

PIP法SiC/SiCのためのポリカルボシランの 超高分子量化

アート科学 研究開発部
長谷川 良雄

背景

SiC繊維強化SiC基複合材料(SiC/SiC)は超耐熱材料として、特に宇宙材料、原子炉・核融合炉材料として期待されるセラミックス基複合材料(CMC(Ceramic Matrix Composites))の最有力候補である。しかしながら、**いつまで次世代材料なのか？**

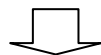


最重要課題: 緻密化

従来のCMC製造方法	繊維へのダメージ	純度	気孔率	コスト
化学気相浸透法	◎	◎	×	×
反応焼結法	△	○	◎	×
ホットプレス法	× → ◎ (NITE法*)	×	◎	×
ポリマー含浸焼成法	◎	×	×	◎

* NITE (Nano-powder Infiltration and Transient Eutectic-phase)法

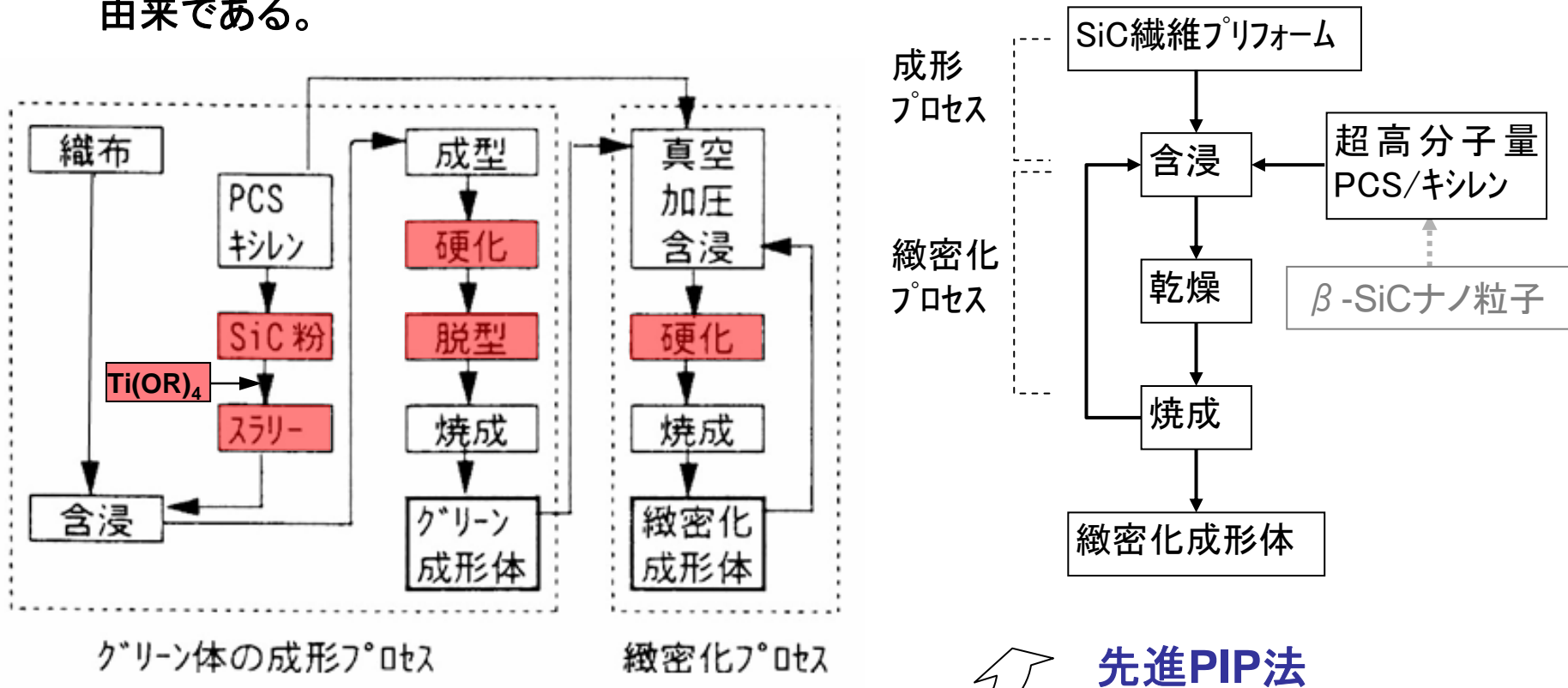
気孔率<10%で複雑形状に対応できる低コストな方法の確立以外に実用化はない



先進PIP 法

先進PIP (APIP: Advanced Polymer Infiltration and Pyrolysis)法とは

全ての原料がPCS (polycarbosilane) 由来である。



従来のPIP法*

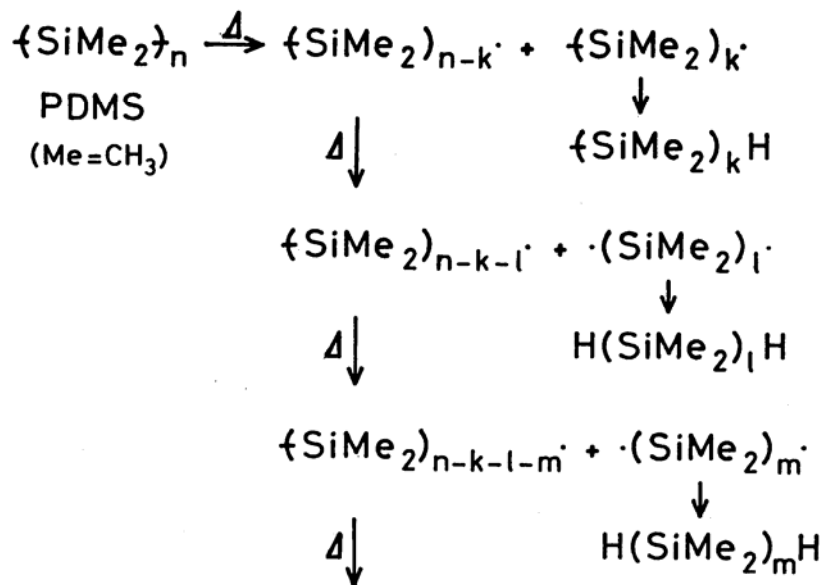
* 梅澤正信, 「PIP法によるSiC連続繊維/SiCマトリックス複合材の開発」, セラミックス, 34[4](1999)

本研究の目的

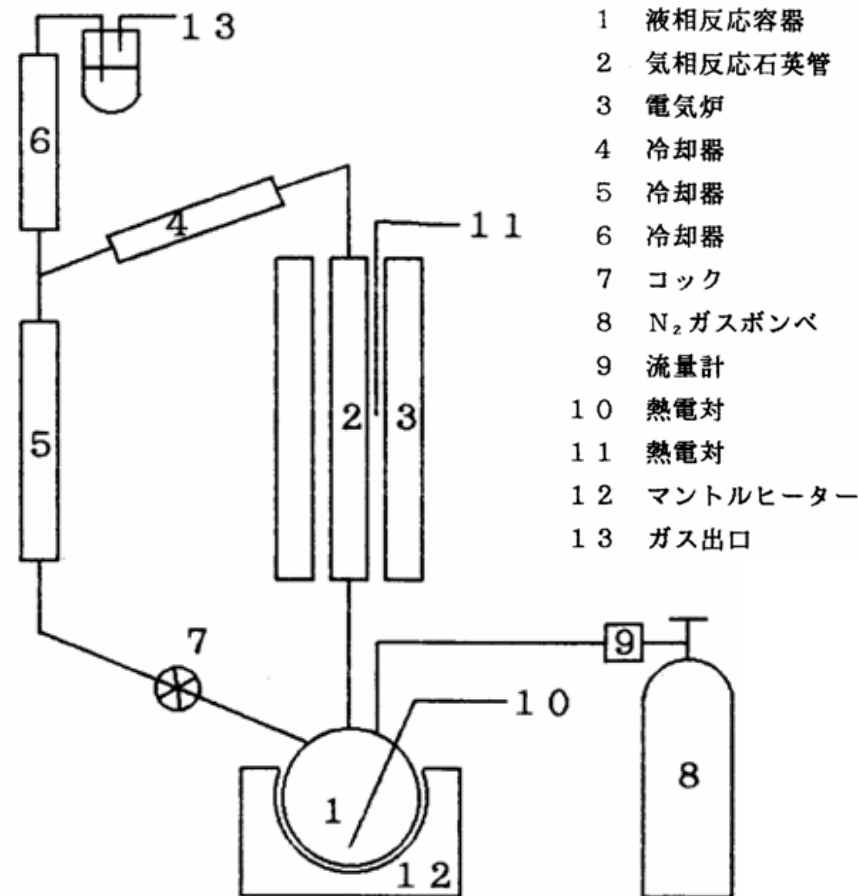
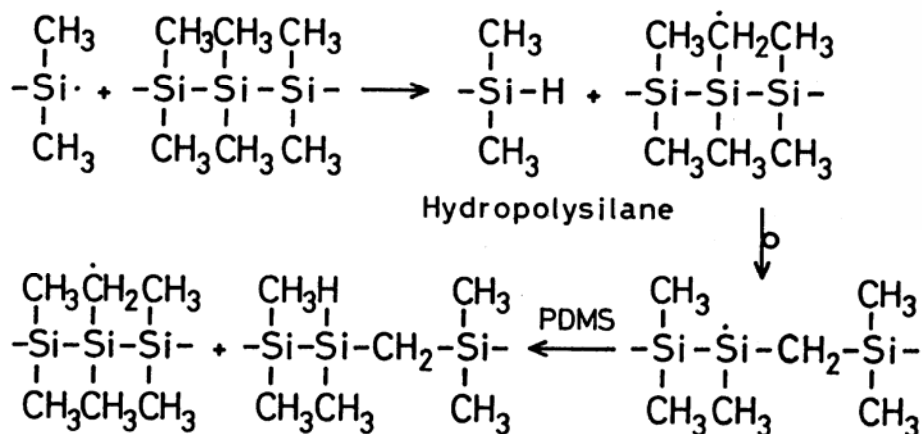
超高分子量PCSの開発と応用
(可溶かつ不融性)

ポリカルボシランの合成法

Pyrolysis of PDMS



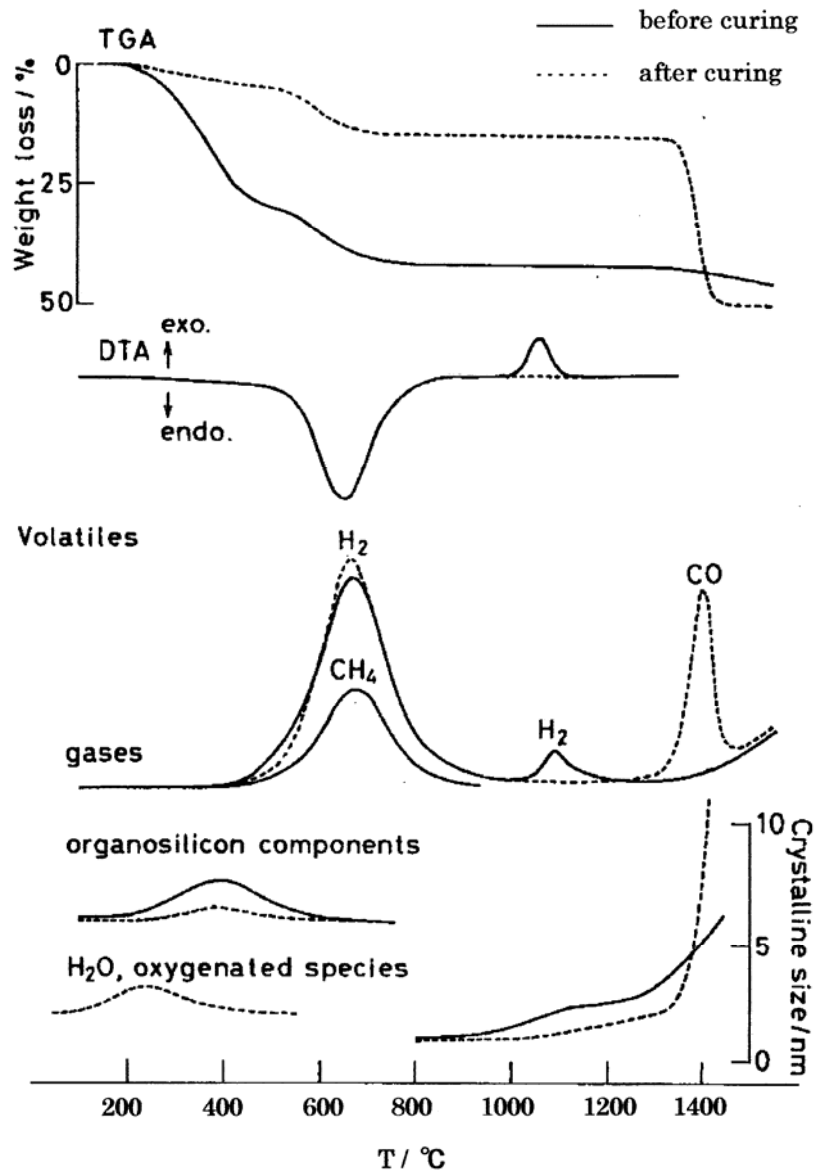
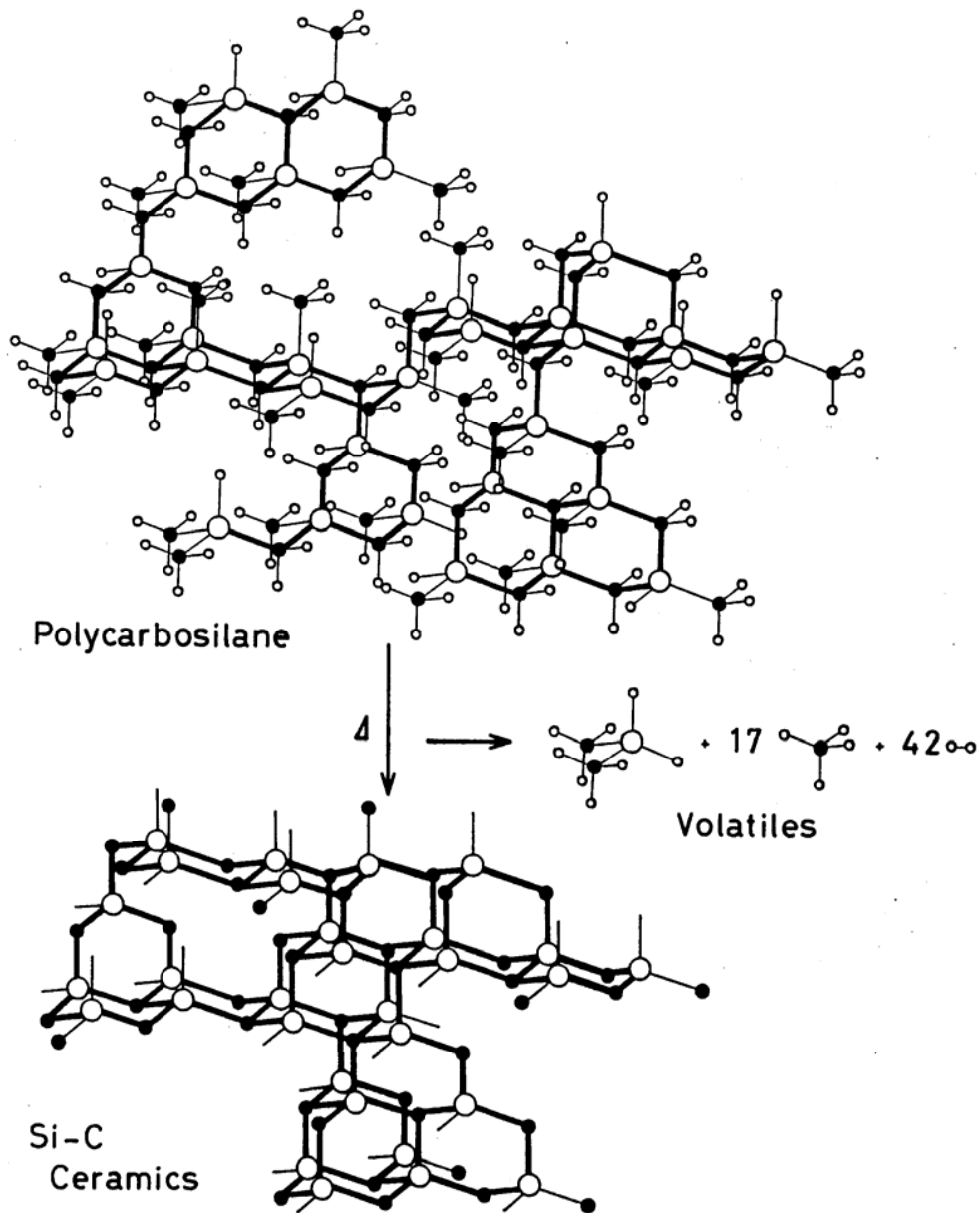
Formation of Carbosilane Skeleton



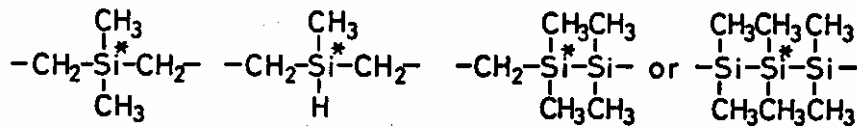
- 1 液相反応容器
- 2 気相反応石英管
- 3 電気炉
- 4 冷却器
- 5 冷却器
- 6 冷却器
- 7 コック
- 8 N₂ガスボンベ
- 9 流量計
- 10 熱電対
- 11 熱電対
- 12 マントルヒーター
- 13 ガス出口

液相—気相熱分解縮合装置

ポリカルボシランの熱分解過程とSi-C(-O)系セラミックスへの転換



ポリカルボシランの特徴



SiC₄

SiC₃H

SiC_xSi_{4-x}

[1]

[2]

[3]

Structural units in polycarbosilanes

Fractions of structural units in polycarbosilanes

Polycarbosilane	SiC ₄	SiC ₃ H	SiC _x Si _{4-x}
PC-470	0.510	0.490	0
PC-B 3.2	0.533	0.330	0.137
PC-B 5.5	0.485	0.400	0.115
PC-TMS	0.864	0.136	0

Chemical compositions (wt%) of PCS and PCS-derived SiC ceramics (1300°C)

	Si	C	H	O
PC-470	48.2	39.9	8.4	0.8
Si-C ceramics	60.3	36.1	0.1	1.3

400°C以上では主として側鎖の熱分解による高分子量化と脱離が併起する。PCSの理論上の最大セラミック収率は84%程度、すなわち重量減少率は16%と予想。

(Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **18** (1983) 3633-3648.)

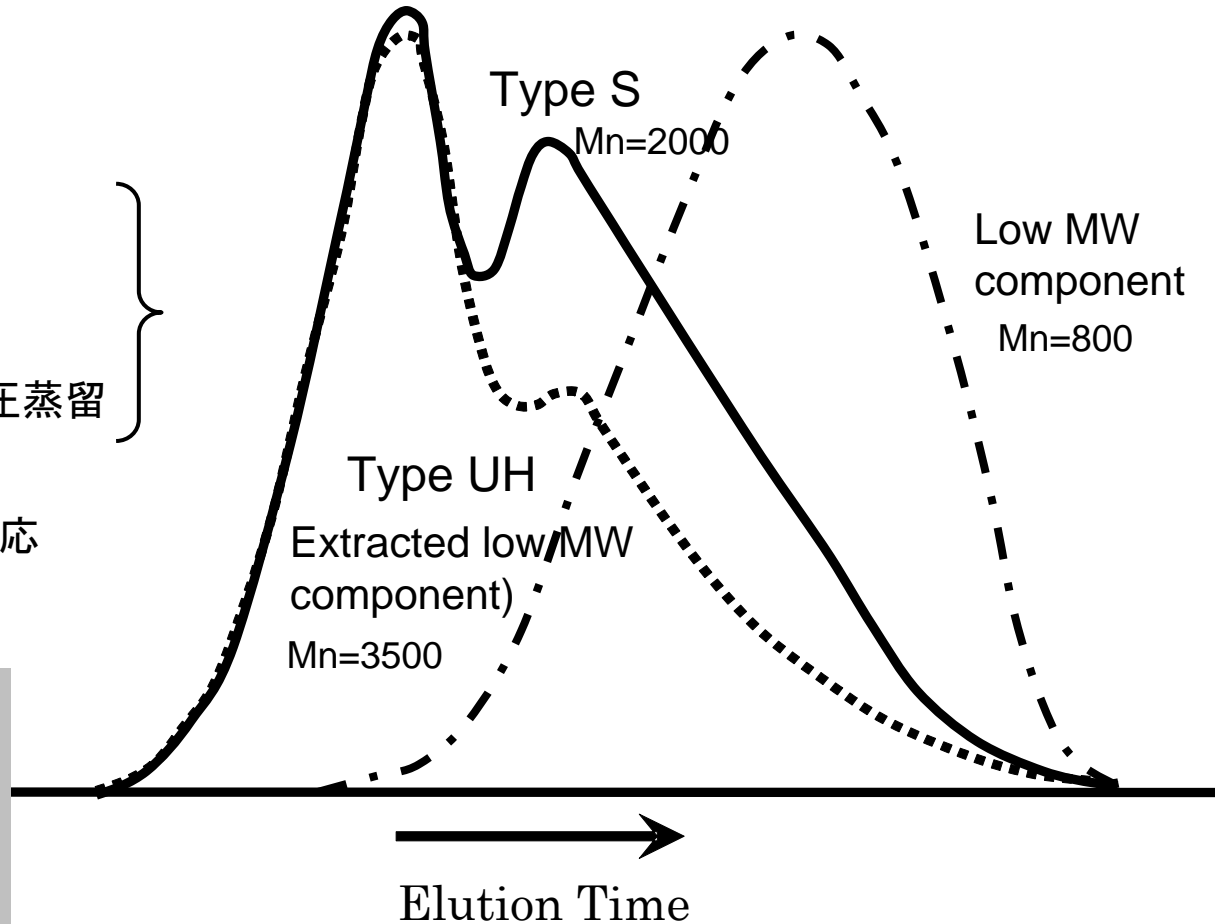
実験方法

PCSの分子量調整 (超高分子量化) 法

- 高温熱分解縮合
(反応の制御が困難)
- 溶媒分別法
沈殿法、抽出法
- 真空熱処理法
真空置換炉による高温減圧蒸留
- 光 (触媒) 反応法
光触媒リアクタ中での光反応



- PCS回収率
- 熱重量分析(Ar中1000°Cでのセラミック収率)
- XRD(L_{111} による結晶子サイズ)
- 成形体作製(寸法精度)
- SiC/SiC作製(密度)

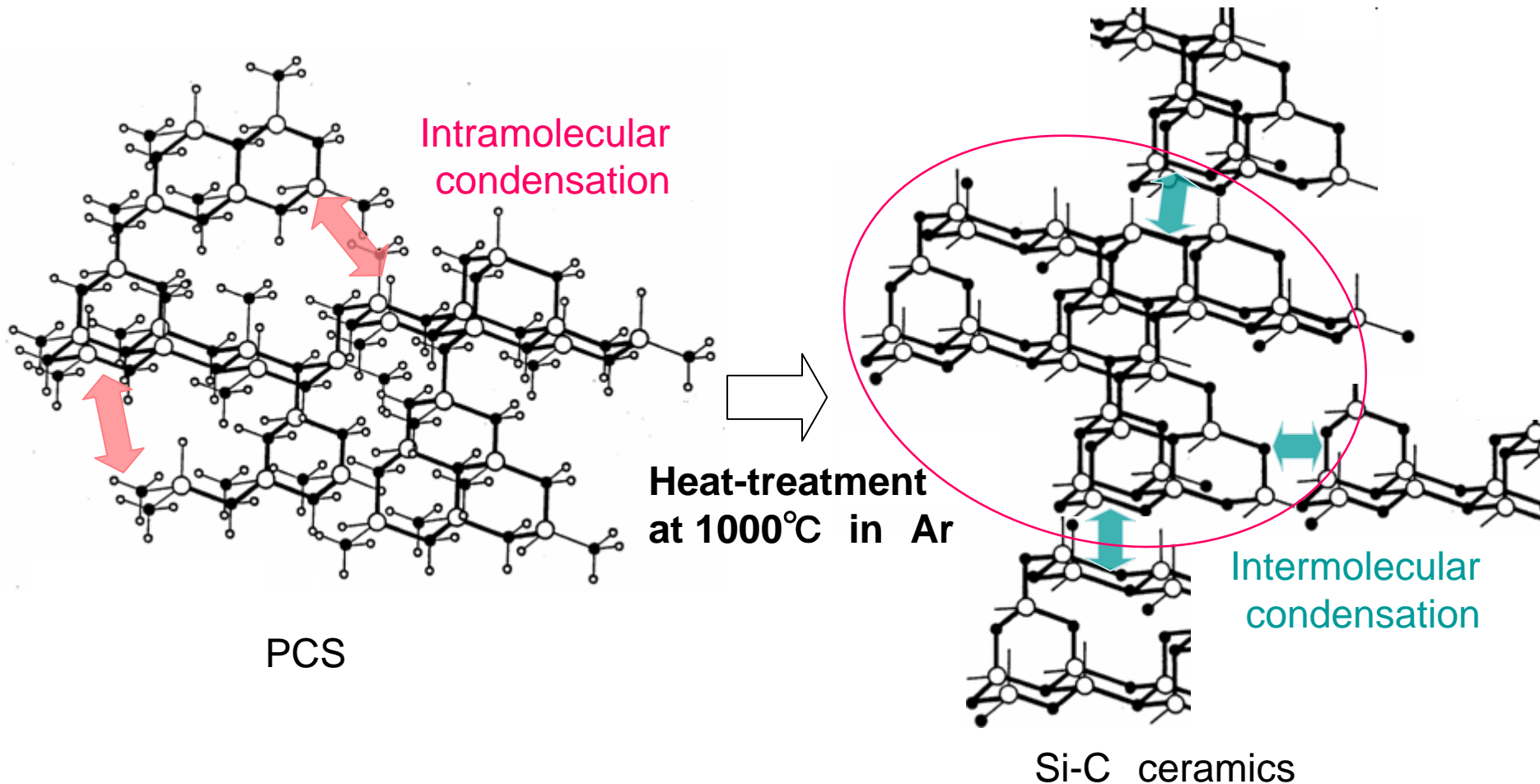


超高分子量PCSの検討方法

超高分子量PCS: 溶融状態を経ることなく1000°Cでセラミック化する微粉末PCS
得られたSi-CセラミックスのXRD測定を行い、Schererの式

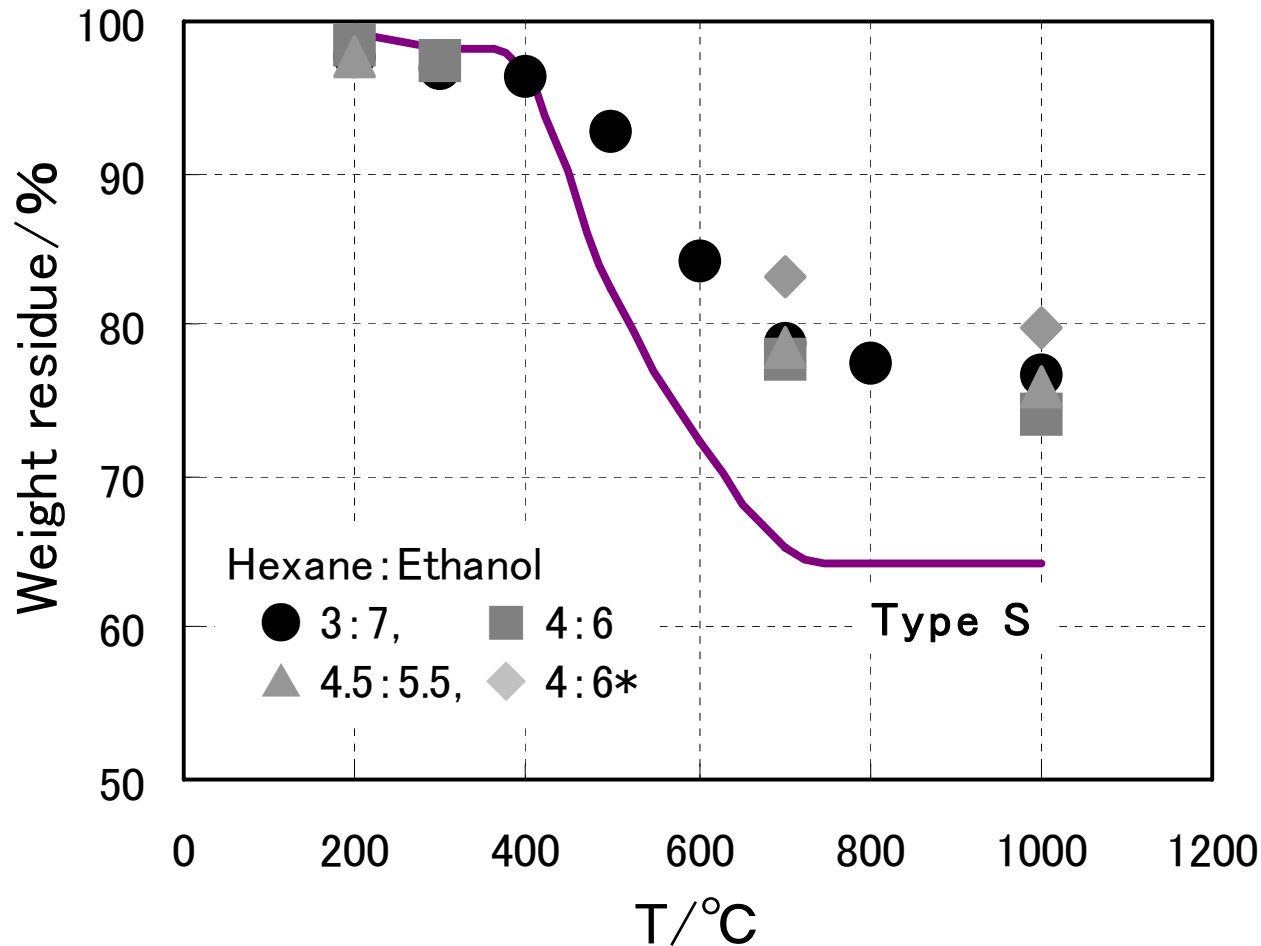
$$L_{111} = \lambda / \beta \cos \theta$$

を用いて β -SiCの(111)回折ピークから結晶子サイズを算出した。



溶媒分別法

小ロット(～5g)のPCS Type S から得られた高分子量PCSのTGA
理論セラミック収率に近づけることができた。

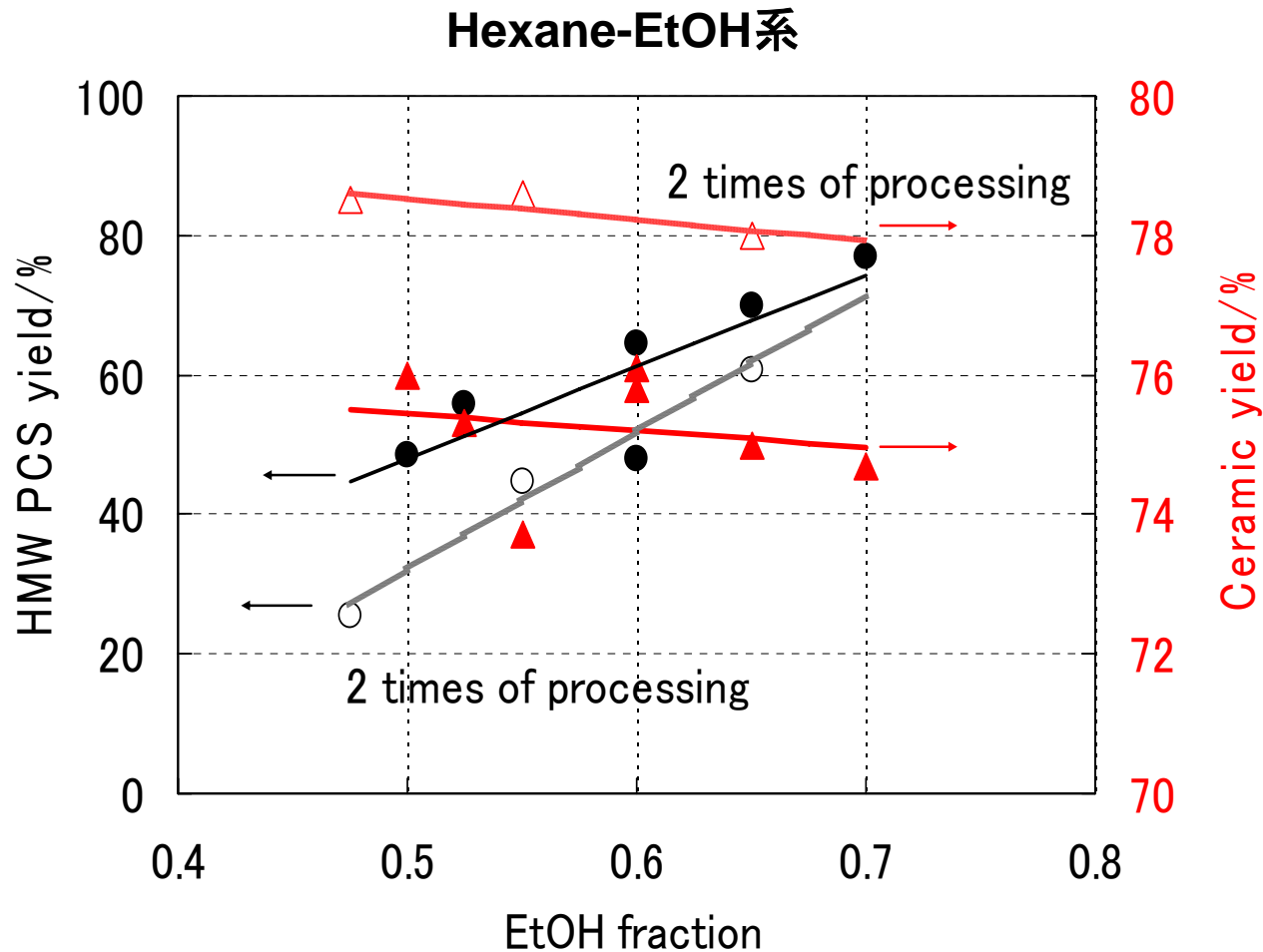


*precipitated by ethanol from PCS in hexane.

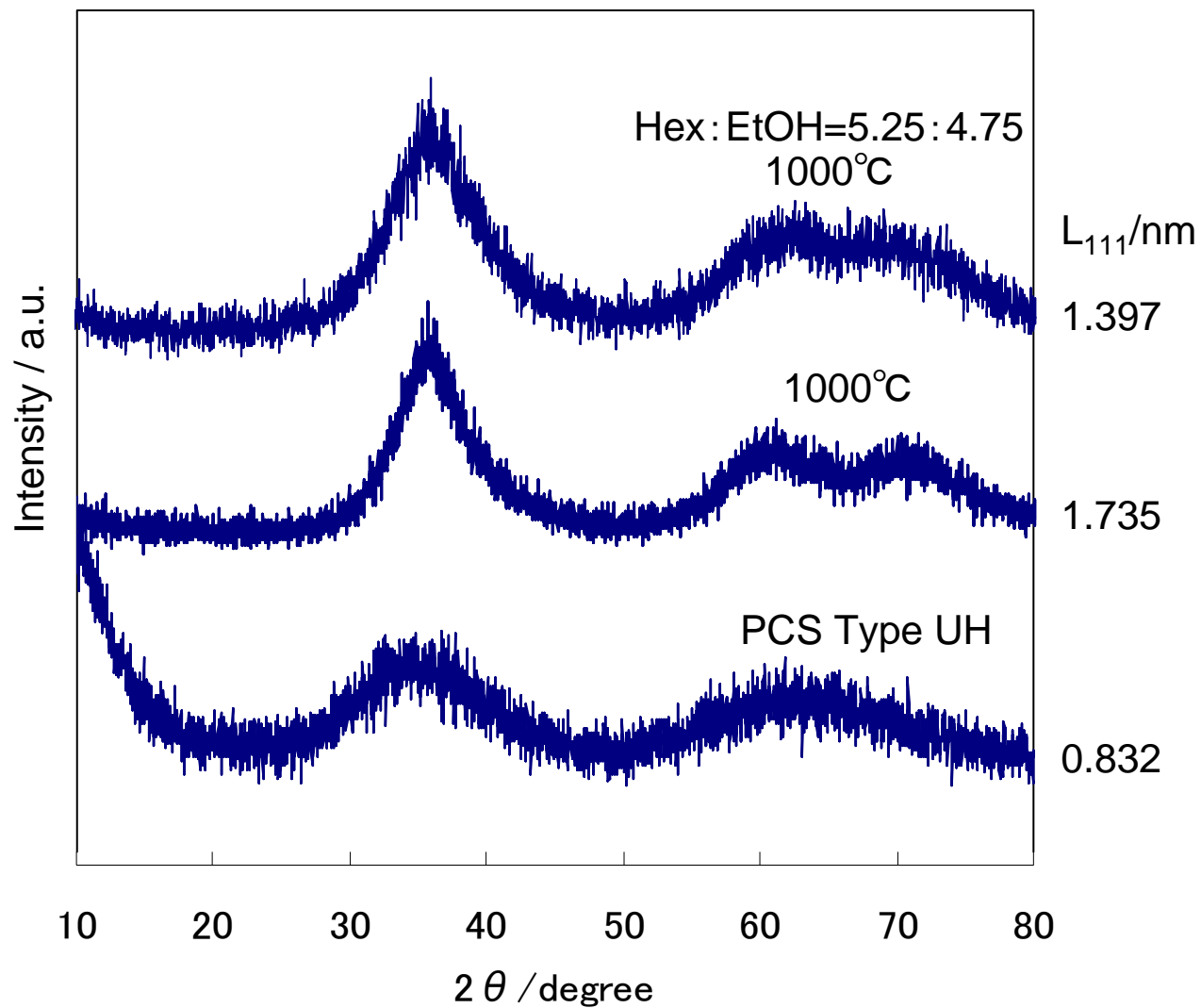
大口ツ(~80g) PCS Type S の処理

原料PCSからの超高分子量PCSの歩留まりは低く、実用的ではない。

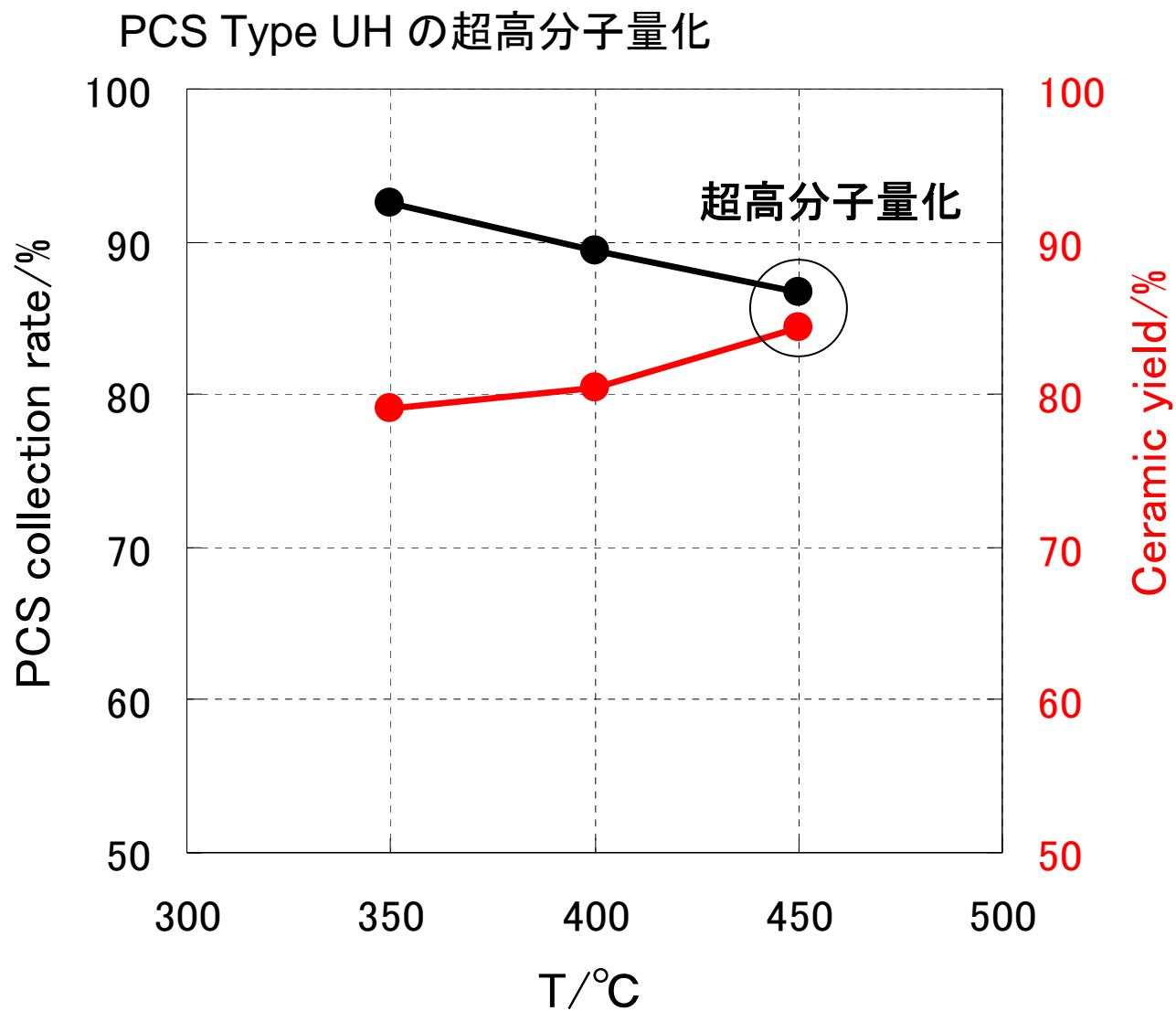
(超高分子量PCSの大量分別法として、直径約500 μ mのSiC系球状多孔質体を充填したカラムを用いた分別法を検討中。)



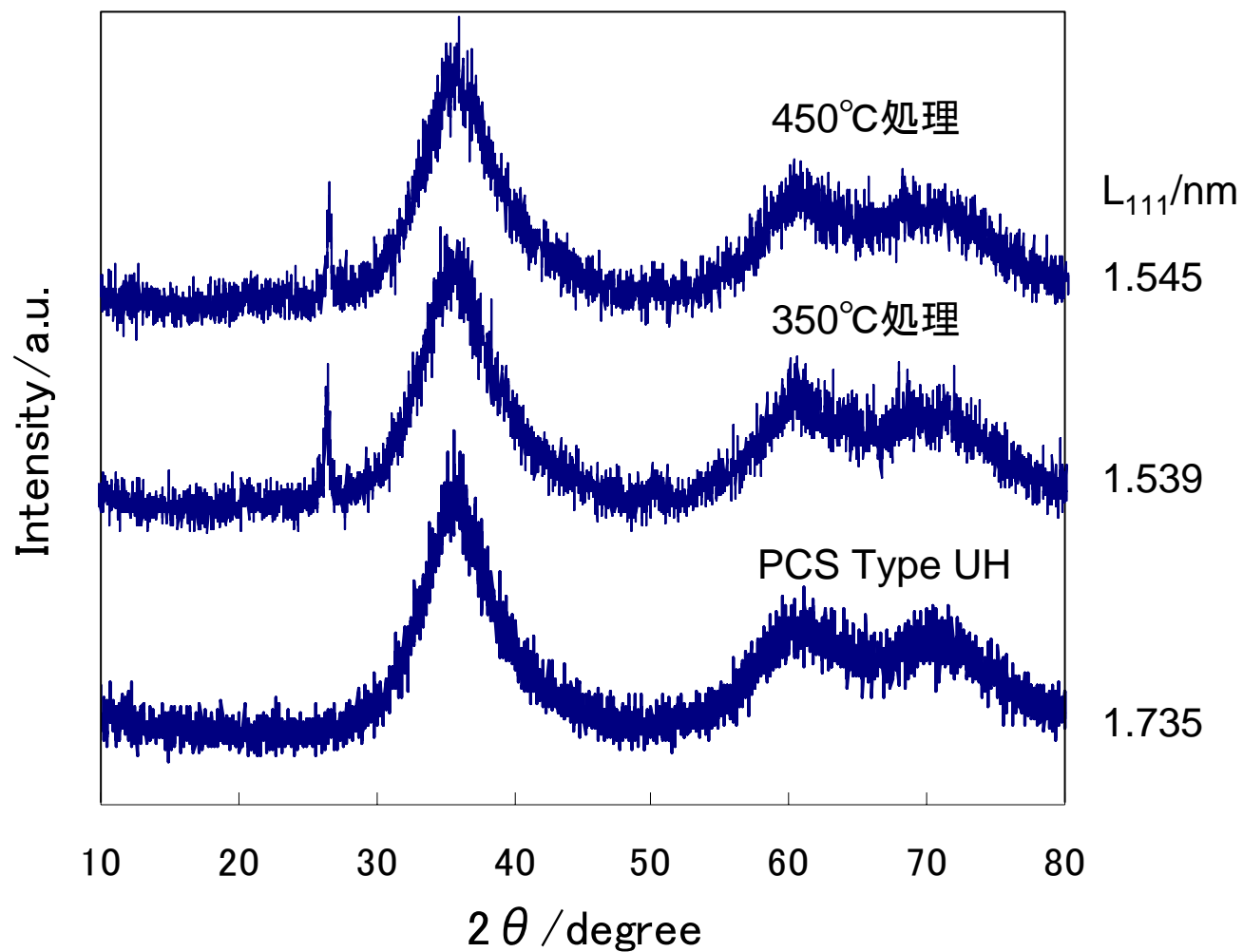
溶媒処理PCSから得られたSi-CセラミックスのXRD



真空熱処理による高分子量化



真空熱処理PCSから得られたSi-CセラミックスのXRD



光 (触媒) 反応法

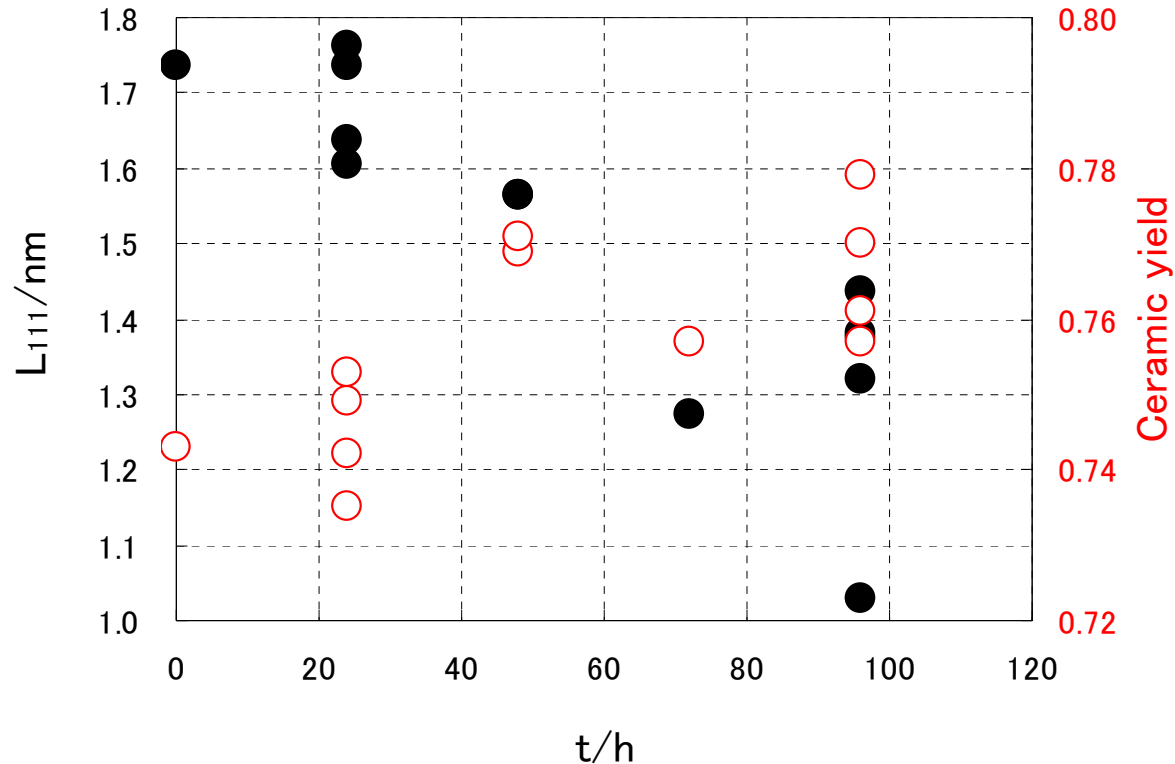
PCSの超高分子量化を効率的にかつ大量に処理するための方法



PCS Type UHは収率90%程度以上で高分子量PCSに転換
セラミック収率の増加

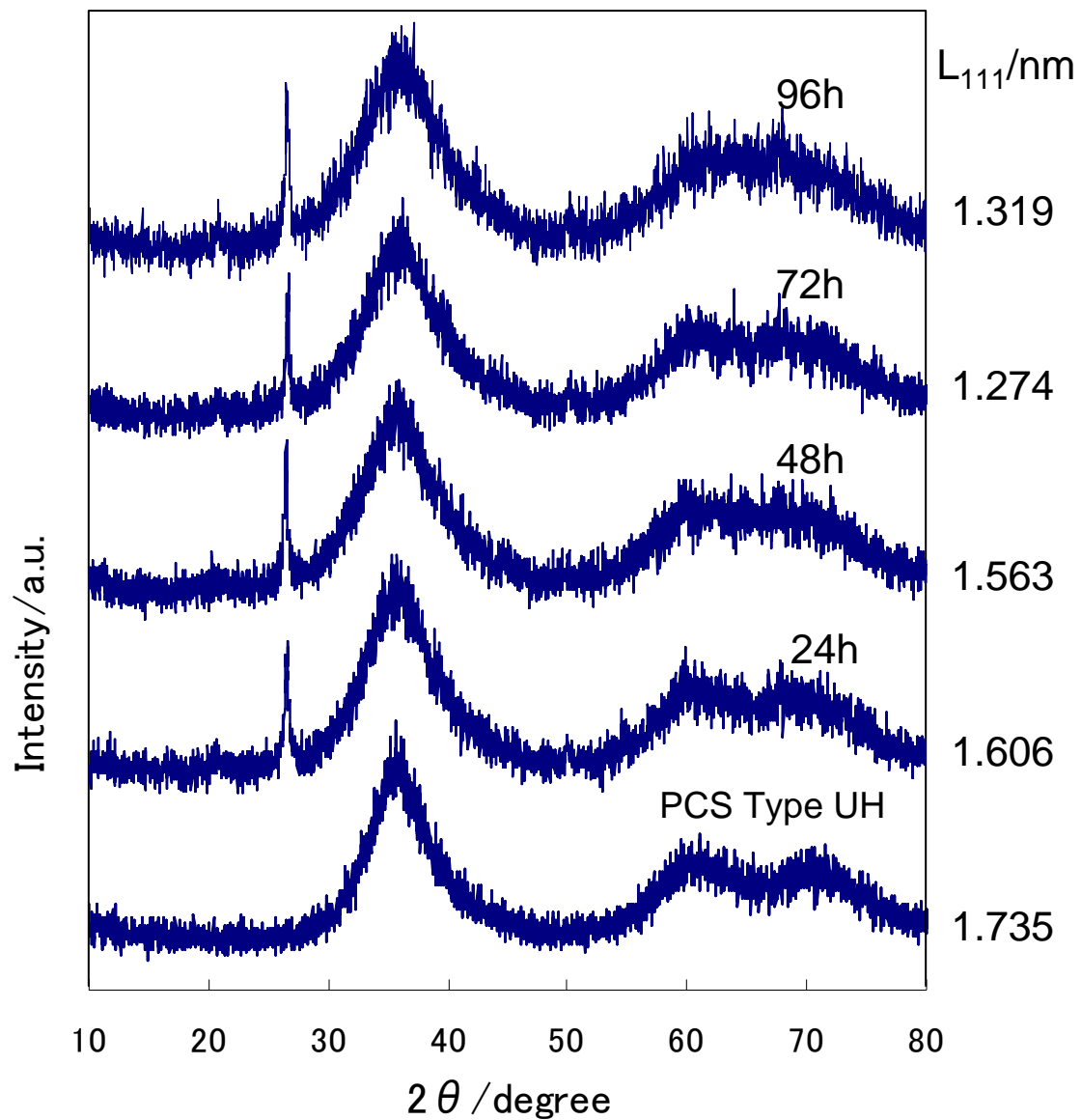


光触媒にアシストされた紫外線照射によるPCSの超高分子量化の可能性

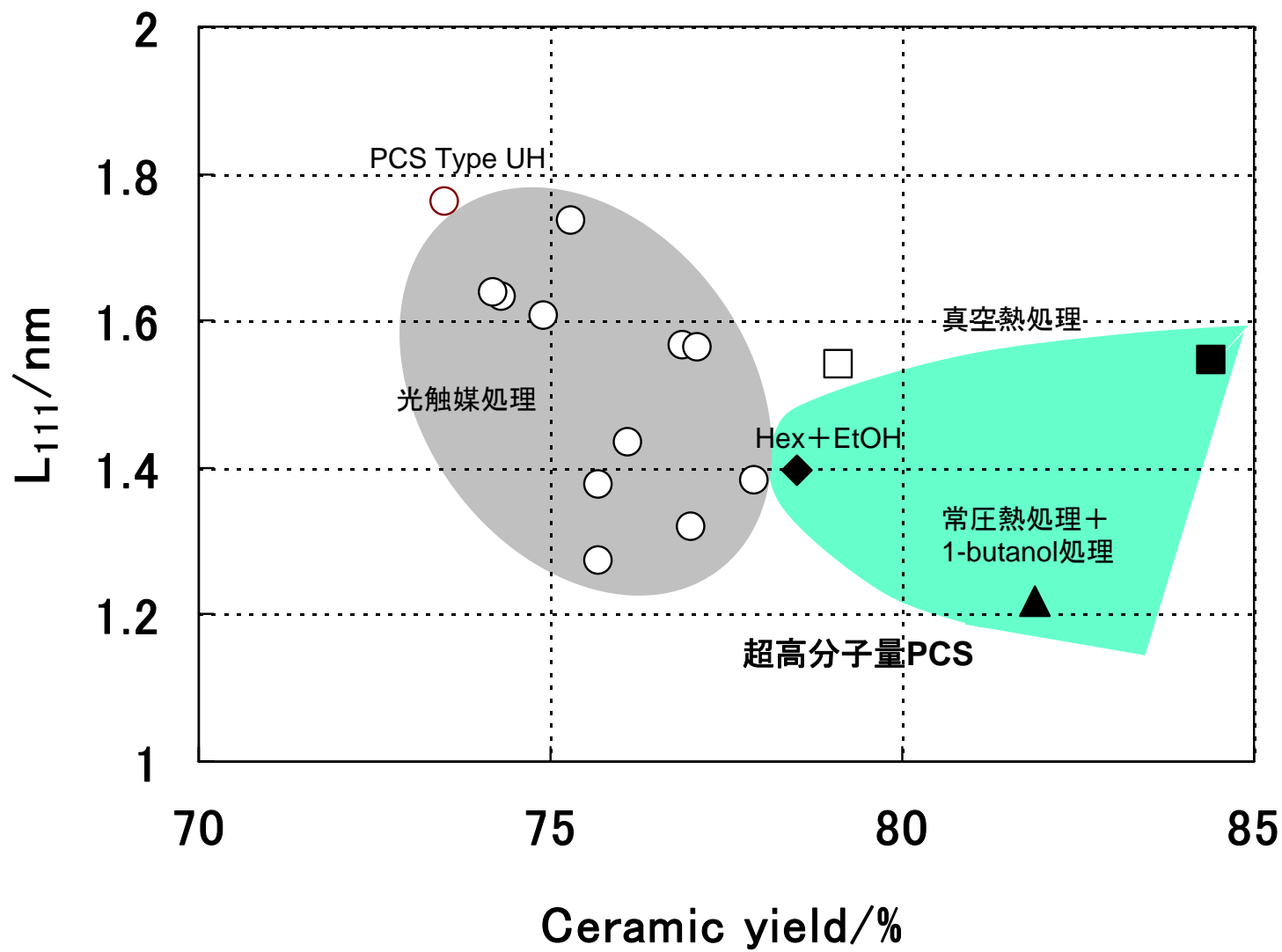


PCS Type UHの光触媒処理時間とセラミックス収率、Si-CセラミックスのL₁₁₁

光触媒処理されたPCSから1000°Cで得られたSi-CセラミックスのXRD



セラミック収率と L_{111}



SiC焼結体の作製

超高分子量PCS微粉末
+
ステアリン酸: 1wt%

8kN



$\rho : 1.10\text{g/cm}^{-3}$



溶融・変形

光触媒処理(216h)系



$\rho : 2.33\text{g/cm}^{-3}$
収縮率: 27.6%

溶媒分別系

PCS-derived SiC微粉末
+
超高分子量PCS微粉末: 10vol%
+
ステアリン酸: 2wt%

8kN



$\rho : 1.55\text{g/cm}^{-3}$



$\rho : 1.58\text{g/cm}^{-3}$
収縮率: 1.8%

真空熱処理系

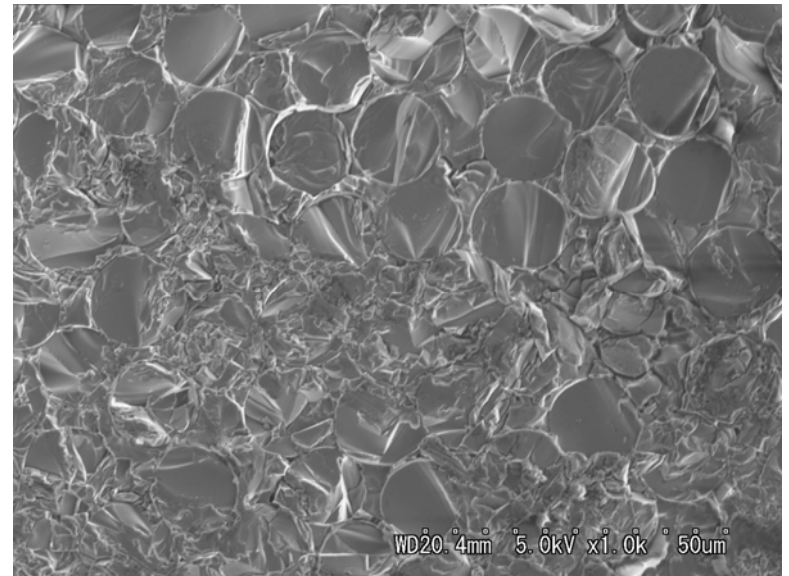
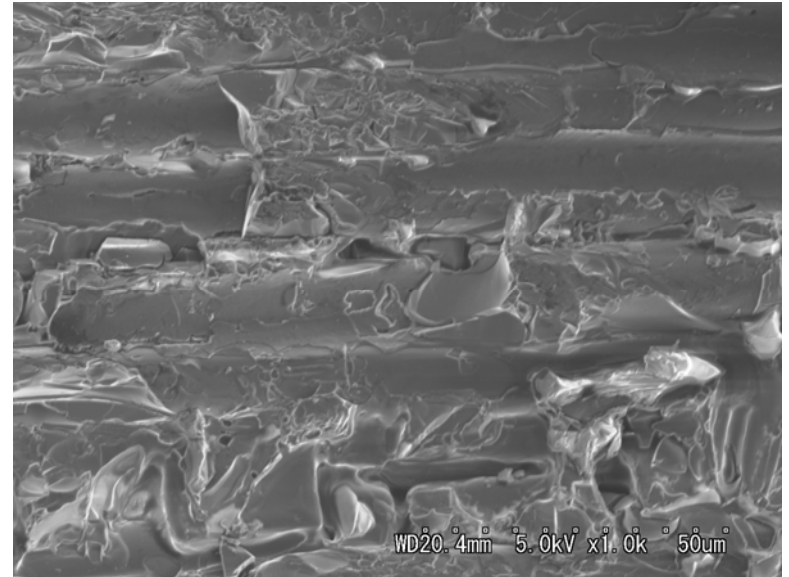
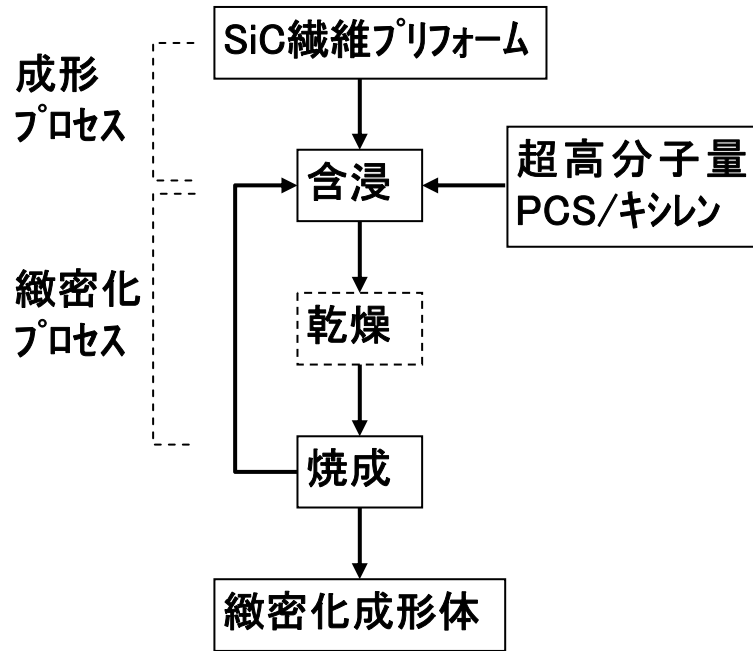
焼成
1000/100-1.0, Ar/250

不融性のPCS微粒子(+SiC微粒子)の自己焼結性



APIP法へ適用

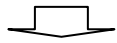
先進PIP法によるSiC/SiCの作製



まとめと今後の展開

超高分子量PCS

Si-Cナノ粒子を効率的にかつ安価で大量に製造するために検討中



- APIP法のスラリーへの適用
- バインダーレス自己焼結型Si-C成形体の原料

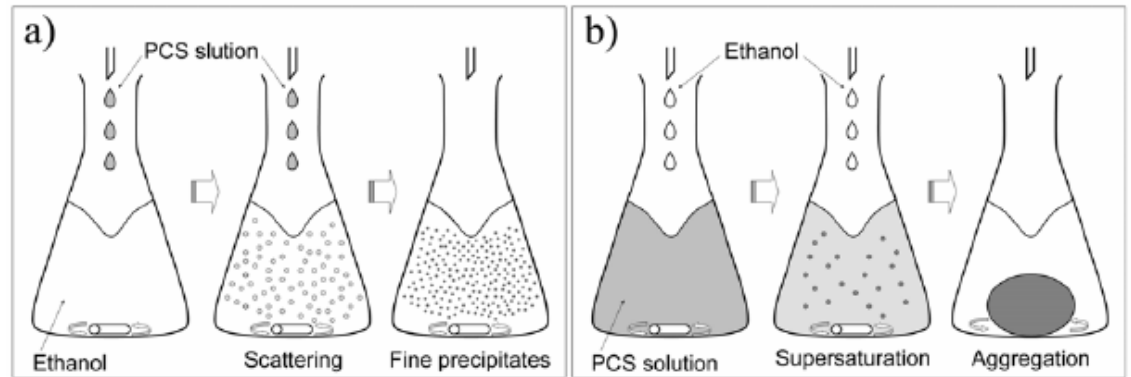


Fig. 1: Schematic view of the results on precipitation a): by gradual mixing the polycarbosilane solution into stirred ethanol (Method A), and b): by gradual mixing ethanol into the polycarbosilane solution (Method B).

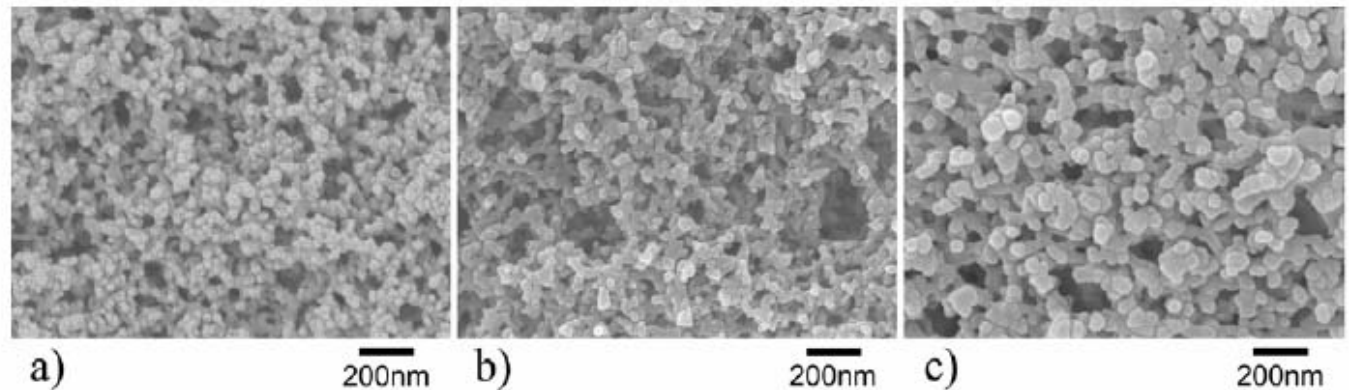
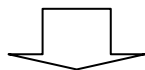


Fig. 2: Scanning electron micrographs showing the morphology of a): precipitated and dried powder, b): cured powder, and c): powder pyrolyzed at 1000°C.

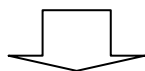
(S. Ishihara, T. Nishimura, and H. Tanaka, "Fine polycarbosilane particles for precursors of silicon carbide ceramics synthesized by precipitation processing in solvents", The Fifth World Congress on Particle Technology, 2006)

APIP法

気孔率10%以下のSiC/SiCの作製が可能になった。



Si-Cナノ粒子やCNTの利用による強度、気密性の向上、高熱伝導率化



- 原子力関連材料: 燃料被覆管、核融合炉用構造材料
- 宇宙材料: セラミックス系スラスタ、熱防御システム
- 対環境材料: 超耐酸化性炭素系複合材料の開発

無機分離材

- 耐熱構造材料: F-1 

SiC/SiCの実用化