

10. 非電子線不融化による第4世代 SiC 繊維(2)

(物質資源化研究所) ○長谷川 良雄・鈴木 将・小堀 武夫

TEL/FAX 0291-32-9411/E-mail:hase0508@live.jp

1. はじめに

SiC 繊維強化 SiC 基複合材料 (CMC) が、GE によりジェットエンジンに実用化された。今後さらにその用途を広げ、実用材料として認知されるには、現在、超高コスト生産プロセスで製造される CMC の低コスト化を実現しなければならない。この低コスト化を実現するための解決策の一つが、CMC の強化繊維として用いられている 1500°C 以上の耐熱性を示す低酸素含有量 SiC 繊維を、高価な設備である電子線照射装置を用いなくて、原料ポリカルボシラン (PCS) から予め低分子量成分を取り除いた不融性超高分子量 PCS (PCS-UUH) を乾式紡糸して SiC 繊維を製造する方法であり、その可能性については既に報告した^{1,2)}。

本報告では、原料 PS および構造の異なる PCS-UUH から乾式紡糸法で作製した SiC 繊維の構造と特性の関係を引き続き精査し、第4世代 SiC 繊維の製造プロセス確立のための検討を行った。

2. 実験方法

乾式紡糸用 PCS-UUH は、市販の PCS (NGS アドバンストファイバー(株)製 NIPSI-UH) または、液相-気相熱分解縮合法で PMPS (日本曹達(株)製ポリジメチルシラン)、フェニル基含有ポリシラン (オグソール SI-10) (大阪ガスケミカル(株)製)、ドデカメチルシクロヘキサシラン (産総研深谷様ご提供品) を原料として合成した PCS から、ヘキサン/アセトン混合溶媒により低分子量成分を抽出除去して調製した不融性の超高分子量 PCS を用いた。乾式紡糸は、これらの PCS-UUH のキシレン溶液をモノホールノズルから 2.5MPa 以下の窒素圧で押し出し、直径 210mm の回転ドラム上に巻き取ることで行った。

SiC 繊維は、乾式紡糸法により得られた PCS 生糸を管状炉を用い H₂/Ar 混合ガス中で 1 次焼成し、その後不活性ガス中で 2 次焼成し合成した。得られた SiC 繊維の引張強度および引張弾性率 (ヤング率) は、JIS R 7606:2000 「炭素繊維-単繊維の引張特性の試験方法」に準拠したモノフィラメント引張試験で測定した。ヤング率の解析は、必要により装置コンプライアンスについて補正を行った。

比較対象としては、市販の SiC 繊維、NGS アドバンストファイバー(株)製 Hi-Nicalon Type S、宇部興産(株)製 チラノ SA、を用いた。

3. 結果と考察

表 1 PCS の合成条件と PCS-UUH の分子量

表 1 に PCS の合成条件と得られた PCS-UUH の分子量を示す。

これらの PCS から得られた PCS-UUH の乾式紡糸法により得られた SiC 繊維の引張特性は、市販品 SiC 繊維

PCS	原料 PS	合成温度/°C -保持時間/h	PCS-UUH 分子量		
			Mn	Mw	Mw/Mn
PCS _{UH}	PMPS	—	7220	10400	1.44
PCS _{PMPS}	PMPS	485-5	5370	10600	1.97
PCS _{DMCHS}	DMCHS	485-5	3520	18710	5.32
PCS _{PMPS+10%SI}	PMPS + 10wt% SI-10-10	475-5	4430	12170	2.75

と同等以上になることは、今回も前回²⁾同様確認できた。しかしながら、4種類の PCS-UUH の紡糸性値には図 1 に示すような差が明らかにみられた。紡糸性値は以下のように定義した。

$$\text{紡糸性値} = \text{巻き取りドラム回転数 (rpm)} \times \text{連続巻き取り時間 (min)} / \text{押し出し圧力 (MPa)}$$

PCS-UH から得られた PCS-UUH の紡糸性に匹敵する紡糸性が PCS_{PMPS+10%SI}-UUH で得られた。PCS_{PMPS}-UUH と PCS_{DMCHS}-UUH では、低コストの PCS 合成装置で PCS-UUH の収率を大きくするために合成温度を通常の 475°C から 185°C に上げ超高分子量成分を多く生成させることを試みたが、これにより PCS 分子内での架橋が進行し、嵩高い分子構造になったため、紡糸性が低下したと考えられる。これに対して、PMPS に SI-10 を 10wt% 添加したポリシランを原料とした場合

には、475°C での熱分解縮合反応で高分子量成分が生成するとともに、フェニル基はポリシラン鎖の熱分解によるカルボシラン骨格への熱転移反応を受けないため、得られる PCS 分子内での架橋の発生を抑えると推定され、結果として紡糸性の高い PCS が得られたと言える（構造を図 3 に示した。）

得られた SiC 繊維のモノフィラメント引張試験の結果は、他の原料からの繊維も含め、Hi-Nicalon Type S の強度に匹敵し、引張弾性率は垣澤が予想したように³⁾結晶子サイズから予想されるより大きな値を示すことが示唆され、乾式紡糸 SiC 繊維の特徴が示された。電子線照射不融化 SiC 繊維

(Hi-Nicalon Type S) との構造、特に粒界の構造の違いについては、FE-SEM やラマンスペクトルなどで検討中である。

今後は紡糸性に優れた PCS-UUH のより低コストな合成法を原料ポリシランも含め検討する。

参考文献

- 1) 越坂亜希子, 長谷川良雄, 宇田道正, 第 37 回無機高分子研究討論会講演要旨集 (2018) 81-82.
- 2) 長谷川良雄, 第 38 回無機高分子研究討論会講演要旨集 (2019) 71-72.
- 3) 垣澤英樹, 茨城県次世代技術実用化産学連携事業平成 30 年度共同研究成果報告書.

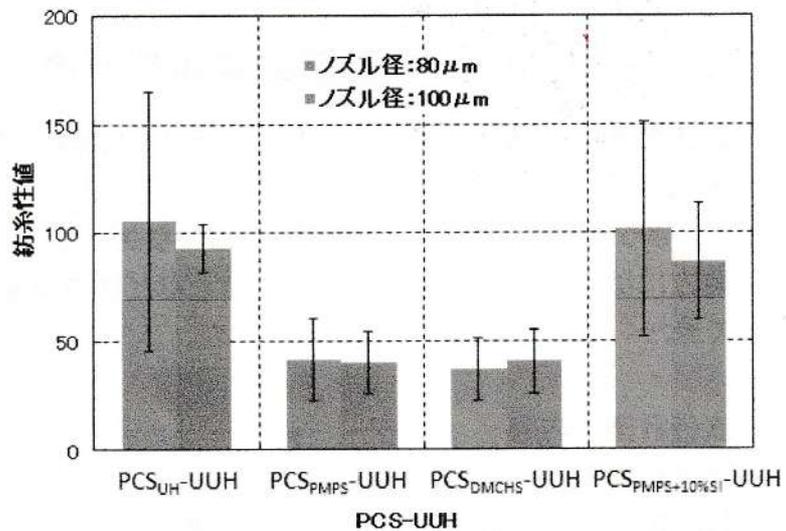


図 1 PCS-UUH の紡糸性値の比較

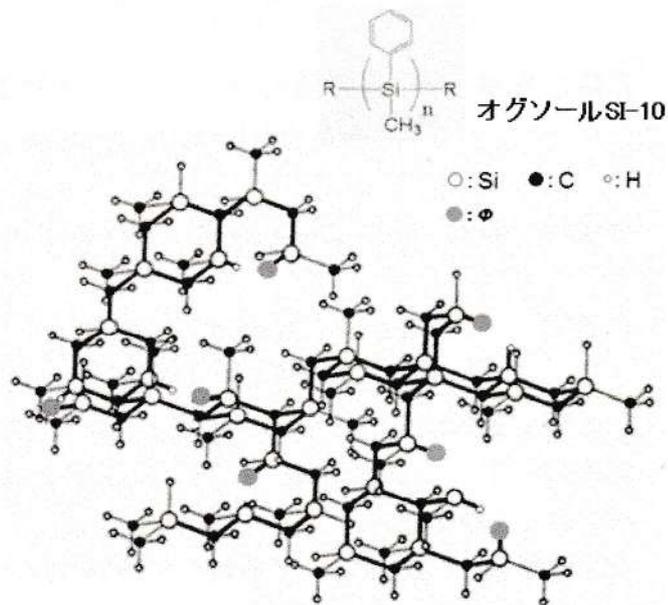


図 3 オグソール SI-10 と得られた PCS_{PMPS+10%SI} の推定分子構造