Si-Ti-C-O 系繊維の耐熱性

柿本 健一^{☆1}, 寛 芳治^{☆2}下尾 聡夫^{☆3}, 岡村 清人^{☆3}^{☆1} 大阪府立大学大学院, 〒593 堺市学園町1-1.^{☆2} 大阪府立産業技術総合研究所, 〒550 大阪市西区江ノ子島2-1-53.^{☆3} 大阪府立大学工学部金属工学科, 〒593 堺市学園町1-1.

Thermal Resistance of Si-Ti-C-O Fiber

Ken-ichi Kakimoto^{☆1}, Yoshiharu Kakehi^{☆2}Toshio Shimoo^{☆3} and Kiyohito Okamura^{☆3}^{☆1} Dept. Metallurgical Engineering, College of Engineering, Osaka Pref. Univ., 1-1 Gakuencho, Sakai 593.^{☆2} Osaka Pref. Industrial Technology Research Institute, 2-1-53 Enokozima Nishi-ku, Osaka 550.^{☆3} Dept. Metallurgical Engineering, College of Engineering, Osaka Pref. Univ., 1-1 Gakuencho, Sakai 593.

Received February 6, 1992

The pyrolytic process of amorphous Si-Ti-C-O fiber (Tyranno) containing 17.8mass%O was investigated in argon and oxygen atmospheres at temperatures from 1473 to 1673K. The amorphous fiber crystallizes rapidly to β -SiC and TiC by the pyrolysis in an argon atmosphere. By this pyrolysis, the mechanical properties of the fiber deteriorate remarkably at temperatures above 1573K. On the other hand, the dense oxide film consisted of cristobalite and rutile was formed on the surface of the fiber by the oxidation, which suppresses the pyrolysis in the inner area of the fiber. After the oxide film was formed on the surface of the fiber in an oxygen atmosphere at 1673K, therefore, the pyrolysis of the fiber decreased significantly in an argon atmosphere. Finally, thermal-resistant characteristics of the fiber were found to be improved by the form of the oxide film.

I はじめに

最近, SiC系の繊維はセラミック基複合材料(CMC)の強化材として注目されている¹⁻²⁾. セラミックスが非常に細かい繊維状で得られると, 特性の向上はもとより利用時の成形の自由度が大きくなり, 繊維状ならばひもや布の二次元繊維に織れるし, 三次元に織ることも可能である. したがって, これらの繊維とセラミックスとの複合材料を作ると, その応用範囲は非常に広がる. つまり, セラミックスを繊維にして構造材料

として使用する場合は, 複合材料の強化材料として使用することにより, その効果がより一層発揮されることになる. しかしながら, CMCの製造方法等にはまだ問題点がある. それは繊維特性の信頼性, 繊維の表面処理, 繊維とマトリックスとの適合性等である. したがって, CMCを作製するに当たってセラミックス繊維の製法, 性質等を詳細に把握しておく必要がある.

有機ケイ素ポリマーのポリカルボシランから, SiC系繊維が合成されて³⁻⁴⁾以来, 有機金属ポリマーを用

いてセラミック材料を合成する研究が盛んに行われている。ポリカルボシランから得られるSiC系繊維は現在、日本カーボン社からニカロンの商品名、そして、ポリチタノカルボシランからSi-Ti-C-O系繊維が宇部興産社でチラノの商品名で製造販売されている。しかし、これらの繊維は高温で熱分解反応が起こるため、CMCの強化繊維として問題点を含んでいる。

我々は、ポリチタノカルボシランから合成されたSi-Ti-C-O系繊維（チラノ18mass%）を各種の雰囲気中で熱処理することによる性質の変化を調べ、耐熱性の改善について研究を行っている。本稿では、それらの結果について既に発表しているものと併せて概説する。

II Si-Ti-C-O系繊維の性質

II. 1 不活性ガス雰囲気(Ar)における熱分解挙動

チラノ繊維は $\text{SiTi}_{0.02}\text{C}_{1.40}\text{O}_{0.64}$ の組成で示される。1473~1673Kの各温度に加熱したチラノの、熱天秤により連続測定された質量減少量の経時変化をFig. 1に示す⁵⁾。これより、熱分解速度の温度依存性はかなり大きいことがわかる。Fig. 2は原料および1473~1673Kの各温度での分解後のチラノ繊維の粉末X線回折パターンである⁵⁾。原料繊維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している。分解後の繊維では β -SiCおよびTiCの回折パターンが1573K以上でははっきりと現れ、高温になるに従って、そのパターンがシャープになっている。

ところで、チラノの熱分解反応は次に示す式(1)で表される⁵⁾。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Tyranno fiber heated at various temperatures in Ar.

(A)original, (B)1473K, (C)1573K, (D)1673K

したがって、熱分解は非晶質体 $\text{SiC}_{1+x}\text{Ti}_y\text{O}_z$ から β -SiCおよびTiCへの結晶化によるものであり、その際にSiOとCOの両ガスが発生する。このように、チラノ繊維は高温で熱分解が起こり、ガスが発生し結晶形態が変化する。その結果、引張強度は著しく低下する⁶⁻⁹⁾。

II. 2 酸化性ガス雰囲気(O₂)における酸化挙動

1473~1673Kの各温度に加熱したチラノの、熱天秤

Fig. 1 Decomposition curves of Tyranno fiber.

Fig. 3 Oxidation curves of Tyranno fiber.

により連続測定された酸化曲線をFig. 3に示す¹⁰⁾。これより、温度とともに酸化速度が単調に増加していることがわかる。Fig. 4は原料および1473~1673Kの各温度での酸化後のチラノ繊維の粉末X線回折パターンである¹⁰⁾。酸化後の繊維では、1473Kで非晶質の SiO_2 のピークが現れ、1573K以上で SiO_2 （クリストバライト）および TiO_2 （ルチル）の回折パターンがはっきりと現れ、しかも高温になるに従って、そのパターンがシャープになっている。なお、 TiO_2 は少量で、そのパターンは SiO_2 のものに重なっている。ところが、1573Kで酸化したチラノ繊維の粉末X線回折結果において

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Tyranno fiber heated at various temperatures in O_2 .
(A)original, (B)1473K, (C)1573K, (D)1673K

Fig. 5 Schematic drawing of oxidation of Tyranno fiber.

β - SiC および TiC の回折パターンはブロードである。すなわち、酸化されたチラノ繊維の内部は非晶質のままで、Fig. 5の模式図に示されるように、その周囲に酸化皮膜が形成されていることになる。酸化雰囲気下では、式(1)の熱分解が抑制されていると推定される。

Fig. 6 Mass change by Pyrolysis and oxidation of Tyranno fiber at 1673K.
(A)Ar stream, (B) O_2 stream,
(C) O_2 stream $\rightarrow$ Ar stream

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Tyranno fiber.
(A) O_2 stream $\rightarrow$ Ar stream
(B)etching treatment of (A)fiber

II. 3 雰囲気変換($O_2 \rightarrow Ar$)における熱分解抑制挙動

酸化皮膜の形成によって、熱分解が抑制されていると考えられるので、1673Kにおいて O_2 雰囲気で繊維を酸化させた後、炉雰囲気をArに切り換える実験を行ったところ、質量変化曲線はFig. 6に示される結果となった¹¹⁾。Ar雰囲気に転じてからは質量変化は認められない。Fig. 7に示される粉末X線回折の結果も酸化の際と同じく、 SiO_2 (クリストパライト) および TiO_2 (ルチル) のピークのみで、HF溶液によって酸化皮膜を剝離したエッチング処理後の繊維では β -SiCおよびTiCの回折パターンはブロードであることが示されている。すなわち、酸化皮膜の形成によって熱分解が抑制されることは、この結果によって裏付けられる。

III おわりに

Si-Ti-C-O系繊維は高温で SiO と CO の両ガスが発生しながら、非晶質繊維が β -SiCおよびTiCへと結晶化するために、その力学的特性は著しく低下する。このために、複合材料の強化材として使用する場合にこの熱分解の進行は重要な問題であり、その抑制策を講じなければならない。

本稿では、酸化皮膜が繊維の耐熱性を向上させることを述べたが、これは最近盛んに研究されている耐熱性コーティングよりも非常に簡便でかつ耐熱性を向上させることができ、注目されるところである。

文 献

- 1) F. K. Ko: Am. Ceram. Soc. Bull., **68**(1989), 401.
- 2) L. M. Sheppard: Am. Ceram. Soc. Bull., **69**(1990), 666.
- 3) S. Yajima, J. Hayashi and M. Omori: Chem. Lett., (1975), 931.
- 4) S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi and M. Omori: J. Am. Ceram. Soc., **59**(1976), 305.
- 5) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 筧 芳治, 岡村清人: 日本金属学会誌, **55**(1991), 294.
- 6) K. Okamura, M. Sato, T. Matsuzawa and Y. Hasegawa: Polym. Prepr., **25**(1984), 6.
- 7) Y. Sasaki, Y. Nishina, M. Sato and K. Okamura: J. Water. Sci., **22**(1987), 443.
- 8) T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Sibuya and K. Okamura: J. Mater. Sci., **23**(1988), 2589.
- 9) D. J. Pysher, K. C. Goretti, R. S. Hodder, Jr. and R. E. Tressler: J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989), 284.
- 10) 下尾聰夫, 筧 芳治, 柿本健一, 岡村清人: 日本金属学会誌, **56**(1992), 175.
- 11) 柿本健一, 下尾聰夫, 岡村清人: 日本セラミックス協会第4 回秋季シンポジウム講演予稿集, (1991), 117.