Si-Ti-C-O 系繊維の熱分解に及ぼす酸素の影響

下尾聡夫・笈 芳治*・杉本雅樹**・岡村清人

大阪府立大学工学部金属工学科, 591 堺市百舌鳥梅町 4 丁 804

*大阪府立大学学生, 591 堺市百舌鳥梅町 4 丁 804

**大阪府立大学大学院生, 591 堺市百舌鳥梅町 4 丁 804

Effect of Oxygen on Pyrolysis of Si-Ti-C-O Fibers

Toshio SHIMOO, Yoshiharu KAKEHI*, Masaki SUGIMOTO**
and Kiyohito OKAMURADepartment of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture,
4-804, Mozu-umemachi, Sakai-shi 591

*Undergraduate Student, University of Osaka Prefecture, 4-804, Mozu-umemachi, Sakai-shi 591

**Graduate Student, University of Osaka Prefecture, 4-804, Mozu-umemachi, Sakai-shi 591

[Received November 21, 1990; Accepted January 24, 1991]

The mechanism of pyrolysis of two types of amorphous Si-Ti-C-O fibers (Tyranno fiber T-1 containing 17.8% O and T-2 containing 13.3%O) was studied in an argon atmosphere at temperatures from 1673 K to 1973 K. The pyrolysis rate was measured with a thermobalance, and the pyrolysis products were investigated by X-ray diffraction and TEM observation. The amorphous fiber T-1, in which the atomic arrangement was disordered in comparison with that in T-2, evolved both SiO and CO to crystallize to β -SiC and TiC rapidly. TEM observation showed three-dimensional growth of SiC crystallites. At the same fractional decomposition of the fiber, the crystallite of T-1 was smaller than that of T-2. The pyrolysis rate was described with an Avrami-Erofeev equation. The exponent m of this equation was 1.4 for both fibers. The rate constant k for T-1 was larger than that for T-2. The activation energies were 413 kJ/mol for T-1 and 368 kJ/mol for T-2. The pyrolysis rate was determined by the crystal growth of SiC controlled by the diffusion of carbon in the fiber.

Key-words: Si-Ti-C-O fiber (Tyranno fiber), Pyrolysis, Thermogravimetry, TEM, Reaction mechanism, Avrami-Erofeev equation

1. 緒 言

炭化ケイ素系繊維は高温で熱分解が起こり、その機械的強度は著しく低下する^{1)~4)}。その単独使用あるいは複合材料の強化材としての使用のいずれの場合でも、この熱分解の進行は重要な問題である。熱分解の抑制策を構じるためにも、その反応機構の解明が不可欠である。それにもかかわらず、従来、この観点からの研究はなされていない。

著者らは Si-C-O 系繊維 (ニカロン)^{5),6)} 及び Si-Ti-C-O 系繊維 (チラノ)⁷⁾ の熱分解速度を測定し、反応機構について検討してきた。これらの炭化ケイ素系繊維の製造工程は、①有機ケイ素ポリマーの熔融紡糸、②大気中での熱酸化不融化处理及び③焼成処理からなる。したがって程度の差はあるが、繊維中には熱酸化不融化处理に由来する酸素が必ず含まれている。この酸素の存在が高温での繊維の

熱分解をもたらす。すなわち熱分解は繊維から酸素が除去される不均一反応であり、SiO と CO の両ガスを発生しながら非晶質繊維が熱力学的に安定な β -SiC あるいは TiC へと結晶化することを明らかにした。また繊維の熱分解速度は SiC 結晶子の核生成と成長過程によって支配され、しかも拡散律速型であると考えた。

このように炭化ケイ素系繊維の熱分解においては酸素が大きな役割を果たしている。本研究では酸素濃度が異なる 2 種類の Si-Ti-C-O 系繊維を用いて、熱分解の速度論的研究を行った。そして分解速度及び分解機構に及ぼす酸素の影響について検討した。

2. 実 験

供試材はポリチタノカルボシランを前駆体とする Si-Ti-C-O 系繊維 (宇部興産製、商品名: チラノ) である。その焼成温度、化学組成及び密度を表 1 に示す。繊維 T-1 は本実験で対象としたものである。一方、繊維 T-2 はその熱分解挙動を前報⁷⁾ で検討したものであり、T-1 との比較試料として用いた。両繊維とも焼成温度は 1573K と同じである。表から明らかなように、両繊維の間に存在する主な相違点は酸素濃度である。質量%で表示すると、T-1 及び T-2 はそれぞれ 17.8% 及び 13.3% の酸素を含有している。図 1 は原料繊維の X 線回折結果を示す。T-1 と T-2 のいずれも回折線はブロードであり、非晶質であることを意味する。また高酸素濃度の T-1 の原子配列がより乱れていることがわかる。表 1 によると、これを反

Table 1. Various properties of Si-Ti-C-O fibers (Tyranno fibers).

fiber	heating treatment temperature T/K	composition	diameter d/10 ⁻⁶ m	density ρ /Mg·m ⁻³
T-1	1573	SiTi _{0.02} C _{1.40} O _{0.64}	8.5	2.33
T-2	1573	SiTi _{0.02} C _{1.33} O _{0.44}	8.5	2.38

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of original Si-Ti-C-O fibers (Tyranno fiber T-1 and T-2).

映して T-1 の密度がわずかに小さい。本研究では、チラノの熱分解速度に及ぼす酸素濃度ひいては結晶性の相違の影響を調べることになる。

予備処理として、あらかじめ Ar 雰囲気下、1073K において繊維を 1 h 加熱処理して、サイジング剤等の付着物を除去した。

1 g の繊維を装入した黒鉛るつぼ（内径 26 mm、深さ 50 mm）を床下秤量型自動天秤（秤量 100 g、感量 0.1 mg）に接続後、所定温度に制御したタンマン炉均熱帯に吊す。以後、熱分解に伴う質量減少量を連続測定する。炉雰囲気は Ar とし、炉底より $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で Ar を流通させた。また各測定前に空るつぼを用いてblank値を求め、質量減少曲線の補正を行った。測定終了後、繊維の X 線回折、化学分析及び透過型電子顕微鏡 (TEM; JEM-2000 FX) 観察を行った。

3. 実験結果

3.1 熱分解曲線

1673K~1973K の各温度における繊維 T-1 の熱分解曲線を図 2 に示す。 $\Delta W/W_0$ は質量減少率である。ここに、 ΔW 及び W_0 はそれぞれ熱天秤で測定した質量減少及び繊維の初期質量である。最終質量減少率は温度によって多少ばらつくが、平均値は $\Delta W_f/W_0 \approx 0.32$ である。熱分解速度の温度依存性が高いことがわかる。ちなみに 1973K では 0.5 ks ではば分解が終了しているが、1673K では 8.6 ks の反応時間でも $\Delta W/W_0 \approx 0.23$ にすぎない。図 3 は T-1 と T-2⁷⁾ の両繊維の熱分解速度の比較を示す。

Fig. 2. Decomposition curves of fiber T-1 at various temperatures.

Fig. 3. Comparison of pyrolytic rate of fiber T-1 with that of T-2 at various temperatures.

T-2 と比較して高酸素濃度である T-1 の熱分解速度はかなり大きい。また上記の T-1 の最終質量減少率は T-2 における $\Delta W_f/W_0 \approx 0.25$ より大きい。チラノの熱分解に伴う質量減少は SiO と CO の両ガスの発生によっている。酸素の存在が両ガスの発生源であることより、この結果は予想し得るところである。一般に、固体の熱分解曲線は、①誘導期、②加速期及び③停滯期からなるシグモイド型となる。本研究対象は高温での熱分解であるので、誘導期は判然としない。後述のごとく Avrami-Erofeev の式が成立しなかった分解率 $X \leq 0.15$ の分解初期が誘導期に相当する。

3.2 熱分解後の繊維表面の走査型電子顕微鏡観察

図 4 は 1673K~1973K の各温度での熱分解後の繊維表面の SEM 写真である。1673K では $X=0.7$ と分解途中であり、繊維の外観は原料繊維とはほとんど同じである。1773K 以上の温度では熱分解が終了している。1773K では β -SiC の結晶粒の成長によって繊維表面が荒れている。1873K, 1973K と高温になると、粒の成長・粗大化が促進され、繊維表面の凹凸が激しくなっている。

3.3 X 線回折結果

1073K での予備処理状態及び 1873K において種々の段階で分解を中断したチラノ繊維 T-1 の X 線回折結果を図

Fig. 4. SEM photographs of surface of fiber T-1 after pyrolysis at 1673 K (A), 1773 K (B), 1873 K (C) and 1973 K (D).

5に示す。予備処理状態の回折パターンはブロードであり、非晶質であることを示す。また図1に示した原料繊維の回折パターンとの差が認められない。すなわち予備処理によって繊維に構造変化がほとんど生じていないと考えられる。分解の進行とともに β -SiCの回折パターンが次第にシャープになり、結晶化が進行している。 β -SiCとTiCの回折線はほぼ同じ回折角にある。したがって熱分解途中の $t=0.3$ ksまではTiCの回折線の存在は判然としない。 $t=1.8$ ksでは、 $2\theta=41^\circ$ において β -SiCよりTiCの回折線が強く現れている。SiCより熱力学的に生成されやすいTiCの結晶化が先行することを示唆する。 $t=3.6$ ksの分解終了後では、SiC(200)の $2\theta=41.3$ 及びTiC(200)の $2\theta=41.7$ 、SiC(220)の $2\theta=59.9$ 及びTiC(220)の $2\theta=59.9$ 、SiC(311)の $2\theta=71.7$ 及びTiC(311)の $2\theta=72.0^\circ$ と回折線の分離が鮮明になっている^{8),9)}。

図6はチラノ繊維T-1とT-2⁷⁾のX線回折パターンの比較を示す。いずれの回折パターンもT-1の方がシャープである。とくにTiCの分離性はT-2よりT-1において優れている。1773Kにおいてすでに $2\theta=41^\circ$ の回折パターンの広角度側にTiCの回折線が鮮明に現れている。すなわち繊維T-2よりT-1の方が分解が速やかであるとの図2の結果と良く対応している。T-1において非晶質繊維が結晶質の β -SiC及びTiCへ早期に変化する。

図7は1673K~1973Kの各温度で熱分解を行った繊維のX線回折結果である。1673Kでは分解が終了していないために、回折パターンはブロードである。高温であるほど β -SiCとTiCの回折線の分離性は良好である。とくに

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Tyranno fiber T-1 heated at 1873 K for 0ks, 0.3 ks, 1.8 ks and 3.6 ks.

Fig. 6. Comparison of X-ray diffraction patterns of fiber T-1 with those of T-2 heated at 1773 K and 1973 K.

$2\theta=41^\circ$ 付近の回折パターンにおいて、その傾向がはっきりと現れている。

3.4 熱分解に伴う繊維の組成変化

1873Kで熱分解を行った場合について、繊維を構成するSi, Ti, C及びOのモル分率(N_{Si} , N_{Ti} , N_C 及び N_O)の時間変化を図8に示す。分解の進行とともに N_O が減少する一方で、 $(N_{Si}+N_{Ti})/N_C$ 比は1に近付いている。これはX線回折及び電子線回折の結果と良く対応している。すなわち熱分解によって非晶質繊維がSiC及びTiCへ結晶化する。

炭化ケイ素系繊維の熱分解ではSiOとCOの両ガスを発生する^{5)~7),10)}。X線回折結果等を考慮すると、チラノの分解は次式で示される。

これより、次の関係式が得られる。

$$(\% \text{Si})_t \times 10^{-2} = \{ (\% \text{Si})_i \times 10^{-2} \cdot W_i - W_{\text{SiO}^t} \cdot (M_{\text{Si}}/M_{\text{SiO}}) \} / (W_i - \Delta W_t) \quad (2)$$

$$\Delta W_t = W_{\text{SiO}^t} + W_{\text{CO}^t} \quad (3)$$

ここに、

$(\% \text{Si})_i, (\% \text{Si})_t$: 初期及び時間 t での繊維中Si濃度

ΔW_t : 時間 t での系の質量減少量

$W_{\text{SiO}^t}, W_{\text{CO}^t}$: 時間 t でのSiO及びCOの発生量

W_i : 繊維の初期質量

$M_{\text{Si}}, M_{\text{SiO}}$: Si及びSiOの分子量

Siの分析値及び熱天秤による測定値を(2),(3)式に代入す

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of fiber T-1 heated at various temperatures.

Fig. 8. Variation of mole fractions of Si, Ti, C and O in fiber T-1 heated at 1873 K with time.

ることによって W_{SiO} 及び W_{CO} を求めることができる。

図9は W_{SiO} , W_{CO} と分解率 X の関係を示す。分解率は(4)式によって計算した。

$$X = \Delta W_f / \Delta W_i \quad (4)$$

ここに, ΔW_f : 分解終了時(質量減少量がなくなった時点)の系の質量減少量

分解の進行とともに, W_{CO} はほぼ直線的に増加している。一方, W_{SiO} は分解初期で増加するが, $X \approx 0.5$ 以後で一定値を示している。また T-2⁷⁾ の場合と同様に $W_{\text{SiO}} < W_{\text{CO}}$ が成立する。これはニカロンにおける $W_{\text{SiO}} > W_{\text{CO}}$ ⁵⁾ と逆

Fig. 9. Relation between mass of SiO, CO evolved and decomposed fraction of fiber T-1 heated at 1873 K.

Fig. 10. TEM photograph and electron diffraction pattern of fiber T-1 heated at 1073 K for 3.6 ks.

の結果である。非晶質繊維中で Si と C は拡散し, β -SiC へと結晶化する。非晶質部分の酸素は濃縮され, SiO と CO として繊維中から開放されると推定される。いずれにせよ, 非晶質炭化ケイ素系繊維からのガス発生は繊維構造の破壊を伴うので機械的強度の低下をもたらす。

3.5 SiC 結晶粒の透過型電子顕微鏡観察

1073K 予備処理状態及び1873K で熱分解した繊維を粉末にして, TEM によって SiC 結晶子の成長状況を観察した。TEM 写真と電子線回折パターンを図10, 図11及び図12に示す。予備処理状態の繊維の電子線回折パターンは非晶質状態に特有なハローパターンを示している。これに対応して明視野像も不鮮明である。分解の進行とともに, 回折パターンも鮮明になり, 最終的な回折リングは β -SiC のものと一致した。また TiC の回折スポットも認められた。

Fig. 11. TEM photograph and electron diffraction pattern of fiber T-1 heated at 1873 K for 0.3 ks. (A) bright field image and (B) 111 dark field image.

Fig. 12. TEM photograph and electron diffraction pattern of fiber T-1 heated at 1873 K for 1.8 ks. (A) bright field image and (B) 111 dark field image.

Fig. 13. Relation between particle size of SiC crystallites and decomposed fraction of fiber T-1 heated at 1873 K.

更に暗視野像において SiC の結晶子が 3 次元的に成長しているのが認められる。

3.6 SiC 結晶子の粒径変化

図13は TEM 写真から測定した SiC の結晶子の平均粒径 d と繊維の分解率 X との関係を示す。分解の進行とともに粒成長が起こっている、とくに、 $X \geq 0.6$ において粒の粗大化が著しくなっている。これは粒同士の食い合いに基づくものと考えられる。粗大化した粒とそうでない粒が混在するために、図中に表示した d のばらつき範囲は大きくなっている。なお分解の進行中では、T-2 と比較して T-1 の d が終始小さくなっている。

4. 考 察

4.1 速度解析

前報^{5)~7)}と同様に、(5)式の Avrami-Erofeev の式¹¹⁾を適用して速度解析を行う。

$$-\ln(1-X) = k \cdot t^m \quad (5)$$

上式の両辺の対数をとると、(6)式を得る。

$$\ln\{-\ln(1-X)\} = \ln k + m \cdot \ln t \quad (6)$$

ここに、 k 及び m は定数である。また X は繊維の熱分解率であり、(4)式によって求めた。

図2の熱分解実験結果に対して(6)式の関係を用いたのが図14である。各温度ともプロットは大略 $0.15 \leq X \leq 0.85$ の間で良好な直線関係を満足している。直線の勾配から得られる m の値は1.2~1.7の範囲にあり、平均値は $m=1.4$ である。T-2で得られた平均値も $m=1.4$ ⁷⁾であり、T-1と同じ値である。なお Avrami-Erofeev の式が成立しない反応初期($X \leq 0.15$)は誘導期に相当し、SiC の結晶子の核生成段階であると推定される。核生成が終了し、専ら粒成長のみが起こっている段階で Avrami-Erofeev の式を適用したことになる。

図15は速度定数 k のアレニウス・プロットを示す。プロットはかなりばらついているので、最小自乗法によって活性化エネルギーを求めた。本研究対象の繊維 T-1 の活性化エネルギーとして $E=413 \text{ kJ/mol}$ が得られた。この値は同図中に併示した繊維 T-2 の $E=368 \text{ kJ/mol}$ ⁷⁾と比較して少し高い値である。なお高温域で T-1 の k 値は T-2 のそれより大きい、低温では両者の値はほぼ等しい。

Fig. 14. Application of Avrami-Erofeev equation to data shown in Fig. 2.

Fig. 15. Arrhenius plots for rate constant k in Avrami-Erofeev equation.

上記の E の値は SiC 中 C の拡散の活性化エネルギーとして報告されている値 $302 \sim 586 \text{ kJ/mol}$ ^{12)~14)} の範囲内にある。すなわち SiC の結晶子の成長には Si と C 原子の拡散が必要である。しかし SiC 中では Si の拡散係数が C のそれより10倍大きい¹²⁾ので、C の拡散律速となる。ところで TEM 観察から結晶子の成長は3次元的である。また核生成が終了したと考えられる時点以後で ($X \geq 0.15$) 速度解析を行った。これらを総合すると、Avrami-Erofeev の式は次の形になる¹¹⁾。

$$-\ln(1-X) = n_0 \cdot (4\pi/3) \cdot D^{3/2} \cdot t^{3/2} \quad (7)$$

ここに、 n_0 : 単位体積当たりの核の数

D : 拡散係数

(5)と(7)式の比較から、 $m=1.5$ となる。本実験で得られた平均値の $m=1.4$ はこの値に近い。前報⁷⁾の T-1 の場合と同様に、チラノ繊維 T-2 の熱分解速度は SiC 結晶子の成長過程によって支配され、しかも拡散律速型であると結論できる。

4.2 熱分解に及ぼす繊維中酸素の影響

図3から明らかなように、T-2 より高酸素濃度である繊維 T-1 の分解速度が大きい。この理由について、以下に検討した。

反応機構及び律速過程が同じであれば、熱分解の遅速は速度定数 k の大小によって決定される。図3と図15との比較から、高温域の繊維 T-1 と T-2 において、このこと

が言える．ところで(5)と(7)式から $k=n_0 \cdot (4\pi/3) \cdot D^{3/2}$ である． D は一定値であるので，分解が速いためには n_0 が大きいことを要する．図13によると，熱分解中において T-1 の結晶子の粒径は終始 T-2 のそれより小さい．同分解率で粒径が小さいことは粒数が多いことを意味する．すなわち T-1 の n_0 の値が大きいので，熱分解が速く進行する．

非晶質の Si-Ti-C-O 系繊維はその原子配列が乱れているほど，平衡状態すなわち β -SiC 及び TiC 結晶からの隔たりが大きく，過飽和度も大きくなる．過飽和度が大きい場合，微細でかつ数多くの安定核を生成する．チラノ繊維 T-2 と比較して，原子配列がより大きく乱れている（図1）繊維 T-1 の n_0 値が大きいことになる．過飽和度は分解温度が高いほど大きいので，この影響はとくに高温域で認められる（図15）．なお β -SiC より TiC が熱力学的に生成されやすいので，分解開始時に生成される安定核は TiC と考えられる．これは TiC の結晶化が先行するとの X 線回折結果（図5）からも裏付けられる．チラノ繊維において微細な TiC の安定核が生成されるために，Ti を含まない Si-C-O 系繊維（ニカロン）と比較して，熱分解速度が大きくなると前報⁷⁾で推定した．

以上の検討から明らかなように，非晶質炭化ケイ素系繊維の熱分解速度はその酸素濃度と密接に相関し，ひいては繊維の機械的強度に重大な影響を及ぼす．今後の検討課題としては，酸素濃度を広範囲に変化させた繊維を作製して，分解挙動を更に詳細に調べる必要がある．

5. 結 論

Ar 雰囲気下，1673K～1973K の温度域で，酸素濃度が異なる2種類の Si-Ti-C-O 系繊維（チラノ T-1 及び T-2）の熱分解を速度論的に検討した．得られた結果は以下のとおりである．

- (1) T-2 より酸素濃度が多い T-1 において，原子配列がより大きく乱れていた．
- (2) T-2 と比較して，T-1 の熱分解速度が大きい．
- (3) 熱分解は非晶質繊維が SiO と CO を発生して β -

SiC, TiC へ結晶化する過程である．

(4) TEM 観察によって SiC の結晶子が3次的に成長するのが認められた．同じ分解率では T-2 より T-1 の結晶子の粒径が小さい．

(5) 分解速度は Avrami-Erofeev の式によって処理できた．速度式の指数の平均は両繊維とも $m=1.4$ である．T-2 より T-1 における速度定数 k が大きい．

(6) 活性化エネルギーは T-1 及び T-2 においてそれぞれ 413 kJ/mol 及び 368 kJ/mol である．

(7) TiC は分解初期に生成されると推定される．分解率 ≥ 0.15 における熱分解は SiC 結晶子の成長過程によって律速されていると考えた

謝 辞 本研究の一部は平成2年度文部省科学研究費（重点領域研究「無機系先端材料強度の向上と評価」，No. 02229218）によるものであることを付記し，感謝の意を表します．

文 献

- 1) K. Okamura, M. Sato, T. Matsuzawa and Y. Hasegawa, *Polym. Prepr.*, **25**, 6-7 (1984).
- 2) Y. Sasaki, Y. Nishina, M. Sato and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **22**, 443-48 (1987).
- 3) T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2589-94 (1988).
- 4) D. J. Pysher, K. C. Goretta, R. S. Hodder, Jr. and R. E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 284-88 (1989).
- 5) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人, 日本金属学会誌, **54**, 802-08 (1990).
- 6) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人, セラミックス論文誌, **98**, 1324-29 (1990).
- 7) 下尾聰夫, 笥 芳治, 杉本雅樹, 岡村清人, 日本金属学会誌, **55**, 294-303 (1991)
- 8) JCPDS, 29-1129.
- 9) JCPDS, 32-1383.
- 10) R. Riedel, K. Strecker and G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2071-77 (1989).
- 11) S. F. Hulbert, *J. Brit. Ceram. Soc.*, **6**, 11-20 (1969).
- 12) R. N. Goshtagore and R. L. Colbe, *Phys. Rev.*, **143**, 623-26 (1966).
- 13) P. L. Farnsworth and R. L. Colbe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 264-68 (1966).
- 14) T. L. Francis and R. L. Colbe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 115-16 (1968).