials
3. 学会等名 44th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC '20)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北憲一郎、福島学、日向秀樹、堀田幹則
2. 発表標題 Polysilaethylene混合ポリマーによるSiC系繊維の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020年 年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------