論文特集「無機材料の合成を支える技術とその評価」——論文——

(日本化学会誌, 1991, (10), p.1278~1283)

© 1991 The Chemical Society of Japan

有機金属橋かけ重合体から合成される

Si-Ti-C-O 繊維の耐酸化性

(1991 年 4 月 15 日 受理)

石川 敏弘*・山村 武民・岡村 清人**

チタノキサンを含有するポリカルボシランから製造される Si-Ti-C-O 繊維を用いて、この繊維中に含有されるチタンの耐酸化性への影響を調べた。Si-Ti-C-O 繊維の大気中での高温酸化では、酸素の取り込みによる酸化層の形成、ケイ素に対する非化学量論的組成の過剰炭素の脱離ならびにそれらにともなった繊維構造の変化が、逐次または併発的に起こっている。これらの中で、過剰炭素の脱離およびそれにともなった急激な β -SiC 結晶粒の成長が、酸化による強度低下の主要原因であることがわかった。Si-Ti-C-O 繊維中に存在するチタンは、ケイ素と炭素間の結合強さを相対的に増大させ、大気中、高温下でも、非化学量論的組成の過剰炭素の脱離を抑制するため、1200℃ においても非晶質層への酸素の取り込みを主として起こさせ、繊維強度の低下を抑える働きをしている。一方、繊維中にチタンが含有されない Si-C-O 繊維の酸化においては、1000℃ 付近から過剰炭素の脱離が始まり、1100℃ 付近から β -SiC 結晶粒の成長も顕著になり、これにともなって繊維強度が大幅に低下することが明らかになった。

1 緒 言

Si-Ti-C-O 繊維は、力学的特性および耐熱・耐酸化性に優れ、複合材料の強化繊維として期待されている。この繊維は、有機金属橋かけ重合体である、チタノキサンを含有するポリカルボシランを溶融紡糸、不融化处理したのち、不活性ガス中で連続焼成することにより得られる^{1)~3)}。チタノキサンを含有するポリカルボシランは図 1 に示す反応式にしたがって、ポリジメチルシランにポリボロジフェニルシロキサンを少量添加して得られるポリカルボシランと、チタン(Ⅳ)テトラアルコキシドの加熱反応により合成される^{1)~3)}。

Si-Ti-C-O 繊維は、 $\text{SiC}_{1.3\sim1.6}\text{O}_{0.4\sim0.7}\text{Ti}_{0.02\sim0.06}$ の組成式で示される非晶質構造を 1300℃ まで保持している²⁾³⁾。また、1400℃ 以上の高温でも結晶成長が急激に起こらないことから、不活性ガス中 2000℃ においても繊維形状を保っている⁴⁾。この繊維は、溶融アルミニウムとの反応による劣化が少なく、アルミニウム基複合材料の強化繊維として優れた性能を発現することも報告されている⁵⁾⁶⁾。

これまでに、結晶質の SiC 系材料では、その酸化機構に関して多くの知見が得られているが⁷⁾⁸⁾、Si-Ti-C-O 繊維は、前述のように非晶質構造を持ち、非化学量論的組成の過剰炭素を含有しているため、この繊維の高温での耐酸化性では、繊維内部への酸素の拡散や炭素の脱離を考慮する必要がある。この繊維内部への酸素の拡散や炭素の脱離は、前駆体であるチタノキサンを含有するポリカルボシランの構造、すなわち Si-CH₂-Si 結合の量、Si-Si 結合の量、分子量分布、チタン(Ⅳ)テトラアルコキシドによる橋かけ構造、チタン含有量などにより左右され、その中でも特にチタン含有量やその橋かけ構造が重要であることが明らかになっている⁵⁾⁹⁾¹⁰⁾。本研究では、このチタンの Si-Ti-C-O 繊維の耐酸化

- 4) T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, M. Tamura, H. Ohtsubo, T. Nagasawa, K. Okamura, Proc. 1st Japan International SAMPE Symposium, Nov. 28-Dec. 1, pp. 1084-1089(1989).
- 5) T. Yamamura, T. Furushima, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Iwai, Proceedings of the World Congress on High Tech Ceramics, the 6th International Meeting on Modern Ceramic Technologies, Milan, Italy, June 24-28, 737(1986).
- 6) T. Yamamura, Y. Waku, T. Ishikawa, Proceeding of the 8th International Conference of the Society for the Advancement of Material and Process Engineering European Chapter, held in La Baule (France), May 18-21, 19 (1987).
- 7) R. Warren et al., *Composites*, 15[2], 101(1984).
- 8) T. Narushima, T. Goto, T. Hirai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[8], 1386(1989).
- 9) T. Ishikawa, T. Yamamura, M. Shibuya, *J. Mater. Sci.*, 25, 2809(1990).

宇部興産株式会社研究開発本部・宇部研究所, 755 宇部市大字小串 1978-5

** 大阪府立大学, 工学部, 金属工学科, 591 堺市百舌鳥梅町 4 の 804

- 1) S. Yajima, T. Iwai, T. Yamamura, K. Okamura, Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci.*, 16, 1349(1981).
- 2) T. Yamamura, *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 25(1), 8(1984).
- 3) T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki, K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, 23, 2589(1988).

Fig.1 Preparation of polycarbosilane containing titanoxane

性への効果をより明らかにするために、Si-Ti-C-O 繊維の微細構造の違いに基づく大気中での酸化による組成変化およびそれらともなう構造変化を調べ、図1に示されるポリカルボシランのみから得られる Si-C-O 繊維の耐酸化性について調べた結果と比較検討した。これらの結果を以下に述べる。

2 実 験

2.1 試料

ポリカルボシラン (PCB) は、ポリジメチルシラン¹¹⁾ (50 kg) とポリボロジフェニルシロキサン¹²⁾ (1.5 kg) を混合し、340 °C で12時間、窒素中で加熱反応させた後、320 °C、2時間窒素流通下で濃縮することにより合成した。得られた PCB の数平均分子量 ($\bar{M}_n$) は1400であった。チタノキサンを含有するポリカルボシラン (PTC) は、上記 PCB (45 kg) にチタン (IV) テトライソプロポキシド (7.5 kg) を添加して 300 °C で270分間、窒素中で加熱反応することにより $\bar{M}_n$ が1600のものを合成した。PTC または PCB をマルチホールノズルを用いて約 270 °C で紡糸し、ノズル下のドラムに連続的に巻き取った。PTC および PCB 紡糸繊維は、空気中それぞれ 190 °C および 170 °C で熱酸化不融化处理を行った。その後、不活性ガス中、1300 °C および 1200 °C でそれぞれ焼成して、チタン含有量 2 wt% の Si-Ti-C-O 繊維とチタンを含有しない Si-C-O 繊維を得た。それぞれの組成を表1に示す。

2.2 大気中酸化処理

Si-Ti-C-O 繊維および Si-C-O 繊維は、大気中、1000 °C、

Table 1 The chemical compositions of Si-Ti-C-O and Si-C-O fibres (wt%)

	Si	C	O	Ti	B
Si-Ti-C-O Fibre	50.3	29.5 (8.7) ^{a)}	18.0	2.1	0.1
Si-C-O Fibre	56.5	28.4 (5.0) ^{a)}	15.1	0	0.1

a) (); The quantity of a nonstoichiometric carbon based on silicon.

1100 °C および 1200 °C の各温度で1時間熱処理して耐酸化性を調べた。

2.3 前駆体ポリマーの熱分解による無機物の生成

PTC の熱分解生成物は Si, Ti, C, O からなる非晶質構造であるが、主結合は Si-C 結合である。したがって Ti の Si-C 結合に与える効果を調べるために Ti の含有量の異なる前駆体ポリマーの PTC を合成した。

PCB 1 g にチタン (IV) テトライソプロポキシドを 3.45×10^{-4} mol, 5.87×10^{-4} mol, 1.04×10^{-3} mol, または 1.25×10^{-3} mol 添加してそれぞれ 300 °C で270分間、窒素中で加熱することにより PTC を合成した。これらの PTC を、それぞれ窒素中、200 °C/h で1300 °C まで昇温し、同温度で1時間熱処理してチタン含有量の異なる熱分解生成物を得た。これらのチタン含有量は、それぞれ 1.3, 2.2, 4.0, 4.7% であった。なお、比較のため PCB も同条件で熱分解を行い、チタン含有量 0% の無機物を得た。

2.4 測定

Si-Ti-C-O 繊維, Si-C-O 繊維および PCB と PTC の熱分解物の赤外吸収スペクトルは、Nicolet 社製のフーリエ変換赤外分光光度計 (60-SX) を使用し、KBr 錠剤法により測定した。

Si-Ti-C-O 繊維および Si-C-O 繊維の X 線粉末回折測定は、繊維を粉末にした後、X 線回折装置 (Rigaku X-ray Diffractometer) を使用し、特性 X 線として CuK α 線、そして Ni フィルターを用いて行った。回折図形における β -SiC の (111) 回折線の半価幅から下式の Sherrer の式に基づいて、見かけの結晶子の大きさを算出した。

$$L_{111} = 1.0 \lambda / \beta \cdot \cos \theta$$

ここで λ ; X 線の波長, θ ; 回折角, β ; 半価幅

Si-Ti-C-O 繊維および Si-C-O 繊維の引張強度は、1600 本を1束とする樹脂含浸ストランド試験方法により、東測精密製のストランド引張試験機 (Tensilon CFT-200) を使用し、Gauge Length 150 mm, Cross-head speed 60 mm/min⁻¹ で測定した。

繊維中のケイ素、チタン、炭素および酸素の化学分析は以下の方法で行った。ケイ素は、アルカリ溶融塩による分解、塩酸による中和を行った後、蒸発乾固して SiO₂ とし、重量法により測定した。チタンは、同様に繊維をアルカリ溶融塩により分解した

10) 石川敏弘, 山村武民, 岡村清人, 日化, 1990, 1277.

11) C. A. Burkhard, *J. Chem. Soc.*, 71, 963(1949).

12) S. Yajima, J. Hayashi, K. Okamura, *Nature*, 266, 521(1977).

後、塩酸を加えて汙過し、得られた汙液を用いて、ICP 法により測定した。炭素および酸素は、C-LECO および O-LECO 装置を用いて、燃焼ガス分析法により測定した。

3 結果と考察

Si-Ti-C-O 繊維および Si-C-O 繊維を大気中各温度で1時間熱処理した後、室温で引張試験を行った。引張強度の熱処理温度に対する変化を図2に示す。Si-Ti-C-O 繊維の引張強度は、Si-C-O 繊維の場合にくらべて大気中加熱処理の前後ともに高いことがわかる。また、Si-Ti-C-O 繊維は、大気中 1200 °C における処理で初めて強度低下が認められ、強度保持率が処理前の 85% になるのに対して、Si-C-O 繊維は、1100 °C の処理ですでに処理前の 65% の強度になっていることがわかる。

両者の繊維は、表1からわかる通り、ケイ素に対して非化学量論的組成の過剰炭素が存在している。透過型高分解能電子顕微鏡観察により、Si-Ti-C-O 繊維中では、結晶質の炭素がほとんど存在しないこと、Si-C-O 繊維では、面間隔が 3.2 Å の黒鉛(0002)の格子像が、5 nm 以下の結晶子の大きさで繊維全領域に見られることが確認されている³⁾。空気中での両繊維の酸化では、酸素の取り込みによる酸化物層の形成、上述の過剰炭素の脱離およびそれらにともなう繊維構造の変化が、同時にまたは段階的に進行しているものと考えられる。

Si-Ti-C-O 繊維、Si-C-O 繊維を大気中各温度で1時間熱処理した後の両繊維の組成を表2に示す。また、両繊維中のケイ素に対する酸素(O/Si)および炭素(C/Si)のモル比の変化を、それぞれ図3および図4に示す。Si-Ti-C-O 繊維では、大気中におけ

る熱処理温度の上昇とともに O/Si (モル比) 値の増大が明らかに認められるのに対して、Si-C-O 繊維では 1200 °C の熱処理後も O/Si (モル比) 値は、わずかにしか増大していないことがわかる。一方、C/Si (モル比) 値は両繊維とも、酸化により減少する傾向にあるが、その減少割合は Si-C-O 繊維の場合が明らかに大きい。Si-Ti-C-O 繊維では、強度低下がいちじるしくなる、1200 °C で C/Si (モル比) の減少が、約 10% と顕著になる。一

Fig. 3 The changes in O/Si ratio of Si-Ti-C-O fibre (●) and Si-C-O fibre (○) after heat treatment in air at various temperatures for 1 h

Fig. 2 The changes in the tensile strengths of Si-Ti-C-O fibre (●) and Si-C-O fibre (○) after heat treatment in air at various temperatures for 1 h

Fig. 4 The changes in C/Si ratio of Si-Ti-C-O fibre (●) and Si-C-O fibre (○) after heat treatment in air at various temperatures for 1 h

Table 2 Chemical compositions of the fibres before and after heat treatment in air at 1000, 1100 and 1200 °C for 1 h

Heat treatment temperature (°C)	Si-Ti-C-O fibre					Si-C-O fibre			
	Si	C	O	Ti	Chemical formula	Si	C	O	Chemical formula
Before heat treatment	50.30	29.5	18.0	2.0	SiC _{1.37} O _{0.63} Ti _{0.023}	56.50	28.4	15.1	SiC _{1.18} O _{0.47}
1000	50.37	29.1	18.5	2.0	SiC _{1.35} O _{0.65} Ti _{0.023}	57.32	27.0	15.6	SiC _{1.10} O _{0.40}
1100	50.30	28.3	19.4	2.0	SiC _{1.32} O _{0.66} Ti _{0.023}	57.91	25.8	16.2	SiC _{1.04} O _{0.49}
1200	52.29	26.4	21.2	2.1	SiC _{1.23} O _{0.74} Ti _{0.024}	59.50	23.3	16.5	SiC _{0.92} O _{0.49}

Fig. 5 IR spectra of Si-Ti-C-O fibre and Si-C-O fibre (A) before and after heat treatment in air at (B) 1000 °C, (C) 1100 °C and (D) 1200 °C for 1 h

方, Si-C-O 繊維では C/Si (モル比) が, 1000 °C ですでに約 7% 減少しており, 強度低下がいちじるしくなる 1100 °C では約 12% も減少していることがわかる。このように, 両繊維では酸化による変化が異なっており, C/Si 値の減少, すなわち繊維中の炭素の脱離が強度の低下と密接に関係しているものと思われる。

図 5 は, 赤外吸収スペクトルにより, 上述の酸化による繊維構造の変化を調べた結果である。1080 cm^{-1} (Si-O-Si 結合の伸縮振動), 1020 cm^{-1} (Si-C-Si 結合の変角振動), 800 cm^{-1} 付近 (Si-C 結合の伸縮振動) の各波数に吸収が認められる。両繊維の空气中酸化後の赤外吸収スペクトルでは, Si-O 結合の変化については大きな差異は認められないが, Si-C-O 繊維の 800 cm^{-1} 付近の吸収ピークが, Si-Ti-C-O 繊維の場合にくらべて, 酸化温度の上昇とともに低波数側の広がりが小さくなり, 鋭くなっており, さらに高波数側にシフトしていることがわかる。これは, 酸化温度が上昇するにつれて, Si-C-O 繊維では結晶の Si-C 結合の波数に近付くことを意味し, SiC の結晶化が顕著になっていることを示唆している。ところで, Si-C 結合の伸縮振動に対応する 800 cm^{-1} 付近の吸収波数において, Si-Ti-C-O 繊維でそのピーク値は 810 cm^{-1} であり, Si-C-O 繊維では 798 cm^{-1} となっており, 両繊維で微妙に異なっている。Si-Ti-C-O 繊維の上記吸収ピークは, Si-C-O 繊維に比べて高波数側にシフトしている。

一般に, 赤外吸収スペクトルの波数は, 波長の逆数すなわち振動数 (ν) を光の速度で割った数に対応し, また, ν は $(K/\mu)^{1/2} \times 2\pi^{-1}$ で表され, 換算質量 (μ) および力の定数 (K) により規定される。ここで μ は, 2 質点系すなわち 2 原子分子の場合, $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$ (m_1, m_2 は, 原子の質量) で規定される。これらの関係から, 力の定数 (K) が大きい原子間の振動または軽原子の寄与する振動 (μ が小さくなり ν が大きくなる) に対する吸収は, 高波数側に現れ, これらのことは, 多原子系の場合にもそのまま当てはまることが報告されている¹³⁾。ただし, 多原子系における 2 原子間の振動においては, それぞれの原子の回りに存在する多くの原子との相互作用も考慮する必要がある, 実際の換算質量は単純に二つの原子の質量から算出した値よりも大きくなっていると考えられる。したがって, 多原子系においては, ある 2 原子間の振動に対する吸収ピークの高波数側のシフトが起こった場合の原因として, 力の定数 (K) の増加による 2 原子間の

Fig. 6 The wavenumber corresponding to Si-C stretching of pyrolyzed PTC with different Ti concentrations obtained by heat treating at 1300 °C in nitrogen gas.

結合力増大のほかに, それぞれの原子の回りに存在する他の原子との相互作用の減少による見掛けの換算質量の減少も考えておく必要があると思われる。しかし, いずれの場合も, 上記吸収ピークの高波数側へのシフトでは, 結果としてこれら 2 原子間の結合強さが相対的に増大しているものと考えられる。これらの理由から, 前述の Si-Ti-C-O 繊維の Si-C 結合に対応した吸収ピークの高波数側へのシフトは, Si-C-O 繊維にくらべて, Si-Ti-C-O 繊維のケイ素と炭素間の結合強さが相対的に増大していることを示していると考えられる。

Si-Ti-C-O 繊維の, ケイ素と炭素間の相対的な結合強さの増大に対するチタンの効果を明らかにするために, PCB およびチタン含有量の異なる PTC を, 不融化处理せずにそのまま窒素雰囲気中, 1300 °C で熱処理し, 得られた無機物中のケイ素と炭素間の相対的な結合強さの違いを赤外吸収スペクトルにより調べた。無機物中のチタン含有量と赤外吸収スペクトルの Si-C 結合に対応する吸収ピークの波数との関係を図 6 に示す。大気中での不融化处理を経て合成した Si-Ti-C-O 繊維および Si-C-O 繊維の上記吸収ピークの波数と絶対値そのものは異なるが, チタン含量の増大とともに, 上記無機物中の Si-C 結合による吸収ピークは高波数側にシフトしており, ケイ素と炭素間の結合強さが

13) 佐伯慎之助, “赤外分析法”, オーム社, (1963), p. 25.

相対的に増大していることがわかる。このことから、前述の Si-Ti-C-O 繊維のケイ素と炭素間の相対的な結合強さが、Si-C-O 繊維の場合にくらべて大きくなることは、Si-Ti-C-O 繊維中に存在するチタンの効果と考えられる。

非晶質である Si-Ti-C-O 繊維は、前述のようにケイ素と炭素間の結合強さが相対的に大きいため、同繊維の酸化では、繊維表面からの酸素の拡散に続く炭素の引き抜きが起こりにくく、繊維表面近傍の非晶質層への酸素の取り込みが主として起こっているものと考えられる。一方、Si-Ti-C-O 繊維にくらべてケイ素と炭素間の結合強さが相対的に小さい Si-C-O 繊維の酸化では、繊維中に存在する結晶化した非化学量論的組成の過剰炭素の一部が、繊維表面近傍に拡散してきた酸素により引き抜かれる反応が主として起こっているものと思われる。

図 7 は、Si-Ti-C-O 繊維および Si-C-O 繊維の大気中酸化前と酸化後の X 線回折測定結果から求めた β -SiC の見掛けの結晶子の大きさの変化を示したものである。Si-Ti-C-O 繊維は Si-C-O 繊維にくらべて、ケイ素と炭素間の結合強さが相対的に大きいにもかかわらず、 β -SiC 結晶粒の径が小さく、粒子の粗大化が起こり難いことを示している。これは、図 5 の Si-Ti-C-O 繊維の Si-C 結合に対応する 800 cm^{-1} 付近の吸収ピークが、Si-C-O 繊維の場合に比べて、高波数側に現れるにもかかわらずブロードになっていることもよく対応している。また、酸化温度の上昇により、両繊維ともに β -SiC の結晶粒の大きさは増大しているが、Si-C-O 繊維の方が明らかに β -SiC 結晶粒の成長速度

が大きいことがわかる。これは、図 5 の赤外吸収スペクトルにおいて、Si-C-O 繊維の場合、Si-C 結合に対応する 800 cm^{-1} 付近の吸収ピークが、酸化温度の上昇とともに鋭くなり、高波数側にシフトすることとも対応している。

これらの結果から、酸化による強度低下の主原因は、非化学量論的組成の過剰炭素の脱離およびそれにともなう、急激な β -SiC 結晶粒の成長であると考えられる。チタンを含有する Si-Ti-C-O 繊維は Si-C-O 繊維にくらべて、ケイ素と炭素間の結合強さが相対的に大きいため、 1200°C までの酸化は主として、繊維の表面から穏やかに進行し、炭素の脱離よりもむしろ、非晶質層への酸素の取り込みが多く起こることがわかる。一方、Si-C-O 繊維の酸化では、すでに 1000°C 以上から炭素の脱離ならびにそれにとまった β -SiC 結晶粒の成長が起こっていることがわかった。以上のことから、前駆体ポリマー合成時に導入されたチタンが、Si-Ti-C-O 繊維中のケイ素と炭素間の結合強さを相対的に増大させ、空気中の酸化において非化学量論的組成の過剰炭素の脱離および β -SiC 結晶粒の成長を抑制することにより、Si-Ti-C-O 繊維が Si-C-O 繊維にくらべて優れた耐酸化性を示すことが明らかになった。

4 結 論

Si-Ti-C-O 繊維および Si-C-O 繊維の空気中高温酸化では、酸素の取り込みによる酸化物層の形成、ケイ素に対する非化学量論的組成の過剰炭素の引き抜きならびにそれらにとまった繊維構造の変化が、逐次または併発的に起こっている。これらの中で、過剰の炭素の脱離ならびにそれにとまらう、急激な β -SiC 結晶粒の成長が、酸化による強度低下の主原因であることがわかった。Si-Ti-C-O 繊維中に存在するチタンは、ケイ素と炭素間の結合強さを相対的に増大させ、上記強度低下の主原因となる構造上の変化を抑制することがわかった。以上のことから、Si-Ti-C-O 繊維が Si-C-O 繊維にくらべて、優れた耐酸化性を示す理由が以下のように結論される。

繊維中にチタンを含有する Si-Ti-C-O 繊維では Si-C-O 繊維にくらべて、ケイ素と炭素間の結合強さが相対的に大きいため、空気中 1200°C の処理においても、非化学量論的組成の過剰炭素の脱離が起こりにくく、非晶質層への酸素の取り込みが主として起こるため、この温度でも強度の低下は小さい。一方、Si-C-O 繊維の酸化においては、 1000°C 付近から過剰炭素の脱離が始まり、 1100°C 付近から β -SiC 結晶粒の成長も顕著になり、繊維強度が大幅に低下する。このように、前駆体合成時に導入されるチタンが、Si-Ti-C-O 繊維の優れた耐酸化性を生み出すのに非常に重要な役割をしていることが明らかとなった。

Fig. 7 The apparent grain sizes of β -type SiC obtained from the diffraction lines (111) at $2\theta=35.6^\circ$ of Si-Ti-C-O fibre (●) and Si-C-O fibre (○) after heat treatment in air at various temperatures for 1 h

**Special Articles on
Technology and Its Characterization for Synthesis of Inorganic Materials**

**The Oxidation Resistance of Si-Ti-C-O Fibre Produced from Crosslinked
Organometallic Polymer**

Toshihiro ISHIKAWA*, Takemi YAMAMURA and Kiyohito OKAMURA**

*Ube Laboratory, Corporate Research & Development, Ube Industries, Ltd.;
Kogushi, Ube-shi 755 Japan*

*** Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture; Mozu Ume-cho, Sakai-shi 591 Japan*

The effect of titanium in Si-Ti-C-O fibre on its oxidation resistance was investigated by comparing with the resistance of Si-C-O fibre. The Si-Ti-C-O fibre was synthesized by heat treatment of cured fibre of polycarbosilane containing titanoxane, while the Si-C-O fibre was synthesized by heat treatment of cured polycarbosilane fibre. The formation of oxidized product caused by an incorporation of oxygen, the release of nonstoichiometric excess carbon and the resulting structural changes proceeded stepwisely and/or simultaneously in the oxidation of both fibres. Among these phenomena, the release of nonstoichiometric excess carbon which resulted in grain growth of β -type SiC crystalline was found to be the main cause of the decrease in the tensile strength of these fibres. Titanium contained in the Si-Ti-C-O fibre enhanced a bonding strength of Si-C bond, and then hindered the structural changes, which is the main causes of the decrease in the tensile strength of these fibres by oxidation. As the oxidation of the Si-Ti-C-O fibre, which has high bonding strength of Si-C bond by containing titanium, proceeded mainly by the incorporation of oxygen even at 1200°C without enormous release of nonstoichiometric carbon, the Si-Ti-C-O fibre remained 85% of the initial tensile strength after oxidation even at 1200°C. On the other hand, in oxidation of Si-C-O fibre, the release of nonstoichiometric carbon mainly proceeded above 1000°C and the resulting grain growth of β -type SiC crystalline became conspicuously at about 1100°C, and then the tensile strength decrease down to 65% of the initial value after oxidation at 1100°C. From these results, the titanium introduced into the precursor polymer of Si-Ti-C-O fibre, was found to play a very important role to make the excellent resistance to oxidation of the Si-Ti-C-O fibre.