電子線照射法によって不融化されたポリカルボシラン繊維のセラミックス化機構

下尾聡夫・早津俊秀*・成澤雅紀・武田道夫**・市川 宏**・瀬口忠男***・岡村清人

大阪府立大学工学部材料工学科, 593 堺市学園町 1-1

*大阪府立大学大学院生, 593 堺市学園町 1-1

**日本カーボン(株)研究所, 221 横浜市神奈川区新浦島町 1-1

***日本原子力研究所高崎研究所, 370-12 高崎市綿貫町 1233

Mechanism of Ceramization of Electron-Irradiation Cured Polycarbosilane Fiber

Toshio SHIMOO, Toshihide HAYATSU*, Masanori NARISAWA, Michio TAKEDA**, Hiroshi ICHIKAWA**, Tadao SEGUCHI*** and Kiyohito OKAMURA

Department of Metallurgy and Materials Science, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi 593

*Graduate Student, University of Osaka Prefecture, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi 593

**Nippon Carbon Co., Ltd., Laboratory, 1-1, Shin-urashima-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221

***Japan Atomic Energy Research Institute, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, 1233, Watanuki-machi, Takasaki-shi 370-12

[Received January 29, 1993; Accepted April 5, 1993]

The ceramization mechanism of electron-irradiation cured and incompletely heat-treated polycarbosilane fibers has been investigated. The pyrolysis rate was measured with a thermobalance in N_2 at temperatures from 1173 to 1373 K. The pyrolyzed fiber was examined by X-ray diffraction, scanning electron microscope, specific resistance measurement and tensile test. The properties of the fiber changed abruptly at the early stage of pyrolysis, and changed gradually during subsequent pyrolysis. Because of ceramization of the fiber, the specific resistance decreased and the tensile strength increased. The pyrolysis rate was described by the first order rate equation. The activation energy was 148 kJ/mol.

Key-words: Electron-irradiation curing, Si-C-O-H fiber, Pyrolysis rate, Specific resistance, Tensile strength, Ceramization mechanism

1. 緒 言

Si-C-O 系 (ニカロン, 日本カーボン製) 及び Si-Ti-C-O 系 (チラノ, 宇部興産製) の非晶質炭化ケイ素繊維は金属基及びセラミックス基複合材料の強化繊維として利用されている^{1)~4)}。これらの繊維は, ①有機ケイ素ポリマーの熔融紡糸, ②熱酸化不融化及び, ③焼成の工程を経て合成される。熱酸化不融化処理は繊維の形態を保持しながら焼成するために不可欠の工程であるが, 繊維中に多量の酸素を導入する⁵⁾。そのために繊維を高温に加熱すると, SiO と CO の両ガスを発生して β -SiC へ結晶化する。この熱分解の進行によって, 繊維の強度は著しく低下する^{6)~8)}。

熱分解の原因となる繊維中酸素含有量を低減する方法として, 電子線照射不融化法が期待されている⁹⁾。現在, 低酸素の Si-C-O 系繊維が合成されている^{10), 11)}。熱酸化不融化法による繊維の強度は 1500 K で著しく低下するのに

対して, 電子線照射不融化法による繊維では 1800 K においても高強度が維持されていた¹²⁾。

著者らは電子線不融化法を用いて合成された低酸素繊維の高温での熱安定性について検討することにした。本研究では, まず, 比較的低温で焼成された低酸素繊維を用いて, 1173~1373 K の温度域でセラミックス化過程を速度論的に検討した。また, 繊維の種々の特性値の経時変化を測定して, 反応機構の解明を行った。

2. 実 験

本実験に供した SiC 系繊維の組成は $SiC_{1.40}O_{0.05}H_{0.40}$ であり, また繊維径は $15.1 \mu m$ である。He 雰囲気中, 2 MV の加速電圧の下で, 10.0 MGy の線量の電子線がポリカルボシラン (PCS) 繊維に照射された。このようにして電子線照射法によって不融化された繊維は空気中に取り出さずに, Ar 気流中で焼成処理された。すなわち 2.78×10^{-2} K/s の昇温速度で 1123 K まで加熱し, その温度に 3.6 ks 保持した後に, 室温に至るまで放冷された。この焼成処理が比較的低温で行われたために, 繊維はかなりの量の水素 (0.85 mass% H) を含有していて, 十分にセラミックス化していない。したがって, 引張り強度は 1.4 GPa としてヤング率は 50 GPa と低い値である。

繊維の分解速度の測定に用いた熱天秤は床下秤量型のアナログ式自動記録天秤 (秤量: 100 g, 感量: 0.1 mg) と, 炭化ケイ素を発熱体とする抵抗炉 (シリコニット炉) から構成されている。

1 g の繊維を装入した黒鉛るつぼ (内径: 26 mm, 深さ: 50 mm) を天秤に接続した後, 所定の温度に調整したシリコニット炉の均熱部に吊す。以後, 熱分解の進行による系の質量減少量を連続測定した。炉内雰囲気は N_2 とし, 炉底から $2.5 \times 10^{-5} m^3/s$ の流量で流通させた。測定終了後, るつぼを炉上部の低温域に引き上げて N_2 気流中で急

冷した。

熱天秤測定後（熱分解終了後）の繊維は走査型電子顕微鏡（SEM）観察、比抵抗及び強度の測定に供された。ここに、比抵抗は単繊維を簡便な2点法によって測定して、10回の測定値の平均値として得た。この場合、銅電極板上に単繊維の両端をドータイドで接着して、0.8 mmの電極間距離及び直流法によって測定した。また繊維の強度及びヤング率は、引張り試験機（Tensilon, UTM-II-20）によって測定された。すなわち100 gのロードセルを用いて、10 mmのゲージ長及び2 mm/minのクロスヘッド速度で測定した。更に、繊維表面を走査型電子顕微鏡で観察するとともに、繊維を粉末にしてX線回折に供した。

3. 実験結果

3.1 TGA曲線

1173~1373 Kの温度域で、繊維を加熱した場合の質量減少の経時変化を図1に示す。いずれの温度でも、反応の初期速度が大きいが、反応の進行とともに速度は低下している。この温度域での質量減少は専ら H_2 と CH_4 の両ガスの発生に基づいている¹³⁾。すなわち試料の繊維において、(1)式の脱水素と脱メタン反応が進行して、非晶質のSi-C-O系繊維へとセラミックス化する。

なお1473 K以上の温度では、急激なガス発生によって繊維が破壊・飛散して、TGA測定が不可能であった。

1373 Kにおいて、繊維を72 ks加熱処理した。TGA測定の結果、42 ks以後、質量減少がほとんど認められなかった。すなわち H_2 と CH_4 の発生がほぼ完了していて、最終的な質量減少量は $\Delta W = 13.4$ mgであった。なお、この熱処理を行った繊維では、1473~1973 Kの高温に直ちに加熱しても上記の破壊現象は起こらなかった。

3.2 X線回折結果

1173~1373 Kの各温度に17.1 ks加熱した繊維のX線回折結果を図2に示す。原料繊維における β -SiCの回折パターンはブロードであり、とくに $2\theta = 60^\circ$ 及び 72° のピー

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of original fiber (A) and fibers heated at 1173 K (B), 1273 K (C) and 1373 K (D) for 17.1 ks.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of original fiber (A) and fibers heated at 1373 K for 3.6 ks (B), 7.2 ks (C), 17.1 ks (D) and 72 ks (E).

クが分離していないことが注目される。焼成温度が高くなるにつれて、回折ピークが鮮明になっている。1273 K以上では、 $2\theta = 60^\circ$ と 72° の回折ピークが分離している。1373 Kにおいて、3.6~72 ksの加熱を行った繊維のX線回折結果を図3に示す。当然ながら加熱時間が長くなると、 β -SiCの回折パターンが徐々にシャープになっている。

(111)面からの回折ピークから、 β -SiC結晶子の見掛けのサイズ d_{111} を計算した。その結果を図4及び図5に示す。図4は d_{111} と焼成温度との関係を示したものである。焼成温度が高いほど、当然ながら d_{111} が大きくなってい

Fig. 1. Mass loss of fiber heated at various temperatures.

Fig. 4. Relation between apparent size d_{111} of crystallite in fiber heated for 17.1 ks and temperature of heating.

Fig. 5. Relation between apparent size d_{111} of crystallite in fiber heated at 1373 K and duration of heating.

る。また図5によれば、1373 K、3.6 ksの焼成後の d_{111} は原料繊維の2倍強に急増している。72 ksまで焼成を継続しても、その後の結晶子の成長はわずかである。

3.3 走査型電子顕微鏡観察

原料繊維及び1373 Kで72 ksの加熱処理を行った繊維のSEM写真を図6に示す。両繊維の表面及び断面はいずれも非常に滑らかである。すなわち焼成後の繊維において、結晶粒の成長は認められない。また H_2 及び CH_4 の発生による繊維の破壊及び微細孔の生成等が起こっていない。

3.4 比抵抗の測定結果

1273, 1323及び1373 Kの各温度に加熱した後に室温まで冷却した繊維の比抵抗 ρ を測定した。その結果を各温度での加熱時間との関係によって図7に示す。2点法による測定値であるので、 ρ の絶対値については多少の信頼性に欠ける点がある。しかし、この測定値を用いて、 ρ の相対的变化を評価できると考えられる。すなわち図より明らかなように、加熱温度が高いほど、また加熱時間が長いほど、繊維の ρ が小さくなる傾向が存在する。

Fig. 6. SEM photographs of original fiber (A, B) and fiber heated at 1373 K for 72 ks (C, D).

3.5 引張り強度の測定結果

加熱処理後の繊維の引張り強度 σ 及びヤング率 E をそれぞれ図8及び図9に示す。原料繊維では、 $\sigma \approx 1.3$ GPa及び $E \approx 50$ GPaと低い値である。3.6 ksの加熱処理によ

Fig. 7. Relation between specific resistance ρ of fibers heated at various temperatures and duration of heating.

Fig. 8. Relation between tensile strength σ of fibers heated at various temperatures and duration of heating.

Fig. 9. Relation between Young's modulus E of fibers heated at various temperatures and duration of heating.

て、 σ 及び E の値はそれぞれ原料繊維の場合の約 2 及び 3 倍へと急激に増加している。更に長時間の加熱を行っても、 σ と E の値の増加は緩やかである。なお熱処理温度が高くなるにつれて、 σ 及び E の値の上昇が速くなる傾向が認められる。

4. 考 察

4.1 セラミックス化過程の検討

熱酸化不融化法によって合成された炭化ケイ素系繊維は多量の酸素を含有している。ちなみにニカロン NL200 の酸素含有量は 13.3% である。これに対して、電子線照射不融化法によって合成された炭化ケイ素系繊維の酸素含有量は少なく、本実験対象の繊維では 1.7% O である。ところで電子線照射によって不融化処理されたポリカルボシラン (PCS) 繊維は Si, C 及び O 以外にかなりの量の H を含有している。したがって、この繊維を焼成すると、 H_2 と CH_4 を放出して非晶質の Si-C-O 系繊維へとセラミックス化する反応が進行する¹³⁾。ガスの発生は約 800 K から開始して、 CH_4 及び H_2 の発生はそれぞれ約 1100 K 及び 1600 K において終了する。更に高温に加熱すると、SiO 及び CO を発生して β -SiC へと結晶化する熱分解が進行する¹³⁾。

本実験結果によると、繊維を 1173~1373 K の温度域で加熱すると、 CH_4 と H_2 の発生によると考えられる質量減少が生じた (図 1)。最終的な質量減少率は $100 \cdot \Delta W_f / W_0 \div 1.34\%$ である。熱酸化法によって不融化された PCS 繊維の焼成においては、14~24% の質量減少率が報告されている¹⁴⁾。この値と比較して、本実験値は著しく小さい。この理由として挙げられるのは、1123 K で焼成処理が施されているので、かなりの量の CH_4 と H_2 が既に発生していることである。

いずれにせよ、本研究で対象としたのはポリカルボシラン繊維がセラミックス化する焼成過程である。1373 K で繊維を焼成すると、系の質量は減少し (図 1)、 β -SiC の回折ピークは高くなり (図 3)、 β -SiC 結晶子が成長し (図 5)、比抵抗は減少し (図 7) そして引張り強度及びヤング率は大きくなっている (図 8, 9)。これらの特性の経時変化は相互に良く対応している。すなわち、反応初期における急激な変化と、その後の緩やかな変化である。これらの挙動はすべて有機質の PCS 繊維が熱分解して、セラミックス化することに基づいている。熱酸化法によって不融化処理された PCS 繊維でも、同様な結果が得られている。すなわち焼成温度が高くなるにつれてセラミックス化が進み、繊維の引張り強度が高くなっている¹⁴⁾。とくに、PCS 繊維を本実験温度域の 1173~1373 K で焼成すると、 $10^8 \Omega m$ から $1 \Omega m$ へと約 8 けたに及ぶ比抵抗の急激な低下が生じることが認められている¹⁵⁾。本実験に用いた繊維は不十分ながら焼成処理が施されているために、比抵抗は約 $10^3 \Omega m$ と低い値である。したがって、上記の温度域での焼成処理による比抵抗の低下は $10^3 \Omega m$ から $1 \Omega m$ へと約

3 けたにすぎない。この比抵抗の低下の原因として、 β -SiC と遊離炭素の非晶質構造の出現が挙げられている^{15), 16)}。焼成後の繊維の X 線回折パターンは原料繊維のそれと比較してシャープであるとは言え、依然としてブロードである (図 2, 3)。また、その表面形態は原料繊維と同様に平滑であり、結晶化の兆候は認められない (図 6)。すなわち、1373 K での焼成過程が終了した時点での繊維の結晶構造は非晶質に近い微結晶状態であることを意味する。

4.2 速度解析

従来、熱酸化法あるいは電子線照射法のいずれの場合であれ、不融化処理された PCS 繊維の焼成過程を速度論的に検討した報告は見当たらない。そこで、以下に、低酸素の繊維が熱分解・セラミックス化する焼成過程について速度解析を行った。すなわち、図 1 の速度データに対して種々の速度式の適用を試みた。その結果、(2) 式の一次の速度則の適用性が最も良好であった。

$$-\ln(1-X) = k \cdot t \quad (2)$$

ここに、 k は速度定数である。また X は熱分解率であり、次式によって求めた。

$$X = \Delta W / \Delta W_f \quad (3)$$

ΔW_f は繊維からの H_2 と CH_4 の発生が完了した場合の質量減少量である。前述のごとく、1373 K で 72 ks の加熱処理を行って、 $\Delta W_f \div 13.4 \text{ mg}$ が得られた。この値を用いて X の計算を行った。

図 10 は一次の速度則の適用結果を示す。各温度とも、プロットは直線関係を概ね満足している。直線の勾配より求めた速度定数 k の値を Arrhenius プロットしたのが図 11 である。これより見掛けの活性化エネルギーとして、 $E = 148 \text{ kJ/mol}$ の値が得られた。各種有機物の均一熱分解反応の速度論的研究についての報告から判断して、この速度解析の結果は妥当であると考えられる。すなわち、有機物の熱分解では一次の速度式が成立する場合が多く、また活性化エネルギーとして $E = 125 \sim 250 \text{ kJ/mol}$ の範囲の値が得られている¹⁷⁾。

Fig. 10. Application of first-order-type rate equation to data shown in Fig. 1.

Fig. 11. Arrhenius plots for first-order rate constant k .

5. 結 言

N_2 雰囲気中, 1173~1373 K に焼成して, 電子線照射によって不融化した PCS 繊維の熱分解速度を測定して, そのセラミックス化過程の機構について検討した. 得られた結果は以下のとおりである.

(1) TGA によって測定した分解速度は反応初期に大きく, 時間の経過とともに小さくなった.

(2) 分解後の Si-C-O 系セラミックス繊維は非晶質状態であり, その表面は平滑であった.

(3) セラミックス化による β -SiC 結晶子の成長と繊維の比抵抗の低下は焼成初期に大きく, 更に焼成を継続しても, 変化は緩やかであった.

(4) 熱分解の進行によって, 繊維の引張り強度とヤン

グ率は急増した.

(5) 熱分解速度は一次の速度則で表された. 見掛けの活性化エネルギーとして, 148 kJ/mol が得られた.

文 献

- 1) 今井義一, 田中義和, 市川 宏, 石川敏功, 鉄と鋼, **75**, 1555-62 (1990).
- 2) 和久芳春, 山本忠司, 鈴木道之, 中川成人, 西 正, 鉄と鋼, **75**, 1563-70 (1990).
- 3) K. M. Prewo, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 395-400 (1989).
- 4) L. M. Sheppard, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**, 666-73 (1990).
- 5) S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 893-98 (1983).
- 6) Y. Sasaki, Y. Nishina, M. Sato and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **22**, 443-48 (1987).
- 7) T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2589-94 (1988).
- 8) D. J. Pysher, K. C. Goretta, R. S. Hodder, Jr. and R. E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 284-88 (1989).
- 9) 岡村清人, 放射線化学, No. 45, 41-44 (1988).
- 10) M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, T. Seguchi and K. Okamura, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12**, 1007-12 (1991).
- 11) M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, T. Seguchi and K. Okamura, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **13**, 209-17 (1992).
- 12) K. Okamura and T. Seguchi, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2**, 171-79 (1992).
- 13) 杉本雅樹, 下尾聰夫, 岡村清人, 瀬口忠男, 日本金属学会春期大会講演概要集 (1992) p. 406.
- 14) 岡村清人, “炭化ケイ素セラミックス”, 内田老鶴圃 (1988) pp. 73-88.
- 15) E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege, P. V. Huong, J. C. Sarthou, A. Delpuech, C. Laffon, P. Lagarde, M. Monthieux and A. Oberlin, *J. Mater. Sci.*, **26**, 1333-45 (1991).
- 16) M. Monthieux, A. Oberlin and E. Bouillon, *Compos. Sci. Tech.*, **37**, 21-35 (1990).
- 17) 日本化学会編, “化学便覧基礎編”, 丸善 (1975) pp. 1042-45.