

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 7 月 28 日現在

機関番号：25503

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06789

研究課題名(和文)結晶質炭化ケイ素繊維の高性能化

研究課題名(英文)High performance SiC-polycrystalline fiber

研究代表者

石川 敏弘(Ishikawa, Toshihiro)

山陽小野田市立山口東京理科大学・工学部・教授

研究者番号：60756104

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：結晶質炭化ケイ素繊維は、非晶質Si-Al-C-O繊維を1500 以上の高温のアルゴン中で加熱することにより合成され、2000 までの優れた耐熱性を示す。この合成プロセスでは、COガスの脱離を伴う“化学量論的組成のSiC構造を得る為の分解反応”と、それに続く“焼結現象”が一本一本の繊維内部で進行する。また同時に進行する、繊維中の酸化物相からのSiO₂ガスの蒸発脱離が、繊維表面でのSiC結晶の異常粒成長や化学量論的組成からのずれを生じていた。そこで、厳密な制御の元、上記SiO₂ガスの蒸発脱離を抑制し、結果としてより化学量論的組成に近いSiC組成からなる結晶質炭化ケイ素繊維が得られる可能性が見い出せた。

研究成果の概要(英文)：SiC-polycrystalline fiber shows excellent heat-resistance up to 2000°C with relatively high mechanical strength. This fiber is produced by a heat-treatment of an amorphous Si-Al-C-O fiber at very high temperatures over 1500°C in argon. In this process, the degradation reaction of the amorphous Si-Al-C-O fiber accompanied by a release of CO gas for obtaining a stoichiometric composition and the subsequent sintering of the degraded fiber proceed. Furthermore, vaporization of gaseous SiO₂, phase transformation and active diffusion of the components of the Si-Al-C-O fiber competitively occur. Of these changes, vaporization of the gaseous SiO₂ during the conversion process results in an abnormal SiC-grain growth and also leads to the non-stoichiometric composition. In this research, using a modified Si-Al-C-O fiber with an oxygen-rich surface, vaporization of the gaseous SiO₂ was effectively prevented, and then consequently a nearly stoichiometric SiC composition could be obtained.

研究分野：無機機能材料

キーワード：炭化ケイ素繊維 前駆体セラミックス

1. 研究開始当初の背景

前駆体高分子を原料とした最初の炭化ケイ素繊維は、1970年代半ばに東北大学の故矢島教授によって開発された。その後、多くの種類の前駆体法による炭化ケイ素系セラミック繊維が開発され販売されてきた。これらの炭化ケイ素系セラミック繊維は、優れた機械的特性と1000を超えた非常に高い温度までの耐酸化性を有している。したがって、炭化ケイ素系セラミック繊維を用いた複合材料に関する研究開発が広く行われてきた。実際、上記炭化ケイ素系セラミック繊維の中でも、化学量論的組成の結晶質炭化ケイ素繊維 (Tyranno SA や Hi-Nicalon Type S) は、2000 に及び優れた耐熱性を有している。このような観点から、代表的な航空機エンジンメーカーは、積極的にこれ等の繊維を評価している。しかしながら、適用部位の拡大を目的として、これらの繊維の機械的強度の向上が熱望されている。ところで、上記前駆体法による炭化ケイ素繊維の製造工程は、ポリアクリロニトリルを原料とする PAN 系炭素繊維の製造工程に非常に類似している。つまり、これらの繊維の機械的強度の改善に関して、最高強度の炭素繊維開発の歴史は、炭化ケイ素系繊維の機械的強度の向上に関する研究に非常に参考になる。最初に市販された炭素繊維 (東レ株の T-300) の引張強度は約 3GPa であったが、現在では 7GPa の最高強度が同社により達成されている。この最高強度が達成されるまで、炭素繊維の表面や内部に多く存在していた欠陥が飛躍的に少なくされてきた。一方、現在市販されている全ての炭化ケイ素繊維の引張強度は、いずれも 3GPa 近辺の値を示している。上述の化学量論的組成の結晶質炭化ケイ素繊維 (Tyranno SA) もまた同様の繊維強度を示している。Tyranno SA はポリアルミノカルボシランと呼ばれる有機ケイ素高分子から合成される非晶質の Si-Al-C-O 繊維を、更に 2000 まで熱処理することにより製造される。この更なる熱処理過程では、CO ガスの脱離と組成的な変化を伴う熱分解反応と、分解繊維の焼結が逐次併発的に進行し、緻密な構造が出来上がる。これ等の変化は、一本一本の繊維の中で進行することから、繊維表面や内部の欠陥を最小限にするには厳密な制御が必要となる。前述の化学量論的組成の結晶質炭化ケイ素繊維 (Tyranno SA) の強度が初期の炭素繊維と同様 3GPa 程度であることを考えると、この繊維も初期の炭素繊維と同じように多くの欠陥を内在していると考えられた。そこで、本「研究活動スタート支援」による研究では、明らかな強度の向上を目指して、まず欠陥と繊維強度の関係を明らかにさせ、そして繊維強度向上の為の方向性について考察を行うこととした。

2. 研究の目的

本研究で扱った多結晶質炭化ケイ素繊維

は、非晶質 Si-Al-C-O 繊維をアルゴン中、2000 まで熱処理することにより、熱分解過程と焼結過程を経て合成される。これらの熱処理過程の中で、1650 以下の温度域で進行する熱分解過程は、以下の三つの温度域に分類できると考えられた。つまり、1450 以下の第 I 温度領域、1450 ~ 1522 の第 II 温度領域、そして 1522 ~ 1650 の第 III 温度領域である。そして、それに続いて起こる焼結過程は第 IV 温度領域 (> 1560) に分類できる。非晶質 Si-Al-C-O 繊維の熱分解過程においては、第 I 温度領域から第 III 温度領域に渡って、多くの変化が逐次併発的に進行していると考えられた。これらの中で、Si-Al-C-O 繊維の酸化物相から生じる SiO ガスの挙動を制御することが、繊維表面での SiC 結晶の異常粒成長の抑制、ならびに繊維中の残存炭素量を減少させて SiC の化学量論的組成に近付ける上で最も重要と考えられたことから、上記熱分解過程における SiO ガスの蒸発脱離を効果的に抑制することにより、より欠陥の少ない繊維構造を創出することを目的とした。

3. 研究の方法

より欠陥の少ない結晶質炭化ケイ素繊維を創出するには、まず、最初に繊維中に存在する欠陥を正確に検出する必要があり、またその欠陥と繊維強度の関係も明らかにさせる必要があった。そこで、以下の から に示す課題を段階的に達成してゆくことにより、目的とするより欠陥の少ない結晶質炭化ケイ素繊維の合成指針を見い出した。

結晶質炭化ケイ素繊維の第一破断面の捕獲手法を確立させる。

第一破断面に存在する破壊起点を確定する。

破壊起点となった欠陥サイズと繊維強度の関係を確定させる。

欠陥生成のメカニズムを確定させる。

欠陥生成に大きく影響を与える因子を確定させる。

欠陥として作用する異常粒成長ならびに残存炭素を大幅に減少させ得る新しい方策の提案を行う。

4. 研究成果

(1) 本研究で用いた結晶質炭化ケイ素繊維 (Tyranno SA) の製造工程

Tyranno SA は、ポリアルミノカルボシランから合成される非晶質の Si-Al-C-O 繊維の更なる熱処理により製造され、宇部興産株式会社から商業販売されている。その基本的な製造工程を図 1 に示す。

Tyranno SA を合成する為の前駆体高分子 (ポリアルミノカルボシラン) は、ポリカルボシランとテトラプトキシアルミニウムを窒素中、約 300 で反応することにより合成される。

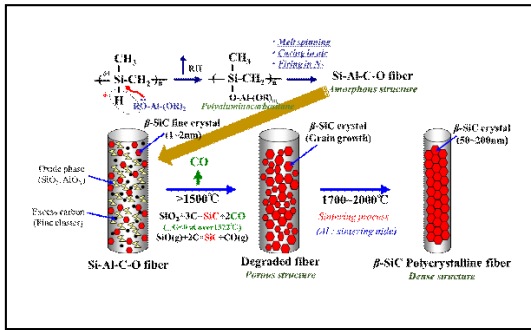
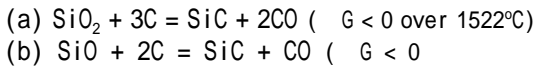


図1. Tyranno SAの基本的な製造工程

上記ポリアルミノカルボシランの溶融紡糸により繊維形状に成形し、その紡糸繊維を約200の空气中で酸化（不融化）させる。この不融化繊維を窒素中、約1300で焼成し、非晶質のSi-Al-C-O繊維を得る。Si-Al-C-O繊維は、図1から判るように、SiC微結晶と酸化物相（SiO₂、AlO_x）そして余剰炭素から構成されている。次の工程では、得られたSi-Al-C-O繊維が、アルゴンガス中、1500まで熱処理される。この高温熱処理の過程において、Si-Al-C-O繊維は、繊維中の酸化物相と余剰炭素の存在によりCOガスの脱離を伴って分解し、多孔質の分解繊維が得られる。この分解反応は、主として以下に示される反応式に従って進行する。



at all temperatures range)

その多孔質の分解繊維は、少量のアルミニウム（1wt%以下）を含んだ化学量論値に近いSiC結晶組成からなっていた。この少量のアルミニウムの存在により、次の工程において、アルゴンガス中2000までの昇温過程で、SiC結晶の化学量論的組成に近い一本一本の分解繊維の中で効果的な焼結現象が進行した。それにより、緻密な結晶質炭化ケイ素繊維（Tyranno SA）が得られた。上記熱処理過程における、それぞれの繊維の形態上の変化を図2に示す。

図2から判るように、その更なる熱処理過程において、各々の繊維の分解が表面から内部に向かってスムーズに進行し、その後、1700を超える高温領域で、SiC結晶中に固溶体として含まれる少量（1wt%以下）のアルミニウムの存在により引き起こされる焼結現象（固相焼結）により、緻密な構造が効果的に出来上がった。

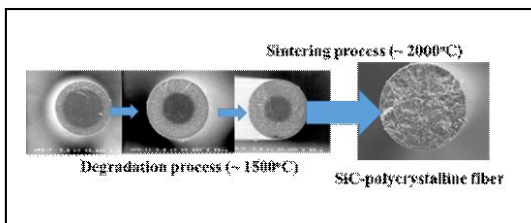


図2. Si-Al-C-O繊維の分解ならびに焼結過程における繊維形態の変化

この熱処理過程における、繊維強度の変化を図3に示す。1500までの昇温過程では、COガスの脱離を伴った分解反応が進行するので、その分解繊維は多孔質構造を示す。従って、図3から判るように、その分解繊維の強度は大きく低下した。しかしこの繊維の場合、アルゴンガス中、1700を超える高温での更なる熱処理により、その強度は明らかに回復した。

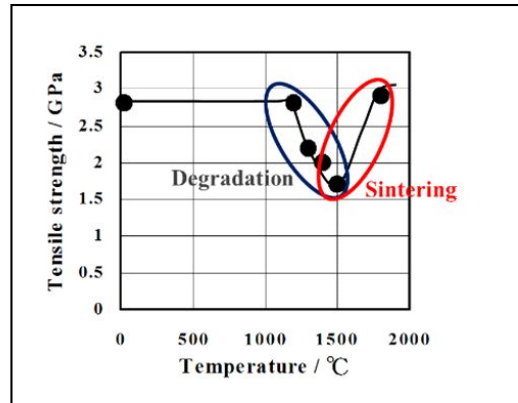


図3. 更なる熱処理過程における繊維強度の変化

一般に、純粋な炭化ケイ素結晶は、自己焼結性を示さない。しかしながらこの場合、前述のように分解繊維を構成するそれぞれのSiC結晶は、固溶体としての少量のアルミニウムを含んでいる。従って、この種のアルミニウムの存在により、上記分解繊維を構成するSiC結晶は効果的な焼結現象を起こし、図6に示すようにより高温で再び高い強度が得られた。この場合、アルミニウムは、SiC結晶の焼結助剤として重要な役割を演じている。少量のアルミニウムを含むこの種のSiC結晶の固相焼結挙動については、別の論文で発表する予定である。

ところで、この繊維の製造工程では、繊維中のアルミニウム含有量は1wt%以下に厳密に制御されなければならない。その場合、得られた結晶質炭化ケイ素繊維は、SiC結晶の粒内破壊を示した。一方、1wt%を超えて多くのアルミニウムを用いた場合は、粒界破壊挙動を示した。この破壊挙動の違いは、SiC結晶へのアルミニウムの固溶限界に関連すると考えている。更に、1wt%以下の好ましいアルミニウム濃度の場合は、SiC結晶の粒界には非晶質の第2相の存在は認められなかった。これは、結晶質炭化ケイ素繊維の優れた高温強度を実現させるために極めて重要である。本報告で用いた結晶質炭化ケイ素繊維は、上述のようにアルミニウム含有量と熱処理過程を厳密に制御することにより合成された。

(2) “破壊の起点”となった“欠陥”を正確に捉える独自の手法について

結晶質炭化ケイ素繊維の引張強度試験は、オリエンテック(株)の引張試験機（テンシロン UTM-II-20）を用いて、ゲージ長さ25mm、ク

ロスヘッドスピード 2mm/min にて、モノフィラメント試験法にて行った。しかし、この種の繊維は、弾性率が約 400GPa と非常に大きいことから、最初の破断が生じた際の衝撃波が繊維全体に瞬時に伝わり、その衝撃波により残りの破断繊維も粉々に破壊されてしまう。したがって、従来そのままの手法では、第一破断面を捕獲することは困難であった。そこで、我々は、図 4 に示すように、2 枚の流動パラフィン含浸紙で一本一本の繊維を挟み込んだ引張試験を独自に開発し実施した。このような簡単な手法により、最初に繊維が破断した際の衝撃波を効果的に流動パラフィンが吸収し、それ以上の繊維の破壊が起らず、第一破断面が確実に捕獲出来るようになった。

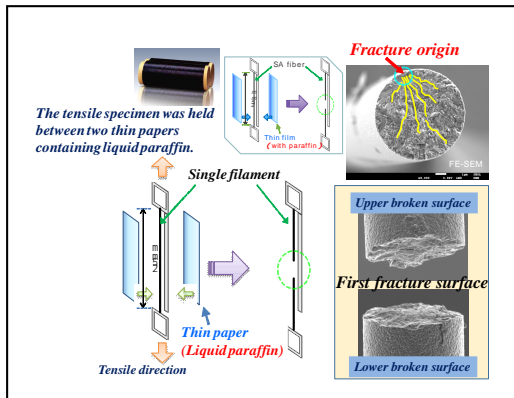


図 4 . 第一破断面を捕獲する簡単な手法

この独自の手法を用いることにより、それぞれの引張試験片の破壊の起点に関して詳しく調べることが可能となった。それぞれの破壊の起点からは、川が流れるように亀裂が進展している様子が判る。更に、破壊の起点の微細構造についても、透過型電子顕微鏡 (TEM) やエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS) を用いて詳細に調べた。観察された欠陥の殆どは、(1) 空孔や、(2) 局在した余剰炭素で、稀なケースとして (3) 異常粒成長した結晶も認められた。この手法を用いて、図 5 に示すように、欠陥の大きさと繊維強度の関係を得た。これから、欠陥サイズが小さくなればなるほど、繊維強度が大きくなっていることが分かる。

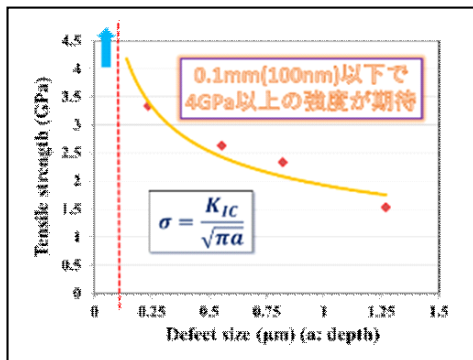


図 5 . 結晶質炭化ケイ素繊維の欠陥サイズと強度の関係

多結晶炭化ケイ素繊維の評価手法はまだまだ確立されたとはいえず、繊維の欠陥感受性 (靱性) 等を含めその評価手法を炭素繊維の評価法を参考にしてさらに深めていく必要がある。

(3) 具体的な繊維中の“欠陥制御”について

図 5 から判るように、強度を飛躍的に向上させるには、欠陥サイズを 100nm 以下にする必要がある。そのためには、図 4 に示した分解反応を厳密に制御する必要がある。すなわち、以下に示す反応を厳密に制御しなければならない。

- (1) $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ ($G < 0$ over 1522°C) ←主反応
- (2) $\text{SiO} + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}$ ($G < 0$ at all temperatures range) ←副反応

具体的には、主反応と位置付けている上記 (1) の反応と、副反応と位置付けている上記 (2) の反応を制御する必要があり、そのためには、昇温速度、雰囲気、圧力、アルゴンガスの流れ等々を厳密に制御しなければならない。今回の研究では、起こり得る分解反応の自由エネルギー変化と、分解反応過程における発生ガス分圧の変化について、コンピューターを用いたシミュレーションを行った。その計算結果を、図 6 と図 7 に示す。

望ましい結晶質炭化ケイ素繊維を合成するには、図 6 に主反応として示した $\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) = \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$ が最も重要と考えている。そしてまた、この図から判るように、この主反応のギブスの自由エネルギー変化は、1522 以上で負の値となる。一方、副反応として示した $\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ は、1750 以下の全ての温度領域で、上記主反応よりも容易に進行する。

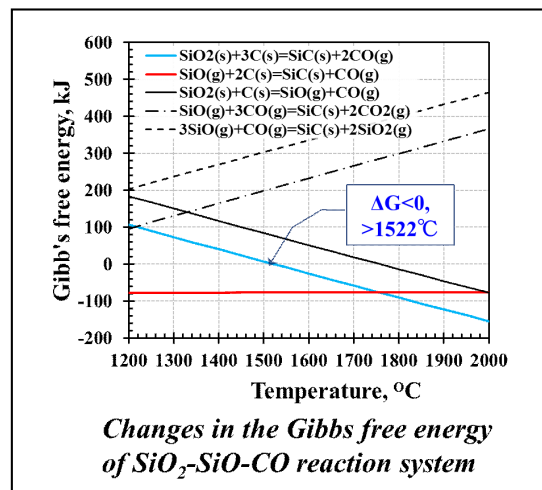


図 6 . SiO2-SiO-CO 反応系の自由エネルギー変化

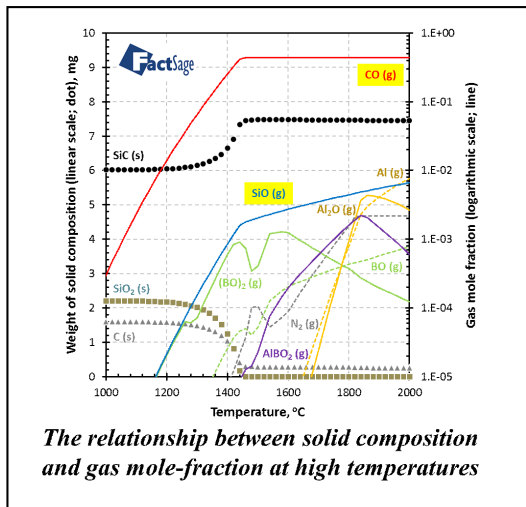


図 7 . 高温域における固相組成と発生し得るガス分圧の関係

勿論、両者の反応ともに効果的に進行すれば良いのだが、副反応として示した $\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ では、始原系に SiO ガス成分が含まれていることから、もしこの SiO ガスが繊維中の余剰炭素と反応せずに繊維外に逃げると、結果として余剰炭素が繊維中に残存してしまうことになる。従って、この反応については、 SiO ガスの脱離を確実に抑制する必要がある。図 7 から判るように、顕著な SiO ガスの分圧は 1150 以上で認められるので、この温度域において分解反応装置中のアルゴンガスの流れや雰囲気の状態を厳密に制御しなければならない。また、このような雰囲気制御は、それぞれの繊維表面での SiC 結晶の異常粒成長を抑制する為にも重要である。この現象は、結晶質炭化ケイ素繊維の表面平滑性とも密接に関連することになる。

更に、この分解反応では、ルシャトリエの原理を考慮する必要がある。すなわち、分解反応速度は、 CO ガス分圧に支配される。上述の反応式から判るように、この分解反応は CO ガスの脱離を伴って進行する。つまり、分解反応装置内の CO ガス濃度を下げれば、分解反応はより速く進行することになる。一方、 CO ガス濃度を増大させると、分解反応は抑制されることになる。また、このような分解反応の条件は、得られる結晶質炭化ケイ素繊維の SiC 結晶のサイズと密接に関連する。すなわち、非晶質の Si-Al-C-O 繊維の上記分解反応は、以下の要因により制御されることが判った。

- (a) 反応系内の SiO ガスの分圧
- (b) 反応系内の CO ガスの分圧
- (c) 昇温速度および分解温度
- (d) 反応系内のアルゴンガスの流れ

上述の計算結果 (図 6、図 7) を用いてこれ等の要因を厳密に制御することにより、 SiC 結晶の大きさが効果的に制御でき、また繊維

内の余剰炭素を効果的に減少させられることが明らかとなった。得られた結果を図 8 に示す。

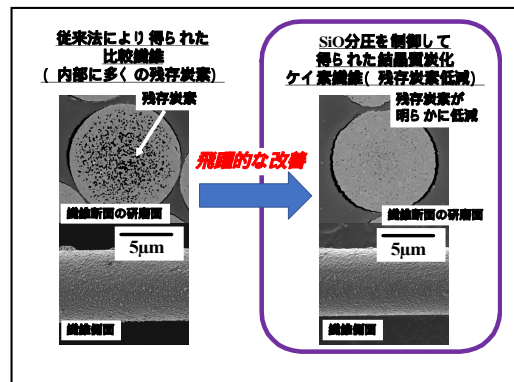


図 8 . SiO 分圧を制御することにより得られた欠陥を減少させた結晶質炭化ケイ素繊維

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

Toshihiro Ishikawa, Hiroshi Oda, “Defect control of SiC polycrystalline fiber synthesized from poly-aluminocarbosilane”, Journal of the European Ceramic Society, 36 (2016) 3657-3662.

Toshihiro Ishikawa, Hiroshi Oda, “Structural control aiming for high-performance SiC polycrystalline fiber”, Journal of the Korean Ceramic Society, 53(6) (2016) 615-621.

Toshihiro Ishikawa, Ryutarō Usukawa, “Controlling factors aiming for high performance SiC polycrystalline fiber”, MS&T 2016 Ceramic Transaction (Accept) (2017).

[学会発表] (計 4 件)

Toshihiro Ishikawa, Hiroshi Oda, “Defect Control for Designing a High Performance SiC Fiber”, 14th International Conference on Advanced Materials, October 25-29, 2015, ICC Jeju, Korea.

Toshihiro Ishikawa, “Heat-resistant Inorganic Fibers”, Technical Lecture at Guangdong University of Technology”, December 17-20, 2015, Guangdong University of Technology, Guangzhou, China.

Toshihiro Ishikawa, “Heat-Resistant Inorganic Fibers”, 4th International Conference Modern Technologies in Industrial Engineering, June 15~18, 2016, Ramada Hotel in Iasi, Romania.

Toshihiro Ishikawa, Hiroshi Oda, “Heat-resistant Inorganic Fibers”, 9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix

Composites, June 26~July 1, 2016,
Toronto Marriott Downtown Eaton
Centre Hotel, Toronto, Ontario, Canada.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川敏弘 (Ishikawa Toshihiro)
山陽小野田市立山口東京理科大学
工学部 教授
研究者番号：60756104

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()