

## 学位論文題名

## 複合化による炭素材料の機能向上に関する研究

## 学位論文内容の要旨

人造黒鉛や炭素繊維／炭素複合材などの炭素材料は熱的・化学的に非常に安定であり、自己潤滑性や適度な電気伝導性があり、熱伝導性が高いなど多くの特長を有する。また、炭素の持つ多様性により、多くの種類の炭素材料が生み出されてきた。それゆえ、炭素材料は電気用、冶金用、機械用、半導体製造用、原子力用など広い工業分野に利用されている。炭素材料はこれらの優れた特長を持つ一方で、多孔質であるために強度が低くガス透過性であるほか、大気中では約400°Cから酸化による消耗が始まるなどの欠点があり、そのために用途が限定されるという問題がある。近年、用途の拡大をはかるために炭素材料のこれらの欠点を解決することが求められるのに加えて、科学技術の発達にともなって炭素材料に対する要求もより高度化および多様化している。炭素材料の原料や製造プロセスを制御してこれらの要求を満足することには限界があると考えられる。そこで本研究では、炭素材料を他の物質との複合化による欠点の改善や新たな機能の発現すなわち機能向上を目指した。

炭素材料における複合化として炭素繊維による方法が広く研究され、大きな成果を収めているが、本報告では複合化の手段として、炭素材料表面への樹脂または炭素膜のコーティング、炭素材料開気孔中への高融点金属や熔融無機物質の含浸、および微粒物質の混合の3つの方法を採用し、炭素材料中の開気孔の制御に着目した。生産性を考慮して、複合化のプロセスを簡便にして工業材料としての価値を保つことにも留意した。また、炭素材料の欠点の一つとしてガス透過性に着目し、その改善をはかるとともに新しい機能を与えることを目指した。

まず、ガス透過性を評価するために大型試験片を用いることが可能なガス透過率測定装置を作製した。化学プラントで使用されるような大型の高密度等方性黒鉛試験片を用いて測定したガス透過率は、小さな試験片で測定したガス透過率とほぼ一致した。異なる気孔半径や開気孔率を有する一連の試料について、ガス透過率と開気孔率や平均気孔半径の間に明確な相関性が認められた。そして、同じ種類の材料では開気孔率と平均気孔半径を設定すれば、ガス透過率が予測できることを示唆した。

ポリアミック酸溶液を塗付する簡便な方法によって炭素材料表面へのポリイミド樹脂並びにその炭素化膜のコーティングを行いガス透過性を低減させることを試みた。薄いコーティングを繰り返すことによりクラックの無い炭素化膜が得られ、それによってガス透過率を3桁減少させることができた。また、450°Cで硬化したポリイミド樹脂膜をコーティングした状態では、ガス透過率が5桁小さい $10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ となった。これらの試料中では分子流のみでガスが透過しているとみなすことができ、コーティング膜はかなり緻密であると考えられた。樹脂および炭素化膜のコーティングによってガス透過性を著しく低下させることが可能であることに加えて、炭素材料表面でのカーボンダストの発生を抑えることができ、環境しや断の機能が発現することが分かった。

炭素材料の気孔中へのSb、CuおよびAg金属、Sn-SbおよびCu-Ti合金の含浸を、含浸HIPを用いて融点より100~150°C高い温度、10~15MPaの圧力下で行った。等方性黒鉛へのSn-Sb合金およびSb含浸によりガス透過率を6桁小さい値 $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ とすることができるとともに、室温、大気中でのしゅう動試験により優れた固体潤滑材であることが分かった。特

に Sn-Sb 合金含浸等方性黒鉛では高い荷重下でも安定なしゅう動特性が得られた。また、Sb 含浸によって 400~550°C の温度で酸化消耗率を 1~2 桁小さくすることができた。Cu および Ag 含浸により炭素材料の電気抵抗はおよそ 1/2~1/3 の値となった。Cu 含浸により、熱伝導率の温度依存性は小さくなり、高温での値は基材よりもやや高くなった。Cu-Ti 合金を用いることによって、熱伝導率をさらに上げることができ、またガス透過率を大きく減少させることができた。

炭素材料の気孔中へ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびホウケイ酸ガラスの含浸を 1200°C、15MPa 下で行った。等方性黒鉛への B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびホウケイ酸ガラスの含浸では、半径が 1μm 以上の気孔がほとんどなくなり、ガス透過率が、10<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>/s から 10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/s と減少した。炭素繊維/炭素複合材への B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含浸では、約 10μm の気孔が残り、ガス透過率も 10<sup>-2</sup>cm<sup>2</sup>/s までしか低下させることができなかった。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含浸によって、800°C 以下の温度領域で炭素材料の酸化消耗を抑制することができ、同時にしゅう動特性を向上させ得ることが明らかとなった。

B<sub>4</sub>C (平均粒径:3μm) を混合、焼成することによってボロン含有炭素材料を作製した。ボロン濃度の異なる幾つかのボロン混合黒鉛を作製し、ボロン濃度の違いによる物理特性および酸化消耗率を測定した。ボロン混合黒鉛は、平均気孔半径が約 0.2μm と小さく、ガス透過率は 10<sup>-2</sup>cm<sup>2</sup>/s であった。ボロンを約 10mass% 以上含むことにより 800°C 以下の温度領域ではほぼ完全に酸化消耗が抑制でき、それ以上の温度ではボロン濃度が高い程、酸化消耗が少ないことが明らかとなった。また、ボロンを約 10mass% 以上含む材料を酸化させることによってガス透過率が 10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/s まで減少することが分かった。熱処理温度を異にしたボロン混合炭素繊維/炭素複合材を作製し、組織や構造の変化および耐酸化消耗特性を検討した。2400°C 以上の熱処理によって炭素繊維とマトリックス炭素との界面が消失することが見い出され、顕著な黒鉛構造の発達認められた。更に、ボロン混合黒鉛のプラズマ対向材としての適合性について検討した。ボロン混合黒鉛の水素イオンに対するエロージョン特性を調べ、化学スパッタリングが抑制されることを明らかにした。

以上の研究より、炭素材料と他の物質との複合化により炭素材料の欠点が改善されるとともに、新たな機能が発現することが示された。そして、これらの複合化のプロセスはいつでも、非常に迅速かつ簡便に行うことができ、工業プロセスとして採用可能と考えられる。本研究において複合化された炭素材料は、化学構造用部材や半導体製造用の部材、高温でのしゅう動材やパンタグラフのすり板などの集電材料、耐火材およびプラズマ対向材などへの利用が期待される。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 垣 道 夫  
副 査 教 授 日 野 友 明  
副 査 教 授 伊 藤 博 徳

学 位 論 文 題 名

## 複合化による炭素材料の機能向上に関する研究

炭素材料は熱的、化学的に安定であるとともに、潤滑特性、電気伝導特性、熱伝導特性、高温機械特性に優れ、多くの工業分野で使われている。特に、航空・宇宙、原子力、半導体などの最先端産業を支える重要な材料であり、基礎科学から応用工学に至るまでの広い範囲の研究が世界的に行われている。それとともに、炭素材料の性能、機能への要求もますます厳しくなっている。炭素材料の大きな欠点として、ガスを容易に透過することそして高温空气中で容易に酸化消耗することが挙げられ、そのために炭素材料の使用環境が著しく限定されている。先端技術のさらなる発展のためにも、これらの欠点が改良されることが強く望まれている。

本論文は、炭素材料を他の物質と複合化させることによって、炭素材料としての優れた特性を保持したまま、これらの欠点を改善するとともに、機能の向上さらには新しい機能の発現を、工学的立場で研究を行ったものである。

複合化の手法としては、炭素材料表面への樹脂または炭素膜のコーティング、炭素材料開気孔中への高融点金属や熔融無機物質の含浸、および微粒無機物質の混合の3つの方法を採用した。複合化によるガス透過性の改善を目指すとともに、複合化プロセスの簡便化、生産性にも留意した。

ガス透過性の評価に、実際に使用される大型の試験片を用いることが可能な測定装置を作成した。ガス透過率と開気孔率や平均気孔半径との間に明確な相関性を認めた。

炭素前駆体としてのポリアミック酸を塗布する簡便な方法によって、炭素材料表面にポリイミド樹脂膜をコーティングし、さらにそれを炭素化することによって炭素膜のコーティングに成功した。これらのコーティングによって、ガス透過率を著しく低下させることができるのみでなく、カーボンドストの発生を押さえるなどの環境遮断機能を新たに発現させることができた。

炭素材料の気孔中へ、高融点金属 (Sb, Cu, Ag, および Sn-Sb, Cu-Ti 合金) および熔融無機物質 ( $B_2O_3$ , およびホウケイ酸ガラス) を高温加圧下で含浸することはガス透過率の低減に極めて有効であった。さらに、高荷重下での安定したしゅう動特性、 $400\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ での優れた耐酸化性、電気抵抗の低下などの機能向上を達成することができた。

炭化ボロン微粒子を混合、焼成することによってボロン含有炭素材料を作製した。ボロンの混合によって、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の温度領域では完全に酸化消耗を抑制することができ、ガス透過率も低く押さえることができた。また、この手法を炭素繊維/炭素複合材に適用す

ることによって、黒鉛化が促進されるとともに、水素イオンによる化学スパッタリングが抑制され、プラズマ対向材としての特性発現に成功した。

以上のように本論文は、コーティング、含浸、混合の3つの手法を用いた炭素材料への他の物質との複合化が、ガス透過性を改善するとともに、しゅう動、電気伝導、熱伝導、さらに耐酸化などの機能の向上、さらに環境遮断機能あるいは水素イオンによる耐エロージョン機能などの新しい機能の発現に有効であることを示した。

これを要するに、著者は、炭素材料の機能向上に対して複合化が極めて有効な手段であることを見出し、そのプロセスを工学的見地で確立したものであり、材料科学および工学、特に炭素材料の科学および工学に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。