「無機繊維材料」特集

無機繊維材料

速水 諒三

1. はじめに

無機繊維や無機ウイスキーはかなり古くから断熱材及び強化用材として使用されてきた。最近はその性能向上と低価格化が図られ、また断熱材や複合材料の製造技術の進歩に伴って新しい展開が行われている。

材料の最も先端的な用途は航空・宇宙の分野で見られるが、スペースシャトルの断熱タイルの素材に無機繊維が使用され、先進複合材料の分野では繊維強化プラスチックが実用期に入り、繊維強化金属が一部実用化され始めている。繊維強化セラミックスの研究も活発化してきた。

2. 断熱材

省エネルギーを目的として、建築物、輸送機関、窯炉工業などに断熱材は広く普及しているが、石油危機以後は特にその重要性が高まった。中でも高温炉の高熱効率化が課題であるが、高温用無機繊維の断熱材の開発によって、従来の耐火物に比べて断熱性能の向上、熱容量の低減、施工性の簡素化において著しい改善が見られる。

耐熱温度の上昇に伴い、無機繊維の価格は高くなる。耐熱温度が600℃以下のロックウールやガラスウール製品は、1kg当り500円以下であるが、1200～1500℃のセラミック繊維製品は1000～3000円、1600℃のアルミナ繊維製品は8000円、2000℃を超すジルコニア繊維は40000円近い。しかしこれらの価格も、製法や加工法の改良によって将来は低下するであろう。最近ではシリカ-アルミナ繊維をベーマイト¹⁾やコロイダルシリカ²⁾、ジルコニウム塩³⁾などによって高性能化することが図られ、またガラス繊維とアルミナ繊維の焼結⁴⁾、シリカ繊維とアルミノボロシリケート繊維の焼結⁵⁾、石綿とガラス繊維の複合化など、加工法の改良が行われている。

Inorganic Fiber Materials

筆者紹介 RYOZO HAYAMI, GOVERNMENT INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE, OSAKA, 大阪工業技術試験所 所長, 工博

筆者はセラミックス、ガラスを主とする無機材料工学が専門でこの分野に多大の業績がある。無機繊維は古くから耐熱材や強化用材として用いられてきたが、最近大幅な性能向上が図られ、新しい用途への展開が活発に行なわれている。本稿では広範な観点から無機繊維の開発状況を解説していただいた。

3. 複合強化材

炭素繊維はプラスチックの強化を中心に、金属の強化、さらにはセラミックスの強化へと大規模な実用時期を迎えようとしている。なかでも高温での高強度保持部材として期待されているFRMへの適用については多くの研究が行われ、実用化も近い。

炭素繊維に次いで近時研究が盛んなのが炭化ケイ素繊維である。特にセラミックスの強化材にはこれが主流をなすに至っている。長繊維は有機シリコンポリマーから溶融紡糸と焼成で得られるニカロンが有名で、世界中で使用されている。短繊維のウイスキーは高強度で耐熱性、耐摩耗性に優れ、また複合体成形法も長繊維に比べて簡単で、用途を伸ばしつつある。

Si-Ti-Cの三元系からなるチタノ繊維は製造法や性質は炭化ケイ素繊維に類似しているが、アルミニウムとの濡れが良く、その強化材として期待されている。

窒化ケイ素繊維はウイスキーが製造されており、特徴は絶縁性である。

ボロン繊維はタングステンまたは炭素繊維の上にボロンを析出させたもので、開発の歴史は長い。アルミニウムやマグネシウムに対し割合安定で、これらの金属の強化用として有効である。強度特性にも優れている。しかしCVD法によるため生産性が低く、またコストも高い。そのため広く使用されるに至っていないのが現状である。

酸化物系繊維で現在使用されているのはアルミナが主体で、連続繊維とウイスキーがある。またジルコニア繊維はアルミナ繊維よりさらに耐熱性、耐化学性に優れている。

チタン酸カリウムは耐熱性、耐アルカリ性、耐酸性に富むため、断熱材としての期待が大きい。短繊維は高強度で分散性も良いため、プラスチック、金属、セラミックスの補強材として有望である。

4. 無機繊維の種類の性質

形態からは長繊維と短繊維に区別され、状態からはガラス、多結晶、単結晶、複合体に分けられる。代表的なものの性質の例を表1に示す。無機繊維の特長は高融点、高弾性率、高強度であるが、最近是有機繊維の中で特性の高いものが現われ、ライバルとなりつつある。

表1 代表的無機繊維の性質

種 類		直 径 (μm)	密 度 (g/cm^3)	引 張 強 さ (MPa)	弾性率 (GPa)
ガラス	Eガラス	10	252-265	3800(22℃)	75(25℃)
	Sガラス	10	245-249	4500(22℃)	85(25℃)
	石英ガラス	1~15	2.19	6000	75
多結晶	炭素 高強度	7-8	1.70-1.82	2500-4500	190-250
	“ 高弾性率	5-9	1.81-2.1	1900-2500	440-700
	“ 低弾性率		1.5-1.7	700-1000	40-100
	“ ピッチ系高弾性率	11	2.1	2100	700
	SiC(ニカロン)	10-15	2.55	2400	190
	Al ₂ O ₃ (FP)	20	3.9	1400	380
単結晶	SiC	1-3	3.18	21000	490-700
	Si ₃ N ₄		3.18	14000	380
	グラファイト		1.66	19000-21000	500-700
	Al ₂ O ₃	3-10	3.96	15500-21000	430-530
複合	B/W	140	2.46	3700	400
	B/C	140	2.27	3320	390
	SiC/B/W	107	2.65	2500	410
	SiC/W	140	3.30	3400	430

5. 無機繊維の製造法

気相からの析出、固相反応、溶融紡糸、前駆体の処理など、各種の方法で作られる。表2にそれらをまとめた。

表2 無機繊維の製造法

気相析出	気相成長	ウィスカー、炭素
	心線析出	B/W, B/C
溶融紡糸		ガラス, Al ₂ O ₃ -SiO ₂
前駆体	ポリマー	炭素, SiC, Al ₂ O ₃
	ゾル、スラリー	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
	含浸	ZrO ₂
固相反応		チタン酸カルcium

6. 代表的無機繊維

以下、主として補強材として機械的、熱的に高い特性を持つ繊維と、光機能性繊維について、現状と展望を概説する。

6.1 ガラス繊維

マトリックスがプラスチックや金属の場合、補強効果をあげるには繊維の強度や弾性率が大きいほど良い。現在の補強用であるEガラス繊維、Sガラス繊維は、室

温における単繊維の引張り強度がそれぞれ3800および4500MPa、ヤング率は75および85GPaである。主成分はSiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、MgO、CaOなどで、酸化物系である。

近年研究の進んでいるオキシナイトライドガラスは、酸化物ガラスに1〜数%の窒素を含ませたガラスである⁶⁾。窒素原子は酸素原子を置換してガラス構造中に入り、ケ

イ素-酸素の網目の一部をケイ素-窒素の網目に変えて網目構造を強化するので、ガラスの弾性率、硬度、耐食性が上昇する。特に重要なのは弾性率の向上で、酸化物では達成できない高い弾性率、110〜180GPaを示す。強度もSガラスやEガラス繊維と比べて1.5〜2倍高い。そのため低コスト生産が可能になれば、FRPや高張力ゴムベルトの補強に適した繊維となるので、期待されている。

光通信用ファイバーとして実用化されているのは高純度の石英系および多成分系ガラスファイバーである。長距離通信用は石英系ファイバーが中心で、多

成分系ファイバーは数km以下の中距離および短距離通信に用いられるほか、ライトガイドやイメージガイドとして、光センサーや医療用の需要が多い。多成分系ガラスファイバーは取扱いが容易なプラスチックファイバーと競合関係にある。

赤外レーザー光用のファイバーとしては、フッ化物、塩化物、臭化物などのハロゲン化ガラスやカルコゲナイドガラスが研究されているが⁷⁻⁹⁾、未だ実用段階には達していない。フッ化物ガラスは波長4〜5 μm を透過し、超低損失の光ファイバーとしても期待されているが、機械的強度の不足や、低損失が達成されないなどの問題がある。塩化物、臭化物やカルコゲナイドは波長10 μm 帯の赤外域ファイバーとしての用途が期待されているが、安定性、化学的耐久性、耐熱性、光の伝達能の低さなどの問題がある。

エキシマレーザーなどの紫外域レーザーの実用化、SR(シンクロトロン放射光)の開発、X線光学の発展などによって、今後紫外域や軟X線域での光ファイバーの需要が生まれると考えられ、このために中空ファイバーなど、特殊形状のものが研究されている。

6.2 炭素繊維

引張り強度が2500~4500 MPaの高強度繊維、弾性率が300~700 GPaの高弾性率繊維、同じく40~100の低弾性率繊維の3種類がある。ポリアクリロニトリル繊維炭素化法によるものが一般的であるが、近年はコスト競争力の高い、ピッチ系炭素繊維も増加の傾向にある。現在、炭素繊維の生産は、日本とアメリカの2か国ではば占められている。

化学的に極めて安定であるが、大気中400℃以上での加熱で酸化し、また熔融金属との接触によりカーバイドなどの生成反応が起こる。すなわちFRP用としては表面が不活性で、樹脂との濡れ性が悪く、FRM用としては金属との濡れ性が悪い上に、高温では反応が起こる。これを改善するため、FRP用には強酸等で表面を酸化させることによって、-COOH、-COなどの官能基を生じさせて、樹脂との濡れ性を向上させている。

FRM用に最も効果があり、ポピュラーなものはTi-BのCVDコーティングである。この膜はアルミニウムに対する濡れ性が十分あり、熔融金属の浸透による複合化が容易である。CVD法によってSiCをつける例もある。

イオンブレーティング法では、炭素繊維束にプラズマエッチング処理後、金属を加熱イオン化してブレーティングする。この時、金属(通常Al)の固相線以下の温度で処理するので、炭素繊維との反応は抑えられる。繊維束はアルミ箔と一緒に巻き取り、ホットプレスによって複合材を得る。

以上の方法とは別に、近年さかんに研究されているものに有機金属ポリマーを前駆体としたコーティング法がある。この方法では、コーティングがより容易に、一度に大量に処理できるという利点がある。

ポリカルボシランを前駆体とするものでは、その溶液中に炭素繊維を浸漬し、真空中または不活性雰囲気中で高温焼成する。繊維表面でポリカルボシランは熱分解し、SiCコーティングが行われる。反応機構は炭化ケイ素の連続繊維を製造するときと大体同じである。すなわち $(CH_3CH(SiCH_3))_n(CH_3Si)_m$ の一般式をもつポリカルボシランは、温度の上昇につれて①低分子量PCの揮発②高分子量化③側鎖の熱分解による環化、三次元化④無機化の完了、非晶質構造⑤ β -SiC結晶化、非化学量論組成⑥ β -SiC結晶成長、の過程を取る。

有機チタンを前駆体とするものでは、アルキルチタネートTi(OR)₄を低沸点溶剤に溶かし、炭素繊維を浸漬し、室温または高温で乾燥することによってTiO₂のコーティング膜を得、金属との濡れ性を良くする。アルキルチタネートの種類や分子量によって濡れ特性は大き

く変わる。

6.3 炭化ケイ素繊維

長繊維としてはSiC被覆繊維、有機シリコンポリマーから得られる繊維があり、短繊維としてはウイスキーがある。

SiC被覆繊維は加熱したタングステン線や炭素繊維にジクロロメチルシランなどのSi化合物を分解蒸着して得られる。有機シリコンポリマーから得られる繊維は、原料を熔融紡糸したのち、焼成して得られる¹⁰⁾。

SiCウイスキーの製造には気相反応、固相反応を利用するもの、及び稲のもみから得る方法がある。気相反応では $SiCl_4 + C_2H_2$ または $SiCl_4 + CCl_4$ ガスをH₂気流中で高温の黒鉛基板上に導き、ウイスキーを析出させる¹¹⁾。有機の $Si_xC_yH_z$ 化合物を気相熱分解する方法もある。固相反応は石英と黒鉛粉末をN₂+H₂ガス中で直接反応させるものである¹²⁾。

稲のもみからはSiO₂15~20%を含んでおり、非酸化性雰囲気中で熱分解したのち、1500℃以上で焼成することにより、直径0.1~0.5μm、長さ20~200μmのウイスキーが得られる。

各種SiC繊維の特性を表1に挙げた。SiC被覆繊維は径が太く複合強化用としてはマトリックス中での配向は容易であるが、加工性に難がある。強度や弾性率は高い。有機ポリマーから作られる繊維は、約100Åの結晶粒子の凝集した、柔軟な多結晶体である。繊維物やプリプレグなど、各種中間素材への加工が容易である。ウイスキーは高純度、高強度で耐熱性、耐摩耗性に優れている。繊維長が小さいから、複合体の作製にあたって粉体と同様に取扱うことが可能である。以前は、からまり合ったものがはぐれにくく、セラミックス補強用に使用した場合は、このかたまりがむしろ破壊の原点となることが多かったが、最近では分散性も良くなっている。SiCは高温で金属と反応しにくいのでFRM用として応用が期待され、またFRP用としても有用である。

6.4 アルミナ繊維

FRPやFRM用酸化物繊維の中で主体をなすものである。表3に示すように無機繊維を作る方法のほとんどすべてが用いられる¹³⁾。EFG法はアルミナ融液から単結晶繊維を引き上げるもので、繊維の強度や剛性は高いが生産性は悪い。無機塩法は、例えばアルミニウム硝酸塩+PVA+ポリシロキサンを紡糸液を高速気流中に吹き出して短繊維状にし、1000℃以上に焼成してアルミナ繊維を得る。ゾル法ではアルミナゾルとシリカゾルにホウ酸を混合、濃縮して粘性の紡糸液としたものをノズルから押出して1000℃以上で焼成する。多少非晶質で凝集力の強い超微粒子の集合体である。

表3 アルミナ繊維の製法と物性

製 法	化学組成 (wt %)	直 径 (μm)	密 度 (g/cm^3)	引張強さ (MPa)	弾性率 (GPa)	結晶構造
EFG法 (TYCO)	Al_2O_3 100	250	3.99	2400	450	α
無機塩法 (ICI)	Al_2O_3 96 SiO_2 4	3	3.3	1000-2000	100-300	δ
ゾル法 (3M) Nextel 312	Al_2O_3 62 SiO_2 24 B_2O_3 14	10-12	2.5	1500	145	γ
スラリー法 (Du Pont) FP	Al_2O_3 >99 MgO 0.5	20	3.9	1400-2000	380	α
前駆ポリマー法 (住化)	Al_2O_3 85 SiO_2 15	17	3.2	1800-2500	210-245	γ

スラリー法ではアルミナ微粉に塩化マグネシウムとバインダーを加えた粘稠なスラリーを紡糸、高温で焼成する。マグネシアは焼結時のアルミナ粒子の異常成長を抑制する効果がある。強度の上昇を図るために表面に薄く非晶質 SiO_2 被覆を施し、FRP、FRM用素材とする。

前駆ポリマー法では $-\text{Al}-\text{O}-$ からなる主鎖をもつ無機重合体の粘稠液にケイ酸エステルを混合したものを乾式紡糸する。これを焼成して繊維を得る。原料が重合体なので溶液は紡糸性に優れ、焼成過程でも空孔を残すことなく、超微粒子で結合された連続繊維が得られる。

アルミナウイスキー¹⁴⁾はハロゲン化アルミニウムの熱分解と酸化によって製造される。また熔融アルミニウムに水蒸気を含む水素ガスを流して、アルミニウムと水の酸化反応によっても作られる。引張り強さは大きく、高いものでは7GPaもある。

6.5 ジルコニア繊維

有機繊維にジルコニウム無機塩の水溶液を圧入して均一に分散させ焼成する方法¹⁶⁾や、アルミナの場合と同様に無機塩法¹⁶⁾、前駆ポリマー法¹⁷⁾で作られる。ジルコニアは結晶構造的にも繊維になり難い物質であり、繊維の形状がこわれないためには焼結を速やかに進行させる必

要がある。そのためにジルコニア粒子径の小さいことが必要である。

6.6 チタン酸カリウム繊維

炭酸カリウムと二酸化チタンを原料とし、フラックス法または固相反応法で作られる。フラックス法では熔融したKClなどの中に原料を溶解し、フラックスの蒸発または冷却によって過飽和とし、繊維を析出させる¹⁸⁾。固相反応では原料混合物の焼成によって単繊維を合成する¹⁹⁾。

7. 新しいセラミック繊維

耐熱性のさらに優れたセラミック繊維を、の要求に応えるために、研究や開発が進行している。これら新しい繊維を表4に示す²⁰⁾。

チラノ繊維はポリチタノカーボシランから作られる。Si/Cの比率はニカロンと似るが約2%のTiを含んでいる。アモルファスである。Tiの添加で高温での結晶化や粒子成長が抑えられ、強度が低下しないと言われる。

アブコのSiCはポリマーブリッカーサーから作られるもので、研究段階にある。

ダウコーニング/セラニーズの繊維は有機ケイ素ポリ

表4 新しいセラミック繊維

製 造 会 社	呼 称	組 成 (wt %)	直 径 (μm)	密 度 (g/cm^3)	引張強さ (MPa)	引張弾性率 (GPa)
宇 部	チラノ	Si, Ti, C, O	8-10	2.3-2.5	>2970	>200
アブコ		Si, C	6-10		>2800	280-315
ダウコーニング/セラニーズ	MPZD	43Si, 30C, 15N, 8O	10-15	2.3	1750-2100	175-210
"	HPZ	59Si, 10C, 28N, 3O	10	2.35	2100-2450	140-175
"	MPS	69Si, 30C, 1O	10-15	2.6-2.7	1050-1400	175-210
3M	Nextel 440	70 Al_2O_3 , 28 SiO_2 , 2 B_2O_3	10-12	3.05	2100	189
"	Nextel 480	70 Al_2O_3 , 28 SiO_2 , 2 B_2O_3	10-12	3.05	2275	224
デュポン	PRD-166	Al_2O_3 , 15-25 ZrO_2	20	4.2	2100-2450	385

マーから作られるものでMPDZとHPZ繊維はアモルファスであるが、MPS繊維は50~80%が微細結晶の β -SiCである。MPDZの長時間熱安定性はニカロンと同程度である。HPZ繊維は化学的にも微構造的にも安定性が高い。MPS繊維は発展の初期段階にあるが、化学量論的SiC繊維が作られている。

ネクステル440及び480はネクステル312に似ているが B_2O_3 の含有量がずっと少い。440は Al_2O_3 、ムライト、アモルファスのケイ酸塩から成り、480は主としてムライトである。 B_2O_3 量が少ないため、一層高温での使用が可能である。最も結晶性の高い480は引張り強度も最高である。

PRD-166はデュポン社FP繊維から派生したもので、主相 $\alpha-Al_2O_3$ に第2相として Y_2O_3 部分安定化ジルコニアが加わっている。室温強度が高く、高温に曝した後も良く強度を保持している。

8. 酸化物超電導物質の繊維化

酸化的超電導物質が出現した時から、線材化は問題であり、まずは金属と同様に銅のさやに粉末を充填し、さやごと細くしてゆくという方法が試みられた。線材化はこの物質の実用化のためのキーテクノロジーとして研究が続けられる予定である。

今までに、イットリウム、バリウム、銅の微粉末をPVA水溶液中に懸濁させ、沈殿浴中に押し出して繊維化したものを、酸素雰囲気中で焼成する方法²¹⁾や、Y:Ba:Cu=1:2:3の組成のアセテート水溶液から作った均質な粘性のゾルから、ゲル繊維を直接に引き、これを熱処理して直径10 μ mの繊維を製造する方法²²⁾が報告されている。

9. おわりに

現在も各種目的に応じた種々の無機繊維の開発が精力

的に進められている。複合材としては、高度な耐熱性やマトリックスとの適度な親和性などが大きな課題であり、繊維の組成や形状以外に、コーティング技術も重要である。先進複合材料について言えば、樹脂系は既に実用化の段階に差ししかかっており、金属系は本格的展開の前夜にある。セラミックス系は最も遅れていて、今なお研究段階である。繊維に関しても開発の段階はこれと類似している。高性能複合材料、機能材料のニーズに沿って、無機繊維の開発も一層推進されると考えられる。

文 献

- 1) 特公開昭 55-80760
- 2) 特公開昭 57-71878
- 3) 特公開昭 59-78990
- 4) 特公開昭 60-151269
- 5) D. B. Leiser: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **1**, 649 (1980)
- 6) 牧島亮男: *NEW GLASS*, **3**, 26 (1986)
- 7) P. W. France: *Electron Lett.*, **20**, 607 (1984)
- 8) D. E. Tran: *Proc. 3rd Int. Symp. on Halide Glasses*, Rennes, (1985)
- 9) S. Shibata: *Electron Lett.*, **17**, 775 (1981)
- 10) 矢島聖使: 日本金属学会会報, **17**, 325 (1978)
- 11) 瀬高信雄: 窯業協会誌, **76**, 154 (1968)
- 12) 特開昭 58-20799
- 13) 堀切尚三: セラミックス, **19**, 194 (1984)
- 14) S. S. Brenner: *J. Appl. Phys.*, **33**, 33 (1962)
- 15) US Patent 3385915
- 16) 特開昭 49-75604
- 17) 特開昭 49-134928
- 18) 藤木良規: 窯業協会誌, **85**, 155 (1977)
- 19) 清水紀夫: 窯業協会誌, **86**, 339 (1978)
- 20) Tai-Il Mah: *Ceram. Bull.*, **66**, 304 (1987)
- 21) 後藤共子: 日本化学会第 56 春季年会 (1988)
- 22) 作花済夫: 窯業協会誌, **96**, 468 (1988)

(昭和 63 年 4 月 19 日受理)