「無機繊維材料」特集

シリコン，チタン，炭素，酸素系長繊維

山 村 武 民

1. はじめに

ガラス繊維，炭素繊維，アラミド繊維，ボロン繊維等を強化材とする繊維強化プラスチック複合材料（FRP）の実用化が広範囲にわたる分野で進められている中において，高性能，極限性能が求められる宇宙・航空機器や高耐熱性材料等の分野において，上記の炭素繊維やボロン繊維をはじめ， Al_2O_3 繊維， SiC/C 複合繊維， SiC 繊維や各種ウイスキーを使用した繊維強化金属複合材料（FRM）や繊維強化セラミック複合材料（FRC）の開発も活発に行われている。

ポリチタノカルボシランと呼ばれる有機金属橋かけ重合体を出発原料として製造される無機長繊維， $Si-Ti-C-O$ 系繊維（Tyranno Fiber[®]，チラノ繊維[®]）は，各種複合材料および高耐熱性材料に用いる高性能素材を目指して開発されたものである。以下にこの有機金属橋かけ重合体の特性，および繊維の特徴，各種複合材料への適合性，用途等について述べる。

2. 有機金属橋かけ重合体の製造の特性

図1にチラノ繊維の前駆体であるポリチタノカルボシラン（PTC）の製造法を示した。PTCは，ジメチルジクロロシランの脱塩素重縮合反応により合成されるポリジメチルシランにジフェニルジクロロシランとホウ酸の重縮合により得られるポリボロジフェニルシロキサン少量と，チタン化合物の適量を添加し，加熱重縮合して製造される。図2にはIR測定， ^{29}Si -NMR測定，元素分析，UV測定等の結果から推定されるPTCの基本構造単位を示した。PTCの生成反応では，ポリシランの $Si-Si$ 結合の熱分解，それに伴う

$Si-H$ 結合， $Si-CH_3-Si$ 結合の生成， $Si-H$ 結合の縮合およびチタン化合物の橋かけ結合が，逐次あるいは併発的に起こって反応が進行し，ポリボロジフェニルシロキサンは，これらの反応を促進する働きをしている。

PTCの特徴をまとめると，

(1) 不活性ガス，非酸化性ガスあるいは真空中で焼成することにより，ケイ素，チタン，炭素さらに場合によ

Fig. 1 Production of Polytitanocarbosilane

Fig. 2 Unit structures of PTC

Continuous Si-Ti-C-O Fiber

筆者紹介 TAKEMI YAMAMURA, UBE INDUSTRIES, LTD., 宇部興産(株)，宇部研究所，無機繊維研究室 室長，理学博士

筆者は，複合材料，セラミックス等の合成，物性に関する研究をされており，海外での発表論文も多く，著書には「炭化ケイ素材料(共著)」(シーエムシー1980)などがある。

本稿では，有機金属重合体から得られた $Si-Ti-C-O$ 系繊維について，製造技術から応用面までを分かりやすく解説していただいた。

っては酸素からなる非晶質状態、 β -SiC、TiC と β -SiC の固溶体からなる微結晶状態を経て、さらに高温では、結晶状態に変化する。

(2) 加熱により熔融し、成形加工が容易であるため、繊維や薄膜とか希望する形にしたのち、加熱すれば上記(1)で述べたような新規なセラミックからなる、高耐熱性、高機械的特性のある種々の成形物が得られ、無機化学的方法では成形不可能な複雑な形状のものでも製造できる。

(3) 種々の有機溶媒に容易に溶解するため、耐熱塗料、セラミック含浸剤として使用できるほか、ポリマー溶液をセラミック粉末と混合して乾燥、成形後焼結してセラミック成形体を製造することもできる。

3. チラノ繊維の製造と特性

チラノ繊維は、PTC を熔融紡糸し、得られた紡糸繊維を不融化处理、焼成して製造される。不融化处理は、焼成の際に繊維形状が損われることを防ぐため空气中、200℃以下の温度で加熱処理する工程である。この処理により、紡糸繊維は空气中の酸素により橋かけされて不融のものとなる。また焼成は不融化繊維を窒素中、1000～1500℃の温度で連続的に処理することによって行われる。

チラノ繊維の特性をまとめて表1に示した。Si、Ti、C、Oからなるチラノ繊維は、1400℃の高温まで非晶質構造を維持している。繊維径は8 μ m以上のものを任意に制御でき、ばらつきを $\pm 1.5\mu$ mに抑えることができる。この繊維は、引張強度、引張弾性率が各々2.8～3.0 GPa、200～220 GPa、であり、機械的特性に優れているばかりでなく、密度も2.3～2.4 g/cm³程度で軽量化を目指す複合材料用素材としても適している。熱膨張係数は $3.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ で小さく、繊維軸、径方向でほとんど差がない。またチラノ繊維は、この表に示すように破断伸びが1.4～1.5%で、通常の無機繊維に比べ大きいこと、

Table 1 Physical Properties of Si-Ti-C-O Fiber

Filament Diameter	8～12 μ m
Filaments / Yarn	200 $\cdot$ n (n = 1～8)
Density (at 25℃)	2.3～2.4 g/cm ³
Tensile Strength	2.8～3.0 GPa
Tensile Modulus	200～220 GPa
Tensile Strain to Failure	1.4～1.5
Coefficient of Thermal Expansion (along fiber axis, 0～500℃)	$3.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Specific Heat	0.19 cal/deg $\cdot$ g (330°K) 0.28 cal/deg $\cdot$ g (670°K)

Fig. 3 Knot strength of Carbon fiber (7 μ m; ---○---), Si-Ti-C-O fiber (8.5 μ m; ---○---, 10 μ m; ---●---, 11 μ m; ---▲---) and SiC fiber (14 μ m; ---□---)

Fig. 4 Heat-resistance of Carbon fiber (---△---), SiC fiber (---○---), SiC/C fiber (---□---) and Si-Ti-C-O fiber (---●---)

また図3から明らかなように結節強度が大きく、織物等として汎用で広く用いられているグレードの炭素繊維とはほぼ同等であることから、容易に平織、朱子織、ブレード、三次元織物等種々の複雑な織物とすることもできる。

図4はチラノ繊維の耐酸化性を他の無機繊維と比較して示したものである〔各温度で1時間処理した後、の繊維の引張強度(室温で測定)〕。600℃付近で強度がなくなる図4に示す炭素繊維やボロン繊維は勿論のこと、1000℃以上で結晶形態が変化し繊維が脆化する Al_2O_3 繊維(γ -タイプ)や、1100℃付近から強度が低下するSiC繊維(ニカロン)、SiC/C複合繊維(AVCO社製)に比べて、チラノ繊維は1200℃まで強度を維持しており、耐酸化性に優れていることがわかる。このようにチラノ繊維は、これまでの無機長繊維に比べて耐酸化性に優れていること、また非酸化性雰囲気中(不活性ガス、真空中)では、1450℃付近まで非晶質構

Table 2 The relationship between the mechanical strengths and the specific resistances of Si-Ti-C-O fiber.

Type	Specific Resistance (ohm·cm)	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)
A	$10^6 \sim 10^7$	1.8~2.0	160~170
B	$10^5 \sim 10^6$	2.0~2.5	170~190
C	$10^4 \sim 10^5$	2.5~2.8	190~200
D	$10^3 \sim 10^4$	2.8~3.0	200~220
E	$10^2 \sim 10^3$	2.8~3.0	200~220
F	$10^1 \sim 10^2$	2.8~3.0	200~220
G	$10^0 \sim 10^1$	2.8~3.0	200~220
H	$10^{-1} \sim 10^0$	2.8~3.0	200~220

造を維持して強度を保持することから、FRCの優れた強化素材となることが期待される。

繊維組成、製造条件を制御することにより、電導度の異なる種々のチラノ繊維を製造することも可能である。表2に種々の比抵抗をもつ各種チラノ繊維(A~H)とその機械的特性を示した。ガラス繊維の比抵抗は $10^{12} \sim 10^{16}$ ohm·cm、炭素繊維のそれは $10^{-3} \sim 10^{-4}$ ohm·cm である。これに対して、チラノ繊維では、 10^7 ohm·cm から 10^{-1} ohm·cm までの広い範囲にわたる比抵抗のものを得ることが可能である。これらの繊維の中である種の電導度領域のものは、特定波長の電波を吸収したり透過する性質をっており、今後この特性を生かした宇宙・航空機用のチラノ繊維強化プラスチック複合材料が期待されている。

4. チラノ繊維のFRM(マトリックス：アルミニウム)への適合性

FRMの開発では、複合材料製造時の熔融金属による繊維の劣化、金属と繊維のぬれ性不良および金属中への繊維の不均一分散等が性能発現の大きな障害となる。種々の無機繊維の中でFRMの適合性に優れるSiC繊維でも、短時間の浸漬で著しく強度が低下するため、FRM製造では製法が限定され、工夫を要する。これに対しチラノ繊維では、アルミニウム溶湯中での強度低下が少ないため表面処理を施す必要もなく、種々のFRM製法採用が可能である。また、この溶湯アルミニウム中でのチラノ繊維の劣化は、繊維中のTi含有量の増大とともに少なくなることも確認されている。溶湯アルミニウム中での強度劣化は、チラノ繊維、SiC繊維いずれも繊維中の非化学量論的に存在する炭素のアルミニウムによる脱離(アルミニウムカーバイドの生成)によるものであり、SiC繊維の場合には、繊維中の炭素含有率の減少が著しい。Tiの増加とともに、アルミニウムとの反応による

繊維中の炭素含有率の減少が抑えられることは、Ti含有量増大により、繊維を構成する元素(Si, Ti, C, O)間の結合力が増大することによるものと推定している。

表3には、チラノ繊維のアルミニウムマトリックス中での分散を高める工夫を行なって製造した〔(株)豊田中央研究所と宇部興産(株)との共同開発成果〕チラノ繊維一方向強化アルミニウム(A-1070, 繊維含有率 50 vol%)の機械的特性を示した。この複合材料では、強化方向(0°)の引張強度、曲げ強度はいずれも高い値

を示し、また特に強化方向と90°方向の曲げ強度は35 kg/mm²の優れた値を示す。これまでの無機繊維一方向強化アルミニウムでの90°方向の曲げ強度値(≤10~15 kg/mm²)に比べ大幅に高い値を示すことは、チラノ繊維が他の無機繊維に比べぬれ性に優れていることを意味しており、チラノ繊維を用いたアルミニウム複合材料は、耐疲労性、衝撃特性、圧縮強度等に優れた素材となることが期待される。

Table 3 Mechanical Properties of FRM

(at 25°C)

Sample	Tensile Strength (kg/mm ²)	Flexural (kg/mm ²)

TYRANNO Fiber + Al (Vf:50%)	110	151	35
Pure Al	8	10	

図5には上述のチラノ繊維強化アルミニウム(A-1070, 繊維含有率 50 vol%)の0°方向の曲げ強度の温度依存性(熱間曲げ強度)をまた図6には、このFRMを空气中で400℃で400時間まで熱処理したのちその強度を測定した結果を示した。チラノ繊維強化アルミニウム複合材料では、300℃まで曲げ強度を維持しており、400℃の高温でも約80 kg/mm²の高強度を保っている(熱間強度)。またこれまでのSiC繊維等の無機長繊維やウイスカーを使用したアルミニウム複合材料では、300℃以上の温度での条件下、短時間で強度は大幅に低下するが、チラノ繊維の場合には、強度は400℃の処理で、100時間経過時点でわずかに低下する(これは、繊維劣化によるものでなく、FRM成形時に生じた歪みが消失したためによることを確認)ものの、それ以降はほぼ強度を維持して

Fig. 5 The bending strength of aluminum (1070) reinforced by Si-Ti-C-O fiber at the temperatures from 25 to 400°C in air

Fig. 6 The change in the tensile strength of aluminum (1070) reinforced by Si-Ti-C-O fiber after heat-treating at 400°C for 400hrs in air

Table 4 Mechanical Properties of UD-Laminates

		Tyranno	CF
Fiber content	vol %	65	62
Tensile strength	0° MPa	1610	1670
	90° MPa	85	69
Flexural strength	0° MPa	2040	1760
	90° MPa	158	70
Flexural modulus	0° GPa	98	126
	90° GPa	19	9
Compressive strength	0° MPa	2010	1590
ILSS	0° MPa	114	129
IPSS	±45° MPa	112	83

180°C curing epoxy

いる。このようにチラノ繊維強化アルミニウム複合材料は従来のアルミニウム複合材料に比べ極めて耐熱性に優れており、航空機、自動車等の耐熱性が要求される部分の材料としての用途も期待される。

5. チラノ繊維のFRPへの適合性

硬化温度が180°Cのエポキシ樹脂(航空機材料用)をマトリックスとし、チラノ繊維を強化材とする一方強化FRP (Vf.60%)の特性を表4に示した。チラノ繊維一方強化エポキシ樹脂は、炭素繊維の場合に比べ、曲げ強度、圧縮強度が高く、また90°方向の曲げ強度、曲げ弾性率は2倍以上の値を示す。これらの結果が示す通りチラノ繊維は炭素繊維や他の無機繊維に比べて、エポキシ樹脂との適合性に優れており、航空機等の高機能が要求される構造材料やスポーツ・レジャー用品等へのこの複合材料の使用が各方面で検討されている〔FRPデータは宇部興産(株)枚方研究所、山本新治氏提供によるもの〕。

(昭和63年4月13日受理)

FRP入門講習会

主催 社団法人強化プラスチック協会
 協賛 繊維学会ほか
 期日 昭和63年9月21・22日(予定)
 会場 中央会館(予定) 中央区銀座2-15-6
 電話 03-542-8585

聴講料 会員 25,000円(但協賛・学協会の会員を含む)
 非会員 35,000円, 学生 10,000円
 問い合わせ先 (社)強化プラスチック協会
 FRP入門講習会係
 〒104 中央区銀座3-15-15 丸電ビル
 電話 03-543-1531