耐 熱 性 繊 維

岡 村 清 人

1. はじめに

耐熱性繊維の発展は複合材料の進展と密接に関連している。先端構造材料として注目されているセラミックス系複合材料に関する一連の国際会議が1998年日本で開催された。それらはJFCC Workshop¹⁾, HT-CMC³⁾およびそのSatellite会議として行われたJUTEM Workshop³⁾である。特にHT-CMC³⁾では海外からの発表者が60%以上あり、国際的な動向を知る上において重要な会議であった。話題は、連続繊維で強化された複合材料(Continuous Fiber Reinforced Ceramic Composite, 略称CFCC)に関する、合成、機械的特性そして工業材料としての信頼性であった。CFCCとしては、炭化ケイ素(SiC)系連続繊維で強化されたSiC(SiC/SiC)複合材料が中心であったが、アルミナ(Al_2O_3)系連続繊維で強化された Al_2O_3 系複合材料も注目された。セラミックス系複合材料におけるSiC/SiCの研究が活発に行われるようになったのは、日本におけるSiC系強化繊維の弛まない開発がある。本稿では有機ケイ素ポリマーから、「有機—無機変換」により製造されているSiC系繊維を中心とする耐熱性繊維の動向と将来の展望について述べる。

2. SiC系繊維の発展過程

炭化ケイ素(SiC)系連続繊維は、1970年代半ばに、有機ケイ素ポリマーのポリカルボシラン(略称、PCS)の焼成による、「有機—無機変換」の方法により日本独自の技術で開発された⁴⁾。このSiC系繊維は、しなやかな、細い繊

維(直径約 $10\mu m$)であり、1980年代の前半に日本カーボン(株)が工業化に成功し⁵⁾、今日ニカロン(Nicalon)の商品名で製造・販売されている。続いて、ポリチタノカルボシラン(PCSにTiが含有しているポリマー)からSi-Ti-C-O系繊維(チラノ, Tyranno)が宇部興産(株)から開発された。これらのSiC系セラミック繊維は高強度を有し、1500K付近まで、耐熱性・耐酸化性があり、また金属とも比較的反応し難いため、金属材料の強化繊維として期待され、当初アルミニウムをマトリックスとする複合材料(Metal Matrix Composite, MMC)の研究が活発になった。Nicalon強化アルミニウムプリフォームワイヤ、チラノ強化アルミニウムなどの複合材料の工業化研究が行われた。一方この時期米国では、AVCO(株)において、タングステン線を芯線とし化学気相析出法(CVD)によりボロン繊維や炭素繊維を芯線とする太い炭化ケイ素繊維(SCS-6)が製造されていた。現在ではTEXTRON(株)で製造・販売されている。SCS-6強化アルミニウム複合材料の構造材料への応用が盛んに行われていた。この時期に開発されたNicalon NL200, Tyranno Lox M, SCS-6などは第一世代の耐熱性繊維である。

この間、繊維強化セラミックス系複合材料の研究は、1970年代に開発されたSiC系連続繊維などの耐熱性を活かした研究が、1980年後半から活発に始められた。ニカロンで強化されたりチウム・アルミノシリケートガラス(SiC/LAS, CompoglasTM)⁶⁾が、スラリーホットプレス法により合成され、優れた破壊靱性値を有していたことから、高温構造材料としての応用が急速に期待されるようになって

Heat-Resisting Ceramic Fibers

著者紹介 KIYOHITO OKAMURA

Department of Metallurgy and Materials Science, College of Engineering, Osaka Prefecture University
大阪府立大学工学部材料工学科 教授 理学博士

著者は、高温材料工学(セラミック構造材料)を専門とされ、朝日賞(1976年)、日本放射線化学会賞(1992年)、石川カーボン賞(1995年)を受賞されている。著書に、「Ceramic Fibers from Polymer Precursors」(分担執筆、Marcel Dekker, 1999年)、「大学院無機化学」(分担執筆、講談社、1992年)他多数がある。趣味は、散策、スポーツ、自然鑑賞、囲碁とのこと。

本稿では、「有機—無機変換」により微細な複合組織を有する超耐熱性SiC系繊維が合成されることについて解説していただいた。

た。さらに、SiC系繊維織物の間隙に、化学気相析出法を用いて、SiCセラミックスを注入させる方法(CVI法)によりSiC系繊維強化炭化ケイ素複合材料(SiC/SiC, Cerasep)⁷⁾が開発され、ガスタービンのブレードとして製作されていることから一層注目されるようになった。それらの研究開発の結果として、繊維強化セラミックス系複合材料が高耐熱性・高強度・高靱性材料としてさらに一層利用されるためには、強化繊維の高温特性の向上が望まれた。

3. 繊維特性の向上に関する研究開発

ポリカルボシラン(略称、PCS)から「有機—無機変換」の方法により得られるSiC系繊維の合成方法の概略を図1に示す。有機ケイ素ポリマーのPCSは次に示す2つの分子構造単位

が、ほぼ同じ割合で存在するポリマーである。不融化は溶融紡糸したPCSポリマー繊維を不溶・不融にするプロセスでSiC繊維化において不可欠なプロセスである。ポリマー繊維をその状態で焼成した場合、溶融により繊維形状が保持されないが、不融化により高架橋化された不溶・不融のポリマー繊維を用いれば、焼成によりSiC繊維化の際に、繊維形状を保持させることができる。一般には熱酸化不融化法が用いられているため、約12mass%の酸素がSiC繊維には含まれている。その組成は原子比で示すと $\text{SiC}_{1.21}\text{O}_{0.40}$ である。この不融化により得られるSiC系繊維はニカロンNL-200の商品名で販売されている。NL-200のX線回折像はブロードであり、非晶質状態を示しているが、透過電子顕微鏡観察(TEM)では、この繊維はSi-C-O結合の骨格からなるアモルファス相に β -SiC微結晶(結晶子の大きさ: 約2nm)が均一に分散した微細組織構造であることを示している。1500K以上の高温においてこのアモルファス相は、次式(1)に示す、拡散律速型の粒成長によって支配される高温熱分解反応により β -SiCに相変態する⁸⁻¹¹⁾。

この高温熱分解反応によりSiO、COガス発生が起こり、繊維形態が変化して強度が急激に減少する。高温で強度を

保持させるためには、このアモルファス相を制御し、酸素濃度を減少させることによりSiO、COガス発生を抑制する必要がある。繊維の高温特性を向上させる方法として、以下に示す方法が研究開発されている。

(1)酸素を必要としない不融化方法の開発。ポリカルボシランの放射線(電子線や γ 線など)照射による架橋反応を利用した方法である。反応の概略を図2に示す。PCS(数平均分子量: 約2000, 融点: 約500K)のHeガス雰囲気中での放射線照射によりSiやCのラジカルが生成し、直ちにSi-Cが結合し、高分子量化が起こり不融化される。酸化性雰囲気中では過酸化ラジカルが生成し、放射線酸化不融化されるが、熱酸化不融化法に比較して低酸素量で不融化が可能であり、酸素含有量を制御することも容易である。工業化に際して、電子線照射による不融化方法が開発され、酸素含有量の少ない(1mass%以下)、1800Kでも引張強度が低下しないSiC系繊維がHI-Nicalonの商品で製造されている¹²⁻¹⁵⁾。さらに電子線不融化ポリマー繊維をSiC化する際に焼成雰囲気を水素ガスで行うことにより高純度のSiC繊維が開発され、現在HI-Nicalon-Sとして工業化されている^{15,16)}。ここでPCSから得られるNicalon

図2 放射線照射による不融化機構の概略

図1 「有機—無機変換」の方法によるSiC系繊維の合成方法

NL200, HI-Nicalon, HI-Nicalon-Sに関して繊維断面における微細組織構造の違いを模式的に図3に示す。これらの繊維の応用はセラミックス系複合材料の強化材としてばかりでなく、HI-Nicalonで強化したアルミニウムプリフォームワイヤーの複合電線¹⁷⁾への応用が期待されている。これは、電力需要の増加に伴い、送電線の大容量化、低弛度化、軽量化、耐熱性を目的として計画されている。なおチタノ系においても、TiおよびZr含有PCS系ポリマーから電子線不融法を用いて、Lox EおよびZEの商品名でそれぞれ、耐熱性が向上された繊維が開発されている¹⁸⁾。

Schematic representation of micro-structure for Nicalon, HI-Nicalon and HI-Nicalon-S.

図3 Nicalon系繊維の微細組織構造のモデル

(2)不融化を必要としないポリマーの研究開発。例えば高分子量化したPCSを用いて2000K級の超耐熱性SiC系繊維(UF, UF-HM)¹⁹⁾が実験室規模で作られている。直径10~15 μm 、引張り強度は2.5~3.5GPaである。その他、独国でも興味あるケイ素系ポリマーが活発に研究開発されている²⁰⁾。

最近特に注目されている方法に、(3)高温熱分解を利用して自己常圧焼結させる方法がある。不融化ポリマー繊維を1200~1400Kで焼成して得られたアモルファスSiC系繊維を1800K以上の高温で熱処理することにより(1)式の熱分解反応に伴い生成した活性な表面を持つ β -SiC微粒子が自己焼結して、直径約10 μm 高純度SiC繊維が得られる。その際には、ボロンやアルミニウムが焼結助剤として添加される。この興味深い方法により、2000K級の超耐熱性を有する、ヤング率の高い繊維が得られる。この方法で製造されている繊維はSylramic^{21,22)}であり、助剤を用いずにポリマーを改質して焼結された繊維にTyranno-SA^{23,24)}がある。上記に示した各種のSiC系繊維の特性を表1に示す。

4. 酸化物系セラミック繊維

SiC系繊維以外ではアルミナ系(Al_2O_3)連続繊維が注目されている。米国3M社において精力的に耐熱性の改善に向けて、地道な研究開発が行われており、Nextel610²⁵⁾、

表1 セラミック連続繊維の特性

	SiC Fibers							Al ₂ O ₃ Fiber	
	Nicalon ^{15,16)}			Tyranno ^{18,24)}				Sylramic ²¹⁾	Nextel 720 ^{26,27)}
	NL-200	HI-Nicalon	HI-Nicalon-S	Lox M	ZMI	ZE	SA		
Atomic Composition	SiC _{1.34} O _{0.36}	SiC _{1.39} O _{0.01}	SiC _{1.05}	SiTi _{0.02} C _{1.37} O _{0.32}	SiZr _{<0.01} C _{1.44} O _{0.24}	SiZr _{<0.01} C _{1.52} O _{0.05}	SiC O, Al _{<0.008}	SiCTi _{0.02} B _{0.09} O _{0.02}	85%Al ₂ O ₃ • 15%SiO ₂
Tensile Strength (GPa)	3.0	2.8	2.6	3.3	3.4	3.5	2.8	2.8	2.1
Tensile Modulus (GPa)	220	270	420	187	200	233	420	400	260
Elongation(%)	1.4	1.0	0.6	1.8	1.7	1.5	0.7	0.7	—
Density(g·cm ⁻³)	2.55	2.74	3.10	2.48	2.48	2.55	3.02	>3.1	3.4
Diameter(μm)	14	14	12	11	11	11	10	10	12
Specific Resistivity ($\Omega\cdot\text{cm}$)	10 ³ -10 ⁴	1.4	0.1	30	2.0	0.3	—	—	—
Thermal Expansion coeff. (10 ⁻⁶ /K)	3.2 (25-500°C)	3.5 (25-500°C)	—	—	—	—	—	5.4 (20-1320°C)	6.0 (25-1000°C)
Thermal Conductivity(w/mK)	2.97(25°C) 2.20(500°C)	7.77(25°C) 10.1(500°C)	18.4(25°C) 16.3(500°C)	—	2.52	—	64.6	40-45	—

Nextel 720^{26,27)}など、優れた特性を有している繊維が商品化されている。特にNextel 720は α -アルミナにムライト相を含む酸化物繊維で、1300-1500Kの温度範囲内において信頼性のある強度を有し優れたクリープ特性を有している。主な性質を表1に示す。Al₂O₃系連続繊維で強化されたCFCCは酸化特性に優れ、比較的低コストで得られるためHT-CMC 3の会議では注目された。

5. まとめ

1980年後半から、「有機—無機変換」の方法により合成されているSiC系セラミック繊維の高温特性について、通産省工業技術院の国家プロジェクト「産業科学技術研究開発制度」のもとで超耐環境性先進材料の研究開発などの研究を含めて国内外で活発に、創意ある方法で行われた。その結果、ニカロン系のHI-Nicalon、チラノ系のLox E, ZE, ZMIなどの1800Kクラスの耐熱特性を有する繊維が開発された。そして今日では、上記の耐熱性を凌駕する2000Kに耐える、SiC系セラミック繊維、焼結型繊維であるHI-Nicalon-S, SA, Sylramicが工業的規模で製造され始めている。これらの繊維の耐熱性を温度範囲をもとに、模式的に図4に示す。

図4 主なセラミック繊維の耐熱性による分類

今後の発展において、これらのSiC系繊維の高温クリープ特性などが現在、明らかにされつつあり、またセラミックスをマトリックスとする複合材料のタービンブレードなどへの応用研究が精力的に行われており、これらの研究成果をフィードバックしながら、優れたセラミック繊維の開発が行われるものと思われる。さらにセラミック繊維の工業化が、低コストで行われることが望まれている。「有機—無機変換」の方法は、ポリマーから繊維やマトリックスを一体成形できる方法であり、変換時に発生するCH₄, H₂ガスの抑制できるポリマーの開発、酸素含有量をできるだけ少なくして高温においてSiO₂, COガス発

生の抑制を考慮しながら、有機から無機にスマートに変換できるように、材料設計されることが期待されている。

参考文献

- 1) Proceedings of the Japan Fine Ceramics Center (JFCC) International Workshop on Fine Ceramics '98 held in Nagoya, Japan, March 12-13, 1998.
- 2) Proceedings of the 3rd International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 3) held in Osaka, Japan, September 6-9, 1998.
- 3) Advanced Composite Materials, Vol. 8, 1999, Special Issue on the Workshop for Processing, Designing, Testing and Standardization of Ceramic Matrix Composites by JUTEM at Tajimi, Japan, September 10-11, 1998.
- 4) S. Yajima, "Handbook of Composites, Vol.1 Strong Fibres" edited by W. Watt and B. W. Perov, North-Holland, 1985, p.201.
- 5) T. Ishikawa and T. Nagaoki, "Recent Carbon Technology Including Carbon and SiC Fibers", JEC Press Inc., (1983) p.348.
- 6) K. M. Prewo, J. J. Brennan and G. K. Layden *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 305 (1986).
- 7) P. J. Lamicq, G. A. Bernhart, M. M. Dauchier and J. G. Mace *ibid.*, **65**, 336 (1986).
- 8) T. Mah et al., *J. Mater. Sci.*, **19**, 1191 (1984).
- 9) K. Luthra, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C-231 (1986).
- 10) K. Okamura, M. Sato, T. Matsuzawa and Y. Hasegawa, *Polymer Preprints*, **25**, 6 (1984).
- 11) T. Shimoo, H. Chen and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **29**, 456 (1994).
- 12) K. Okamura and T. Seguchi, *J. Inorganic and Organometallic Polymers*, **2**, 171 (1992).
- 13) T. Seguchi, M. Sugimoto and K. Okamura, Proceedings of HT-CMC-1 6th European Conference on Composite Materials 20-24 September 1993, Bordeaux, p.33.
- 14) M. Sugimoto, Y. Shimoo, K. Okamura and T. Seguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1013 (1995) and **78**, 1849 (1995).
- 15) M. Takeda, J. Sakamoto, A. Saeki, and H. Ichikawa, *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, **17**, 35 (1996).
- 16) A. Urano, J. Sakamoto, M. Takeda and Y. Imai, *ibid.*, **19**[3], 55 (1998).

- 17) Y. Yasutomi et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**[11], 1124(1998).
- 18) K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya and T. Yamamura, *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, **18**, 113(1997).
- 19) M. D. Sacks, G. W. Scheffele, L. Zhang and Y. Yang, *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, **19**, 73(1998).
- 20) R. Reidel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill and F. Aldinger, *Nature*, **382**, 796(1996).
- 21) Y. Xu, A. Zangvil, J. Lipowitz, J. A. Rabe and G. A. Zank, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 3034(1993).
- 22) J. Lipowitz, J. A. Rabe, A. Zagvil and Y. Xu, *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, **18**, 147(1997).
- 23) T. Ishikawa, Y. Kotoku, K. Kumagawa, T. Yamamura and T. Nagasawa, *Nature*, **391**, 773(1998).
- 24) K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya and T. Yamamura, *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, **19**[3]A, 65(1998).
- 25) D. M. Wilson, D. C Lueneburg and S.L. Lieder, *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, **14**[7-8], 609(1993).
- 26) D. M. Wilson, S. L. Lieder and D. C. Lueneburg, *ibid.*, **16**[5], 1005(1995).
- 27) G. Das, *ibid.*, **17**[4], 25(1996).

日皮協(日本産業皮膚衛生協会)春の会員研修会案内

主 催：日皮協

日 時：2000年3月9日(木) 13:00～

場 所：リーガロイヤルホテル京都(京都市下京区堀川塩小路 TEL:075-341-2311)

講 演：

1. テーマ「消臭」

1) 加齢臭の原因とその防御(13:00～13:40)

(株)資生堂製品開発センター香料開発研究室ユニットリーダー 土師信一郎

2) 消臭肌着の開発(13:40～14:20)

グンゼ(株)アパレル事業本部開発課長 小澤 七洋

3) 汎用消臭剤(植物性無香料)の開発について(14:20～15:00)

(株)タイム理科学研究所取締役 風間 成孔

4) 香りのストレス低減効果(15:00～15:40)

高砂香料工業(株)総合研究所アロマサイエンス&テクノロジー研究所 岡崎 義郎

2. 特別講演(16:00～17:30) 現代にみるニオイ・香りの風潮

国際香りと文化の会会長 中村 祥二

参加費：講演会1名につき 8,000円(非会員 10,000円)

懇親会1名につき 3,000円(会員対象)

参加申し込みは、事務局までご連絡下さい。

事務局：TEL:075-312-5575, FAX:075-314-7735

E-mail: info@jsch.or.jp, ホームページ: http://www.jsch.or.jp

第13回 複合材料セミナー

炭素繊維—21世紀は変化への挑戦。ニーズの多様化にどう応えるか

主 催：炭素繊維協会

協 賛：(株)繊維学会 他

日 時：平成12年3月17日(金) 9:30～17:25(セミナー) 17:30～19:30(懇親会)

会 場：東京大学「山上会館」 東京都文京区本郷3-7-1 TEL:03-3818-3008

〔交通〕地下鉄：丸の内線「本郷3丁目」、千代田線「根津」、南北線「東大前」下車

都バス：東大構内行き(学01)「上野松坂屋前」から「東大病院前」下車

プログラム、申込方法の詳細については下記にお問い合わせ下さい。

申込先：複合材料セミナー事務局

〒104-0061 東京都中央区銀座2-11-8 第22中央ビル

(株)強化プラスチック協会内 炭素繊維協会 TEL:03-3543-1531, FAX:03-3543-1536

(FAX送信での申込みも受付けます。)