



Title	ポリカルボシランの熱分解による炭化ケイ素連続繊維への転換に関する研究
Author(s)	長谷川, 良雄
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33034">https://hdl.handle.net/11094/33034</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	は <sup>は</sup> <sup>せ</sup> <sup>が</sup> <sup>わ</sup> <sup>よし</sup> <sup>お</sup> 長 谷 川 良 雄
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 5 7 0 号
学位授与の日付	昭 和 57 年 3 月 19 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	ポリカルボシランの熱分解による炭化ケイ素連続繊維への 転換に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 佐 野 忠 雄 教 授 塩 川 二 朗 教 授 井 本 正 介 教 授 田 中 敏 夫

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機ケイ素重合体であるポリカルボシランを出発物質とした炭化ケイ素と連続繊維の合成と、繊維の構造と機械的特性の関係およびポリカルボシランから炭化ケイ素への熱分解過程に関する研究で、本文 6 章よりなっている。

第 1 章は予備考察で、セラミック材料における炭化ケイ素連続繊維の位置づけと、本研究に関連の深い有機化合物の熱分解による無機化合物への転換過程に関する研究の現状を記述している。

第 2 章は出発物質のポリカルボシランとして、合成方法の異なる種類のポリカルボシランを選び、その合成と構造について、合成方法が異なると、ポリカルボシランの主鎖を形成するケイ素原子上の置換基と、カルボシラン化率が異なることを見出している。

第 3 章は各ポリカルボシランの熱分解による無機化過程について研究している。その結果、無機化過程は以下の 6 段階に区分できる。(低分子量ポリカルボシラン揮発) → (高分子量化) → (側鎖の熱分解) → (非晶質) → ( $\beta$ -SiC の結晶化) → ( $\beta$ -SiC の結晶成長)。各段階での生成物の構造は、出発物質であるポリカルボシランの構造に影響されることを明らかにしている。

第 4 章は各ポリカルボシランの溶融紡糸法により紡糸し、空气中で低温加熱(不融化处理)後、真空中で熱処理して炭化ケイ素連続繊維を合成し、その無機化過程について研究したものである。不融化处理により繊維中に導入された酸素原子は、ポリカルボシラン分子の架橋の役割をすることを明らかにし、不融化繊維の無機化過程は以下の 5 段階に区分している。(架橋構造の発達) → (側鎖の熱分解) → (非晶質) → ( $\beta$ -SiC の結晶化) →  $\beta$ -SiC の結晶成長)。そして不融化により導入された酸素原子は、 $\beta$ -SiC の結晶化を抑制し、結晶子の大きさをポリカルボシラン分子に相当する大きさに留

めておくことを明らかにしている。

5章は炭化ケイ素連続繊維の機械的特性と繊維の構造との関係を研究したもので、繊維の引張強度、ヤング率および密度は焼成温度に対して、600℃以下では低く、600—800℃では急激に上昇し、800—1200℃では除々に増加した。1200℃以上では引張強度の低下が顕著であり、 $\beta$ -SiCの結晶化に伴って低下することを明らかにし、また、焼成雰囲気により引張強度は変化し、非酸化ガス雰囲気中の焼成より結晶成長を抑制するが、繊維中の不融化により導入された酸素の残留量が多いため、 $\beta$ -SiC粒子間にクリストバライト相と閉孔が生成するために、繊維の密度が低下することを明らかにしている。

第6章は総括であり、以上の結果をまとめたものである。

### 論文の審査結果の要旨

有機ケイ素重合体の熱分解により得られる炭化ケイ素繊維の構造と機械的特性の関係を解明するにあたっては、有機ケイ素重合体の熱分解による無機化過程および熱分解生成物の構造の検討が必要である。

本論文は今後の高温構造材料として有望視されている炭化ケイ素繊維の原料であるポリカルボシランの熱分解による無機化過程、熱分解生成物の構造について研究し、考察を加えたものであって、主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) ポリカルボシランの熱分解による無機化過程での生成物の構造は、ポリカルボシランの構造に影響される。
- (2) 繊維の不融化処理のために導入された酸素原子は、炭化ケイ素の結晶化を遅らせる。
- (3) 炭化ケイ素繊維の機械的特性は、ポリカルボシランの無機化過程と対応した変化を示し、高温における強度低下の原因を明らかにしている。

以上のように、本論文は、炭化ケイ素繊維の構造と機械的特性の関係について多くの示唆を与え、高温材料の開発に寄与するところが大きく、材料工学ならびに工業上重要な貢献をなすものであり、博士論文として価値あるものと認める。