

ポリカルボシランから炭化ケイ素繊維への熱分解過程

東北大学金属材料研究所

岡村 清人, 佐藤 光彦, 松沢 孝男

炭化ケイ素繊維はポリカルボシラン(PC)を出発物質として溶融紡糸法によりPC繊維を作り、不融化の後、非酸化性雰囲気中1000-1300℃の温度範囲で焼成して得られる。この不融化工程はPC繊維を空气中200℃以下の温度で加熱することによりPC分子を酸素により架橋し、高温で焼成する際にPC繊維同士が融着を行さなないようにする為の工程である。SiC繊維は高強度、耐熱性を有しており、現在工業化されている。しかしPCからSiC繊維への熱分解過程は未知の部分が多い。本稿ではPCの熱分解過程を述べると共に、PC繊維に存在する酸素及びPCの数平均分子量(M_n)とSiC繊維の引張強度との関係について述べる。

1. PCからSiC繊維への熱分解過程

PCの分子構造は明確ではないが、 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{Si}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ と $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{Si}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$ の2種類の部分構造が混在した構造である。PCの熱分解過程を熱分解におけるガス放出過程で示すと図1のようになる。PCの熱分解は~350℃で始まり、低分子量のPCの放出が起こり600-800℃でメタンガスと水素ガス放出が終ると無機物に転換される。1100℃で再度水素ガス放出が起こり1500-1600℃においてCO(II)ガス放出と共にβ-SiC結晶に転換される。一方不融化PC繊維の熱分解過程はPCのとき基本的には同じであるが、低分子量PCの放出はPCのときと比較して少量で、1100℃で水素ガス放出は起こらないが1300℃付近でCO(I)ガス放出が起こる。CO(I)ガスの酸素は不融化の際に導入された酸素、CO(II)ガスの酸素はPC中に存在している酸素に起因している。

PC繊維は有機物の状態では強度は非常に低いが無機物に転換される

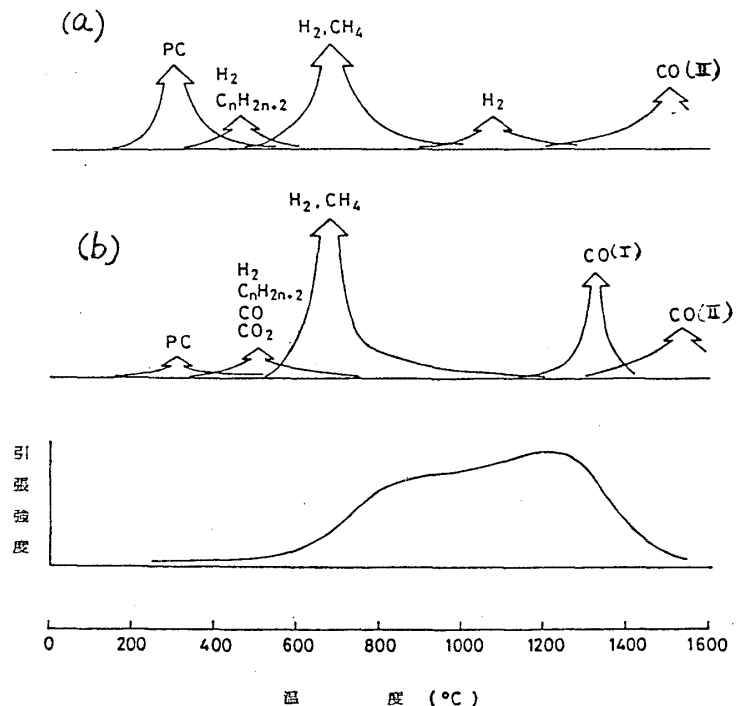


図1. PC (a)と不融化PC繊維(b)の熱分解過程でのガス放出過程と焼成温度に対する引張強度

につれて高くなる。1000-1200℃では非晶質状態，1200-1300℃では微結晶状態，1400℃以上では β -SiC結晶へと転換されていく。強度は1200℃で最も高く，CO(エ)ガス放出と β -SiCの結晶化に伴って低下していく。

2. PC中の酸素とSiC繊維の強度

酸素含有量が異なるPC(I): $\text{SiC}_{1.82}\text{O}_{0.05}\text{H}_{7.02}$ とPC(II): $\text{SiC}_{1.75}\text{O}_{0.42}\text{H}_{5.3}$ を用いてSiC繊維を合成し，焼成温度と引張強度との関係を調べた。その結果を図2に示す。酸素量の多い方が強度も低く，又引張弾性率も低い。その理由はPC(II)の熱分解により得られたSiC繊維中に α -Cristobaliteが生成し，強度を低下させている為である。

3. PCの数平均分子量とSiC繊維の強度

数平均分子量($\bar{M}_n$)=2000, 2800, 4700, 10500, 15000のPCを用いてSiC繊維を合成し， $\bar{M}_n$ と引張強度との関係を調べた。その結果， $\bar{M}_n$ が大きくなるに従って強度は低下する傾向にあった。この理由として $\bar{M}_n$ が大きければ不融化の際に導入される酸素量が多く，従って熱分解により得られたSiC繊維中に α -Cristobaliteが大量に生成する為であると考えられる。

4. 不融化工程とSiC繊維の強度

空気中低温加熱による不融化とSiC繊維の強度との関係を調べる為に空気中低温加熱の不融化を必要としない高分子量のPC($\bar{M}_n \approx 16000$)を用いてSiC繊維を合成した。その焼成温度と強度との関係を図3に示す。(○)はPCを繊維化して空気中190℃加熱を行った後焼成して得られたSiC繊維の強度，(●)は空気中190℃加熱を行わずに焼成して得られたSiC繊維の強度である。190℃で酸化されたPCより得られたSiC繊維(○)の方が強度は高い。その理由はこのSiC繊維中に α -Cristobaliteが生成する為である。

以上の実験結果からPC中に存在している酸素，不融化の際に導入される酸素はSiC繊維の強度を低下させる原因となっている。従ってSiC繊維の特性の向上の為には酸素量をできるだけ少なくすることが必要である。

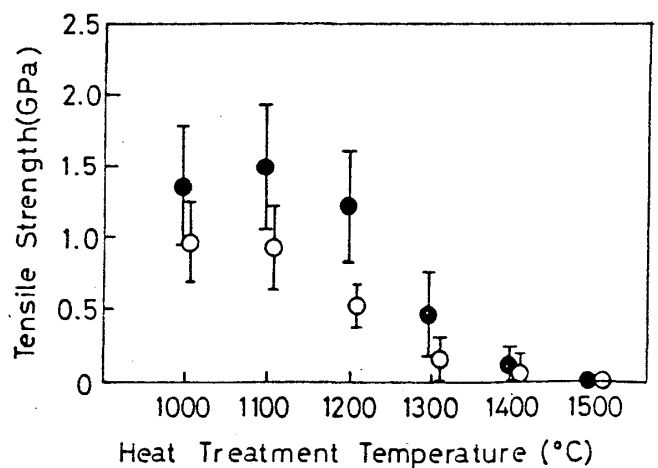


図2. PC(I): $\text{SiC}_{1.82}\text{O}_{0.05}\text{H}_{7.02}$, (●) と PC(II) $\text{SiC}_{1.75}\text{O}_{0.42}\text{H}_{5.3}$, (○) から得られたSiC繊維の強度

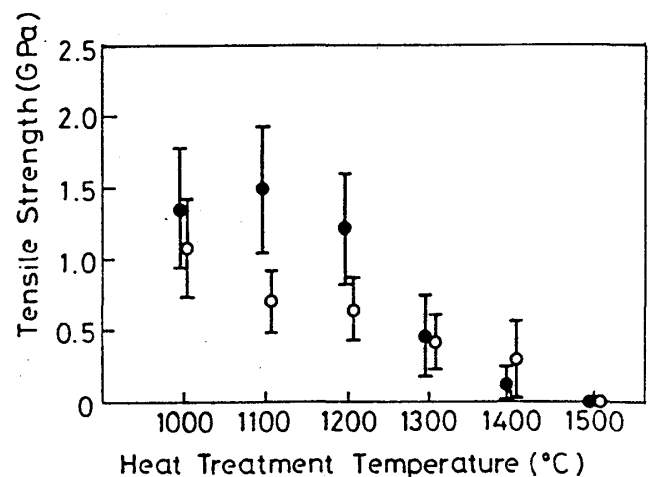


図3 不融化工程で導入された酸素とSiC繊維の強度。(●) 190℃加熱無し，(○) 190℃加熱