

酸化皮膜で被覆された非晶質 SiC 系繊維の熱安定性

下尾聰夫・柿本健一*・陳 和民*・岡村清人

大阪府立大学工学部金属工学科, 593 堺市学園町 1-1

*大阪府立大学大学院生, 593 堺市学園町 1-1

Thermal Stability of Amorphous SiC Fiber Coated with Oxide Film

Toshio SHIMOO, Ken-ichi KAKIMOTO*, Hemin CHEN* and Kiyohito OKAMURA

Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi 593

*Graduate Student, University of Osaka Prefecture, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi 593

[Received August 7, 1992; Accepted September 22, 1992]

Using Tyranno fiber containing 13% O (T-2), suppression of pyrolysis with oxide film was investigated at temperatures from 1573 to 1773 K. The gas stream was changed to Ar, immediately after an oxide film of a given thickness was formed on the fiber in O₂. At temperatures lower than 1723 K, the pyrolysis was suppressed. The core fiber crystallized slightly, and the oxide film changed from amorphous silica into cristobalite. The tensile strength was 1.26 to 1.45 GPa when treated at 1723 K. At 1773 K, the oxide film disappeared, and the core fiber decomposed completely to β -SiC. The resulting fiber was too weak to measure the strength. These results were compared with those obtained in Tyranno fiber containing 18% O (T-1) and Nicalon fiber (NL200).

Key-words: Amorphous SiC fiber, Suppression of pyrolysis, Oxide film, Crystallization, TGA, Tensile strength

1. 緒 言

炭化ケイ素系長繊維は金属基及びセラミックス基複合材料の強化材として重要である。現在、我が国で市販されている繊維は Si-C-O 系（日本カーボン製、ニカロン）及び Si-Ti-C-O 系（宇部興産製、チラノ）の両者である。これらの繊維は SiC の化学量論比より多い炭素及びかなりの量の酸素を含んでいる。しかも、その結晶構造は非晶質である。したがって高温では不安定であり、SiO と CO を発生しながら熱力学的に安定な β -SiC 及び TiC へと結晶化する熱分解が進行する。その結果として、繊維の強度が著しく低下する。繊維の高温強度を維持するために、この熱分解を抑制する方法が種々検討されている。

まず考えられるのは熱分解が起こる原因となる繊維中酸素を低減することである。その方法として放射線不融法が実用化されつつある^{1)~3)}。次に、繊維表面にコーティング層を形成して、熱分解による SiO と CO の発生を抑え込む方法である。これについては、CVD・SiC コーティング層^{4)~6)}及び酸化皮膜^{7)~8)}の形成が有効であると指摘されている。とくに、酸化皮膜による繊維のコーティングは安価にかつ簡便に行える方法として有望である。したがって、著者らは酸化皮膜で被覆したチラノ（18%O）⁷⁾及びニカロン（NL200, NL400）⁸⁾の熱分解挙動について調べてき

た。しかし、なお検討を要すべき点が多くあると考えられる。本研究では、前報で対象としたものより酸素濃度が低いチラノ繊維（13%O）に酸化皮膜を形成させて、熱分解挙動について調べた。また、その結果をチラノ繊維（18%O）⁷⁾及びニカロン繊維（NL200）⁸⁾の結果と比較・検討した。

2. 実験方法

本実験に供した炭化ケイ素繊維は宇部興産製の Si-Ti-C-O 系繊維（チラノ繊維 T-2）である。比較材として用いたチラノ T-1 及びニカロン NL200（日本カーボン製、Si-C-O 系繊維）を含めて、各繊維の焼成温度、化学組成、繊維径及び密度を表 1 に示す。これらの繊維を O₂ 雰囲気中で酸化させ、引き続き Ar 雰囲気中に加熱する熱処理を行って、酸化皮膜が炭化ケイ素系繊維の熱分解を抑制する効果について調べた。

酸化・熱分解による繊維の質量変化の測定に用いた熱天秤はアナログ式の床下秤量型自動天秤と炭化ケイ素を発熱体とする抵抗炉（シリコニット炉）から構成されている。

供試材の繊維は Ar 雰囲気中で 1073 K に 3.6 ks 加熱処理して、サイジング剤等の付着物を除去した。

約 3 cm の長さに切断した 1 g の繊維を装入したマグネシアるつぼを天秤に接続して、所定の温度に制御したシリコニット炉均熱部に吊す。炉底から 8.3×10^{-5} m³/s の流量で O₂ を流通させて、繊維を酸化させる。所定の質量増

Table 1. Various properties of amorphous SiC fibers.

Fiber	Heat treatment temperature, T/K	Composition	Diameter d/ μ m	Density ρ /Mg
Tyranno T-2	1573	SiTi _{0.02} C _{1.33} O _{0.44}	8.5	2.38
Tyranno T-1	1573	SiTi _{0.02} C _{1.40} O _{0.64}	8.5	2.33
Nicalon NL200	1573	SiC _{1.20} O _{0.41}	15	2.55

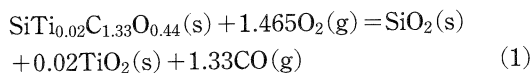
加が生じた時点で、雰囲気ガスを O_2 から同流量の Ar に切り替えて、長時間保持した。この間の系の質量変化量を連続測定した。測定終了後、つばを炉上部の低温域に引き上げて Ar 気流中で急冷した。

熱処理後の繊維を粉末 X 線回折に供するとともに、繊維表面及び断面の形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。また 303 K の $HF+NH_4F$ 溶液 (モル比で $HF/NH_4F=5$) 中に繊維を 2~3 min 浸漬して、酸化皮膜の除去処理 (エッチング処理) を行った。この繊維についても X 線回折及び SEM 観察に供した。更に、エッチング処理した繊維の強度を単繊維状態で引張り試験機 (Tensilon UTM-II-20) によって測定した。なお、この測定は 100 g ロードセルを用いて、2 mm/min のクロスヘッド速度で行った。

3. 実験結果

酸化皮膜の厚さが異なる 2 種類の繊維について熱分解挙動を調べた。すなわち、1573~1773 K の各温度で $100 \cdot \Delta W/W_0=1.5$ あるいは 2.5 の質量増加を生じるまで酸化処理した後、同温度に保持したまま、雰囲気ガスを O_2 から Ar に切り替えた。ここに、 W_0 及び ΔW は繊維の初期質量及び熱天秤で測定した系の質量増加量である。

チラノ (T-2) の酸化反応は (1) 式によって示され、質量増加が起こる。



反応の化学量論から、繊維の酸化率 X は (2) 式によって計算できる。

$$X = \Delta W / [W_0 \cdot \{ (M_{SiO_2} + 0.02M_{TiO_2}) - M_{Tyranno} \} / M_{Tyranno}] \quad (2)$$

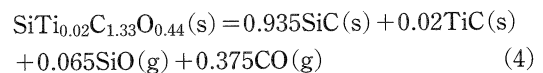
上式において、 M_{SiO_2} 、 M_{TiO_2} 及び $M_{Tyranno}$ はそれぞれ SiO_2 、 TiO_2 及びチラノの分子量である。酸化皮膜の厚さ d と X との間に次の関係が成立する。

$$d = r_0 \cdot \{1 - (1 - X)^{1/2}\} \quad (3)$$

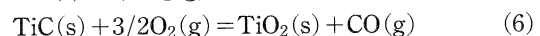
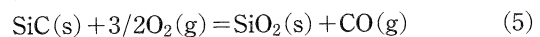
(3) 式において、 r_0 は初期の繊維径 ($=8.5 \mu m$) である。 $100 \cdot \Delta W/W_0=1.5$ 及び 2.5 の酸化処理した繊維に形成された SiO_2 皮膜の平均厚さを (2) 及び (3) 式を用いて計算した。その結果、それぞれ $d=3.5 \times 10^{-1}$ 及び $5.9 \times 10^{-1} \mu m$ と見積もられる。以下に、 $100 \cdot \Delta W/W_0=1.5$ 及び 2.5 の酸化処理した繊維をそれぞれ繊維 -a 及び -b と称する。

3.1 質量変化曲線

1573~1773 K の温度域で加熱処理した繊維 -a 及び -b の質量変化曲線をそれぞれ図 1 及び 2 に示す。図 3 は図 1 を拡大したものである。質量変化の挙動が類似しているため、図 2 の拡大図は省略した。初期の質量増加は酸化に基づくものである。雰囲気を Ar に切り替えた時点で、系の質量が減少に転じている。1723 K 以下では、この質量減少量はごくわずかである。すなわち繊維 -a 及び -b における質量減少率はそれぞれ最大値でも $100 \cdot \Delta W/W_0 \approx 0.5$ 及び 0.8 にすぎない。繊維 -b の質量減少率が大きいのは、酸化皮膜の結晶化が進み (図 3)、欠陥が多くなっていることを反映している。いずれにせよ、上記の値は繊維が 100% 熱分解した場合の質量減少率と比較して著しく小さい。ここに、チラノの熱分解は次式によって示される。



反応の化学量論から、100% 熱分解した時の質量減少は $100 \cdot \Delta W/W_0=25.7$ と計算される。雰囲気を Ar に切り替えた場合に生じる質量減少がわずかであるのは酸化皮膜の形成が不十分な繊維あるいは酸化皮膜に欠陥がある繊維においてのみ、熱分解が進行したためである。熱分解の終了後、系の質量変化は増加に転じている。Ar に切り替えた後に、雰囲気中に残留している O_2 によって熱分解生成物の SiC 及び TiC が酸化されるためと考えられる。



これらの酸化反応が終了した後では、質量変化はほとんど

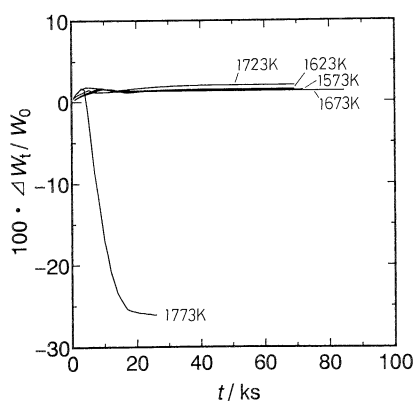


Fig. 1

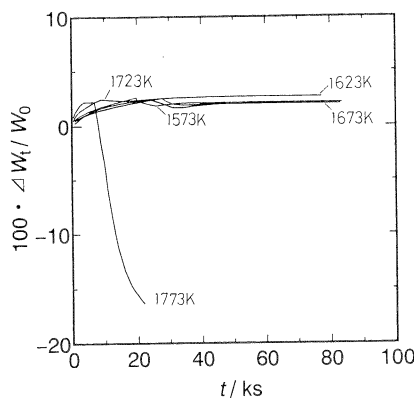


Fig. 2

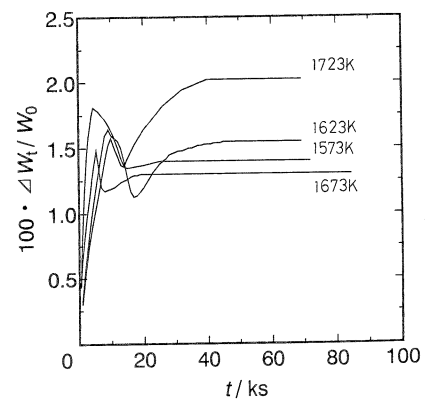


Fig. 3

Fig. 1. TGA curves of fiber T-2 heated in Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0=1.5$ at temperatures from 1573 to 1773 K.
Fig. 2. TGA curves of fiber T-2 heated in Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0=2.5$ at temperatures from 1573 to 1773 K.
Fig. 3. TGA curves of fiber T-2 heated in Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0=1.5$ at temperatures from 1573 to 1723 K.

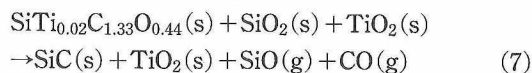
認められない。すなわち酸化皮膜の形成が不完全なごく一部の繊維のみが熱分解するが、大部分の繊維は酸化皮膜によって熱分解がほぼ完全に抑制されている。

1773 K においては、雰囲気気を Ar に切り替えると著しい質量減少が起こっている。酸化皮膜の熱分解抑制効果は認められず、熱分解が激しく進行したことを示す。

3.2 X 線回折結果

図 4 は 1573~1773 K の各温度で熱処理した繊維 -a の粉末 X 線回折結果を示す。繊維 -b においても類似の結果が得られたので省略する。1723 K 以下では、 $2\theta \approx 22^\circ$ にブロードなピークとシャープなピークが共存している。前者は非晶質シリカの回折ピークであり、そして後者はクリストバライトのそれである。 $2\theta \approx 22^\circ$ 以外に、クリストバライトの弱いピークが多数存在している。高温であるほど、クリストバライトのピークが高くなり、酸化皮膜の結晶化が進んでいる。 β -SiC はそのピークが弱く、微結晶状態にある。1773 K では、非晶質シリカのブロードなピークは残留しているが、クリストバライトのピークは消滅している。これに対して、 β -SiC の回折パターンは著しくシャープになっている。酸化皮膜が破壊され、内部の非晶

質繊維が熱分解して完全に結晶化したことを示している。なお、 TiO_2 (ルチル) の回折パターンが存在することが注目される。1723 K でも TiO_2 の回折ピークがわずかに存在する。1773 K では(7)式の反応が進行してクリストバライトは消滅すると考えられる。



ここに熱力学的に安定な TiO_2 は還元されずに、そのまま残って X 線回折によって同定されたものと考えられる。なお分解生成物として TiC も存在する。しかし、その回折パターンが β -SiC のそれとほぼ重なるので、X 線回折による同定は困難である。しかし、そのピークは辛うじて判別できる。

β -SiC の回折パターンが判然としないので、エッチング処理して酸化皮膜を除去した繊維すなわち芯部の繊維を X 線回折に供した。その結果を図 5 に示す。 β -SiC の回折パターンはいずれもブロードであり、芯部の非晶質繊維の結晶化は微結晶状態の段階に止まっている。

3.3 走査型電子顕微鏡観察結果

1723 K において熱処理した繊維の表面及び断面の SEM 写真を図 6 に示す。酸化皮膜が繊維と均一に密着し

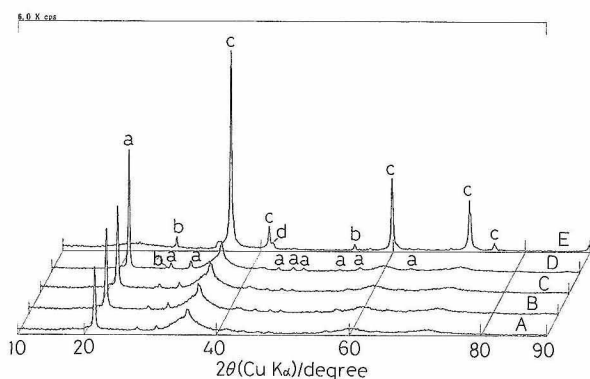


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of fiber T-2 heated in Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0 = 1.5$ at 1573 K (A), 1623 K (B), 1673 K (C), 1723 K (D) and 1773 K (E). Peak a: cristobalite, peak b: rutile, peak c: β -SiC, peak d: TiC .

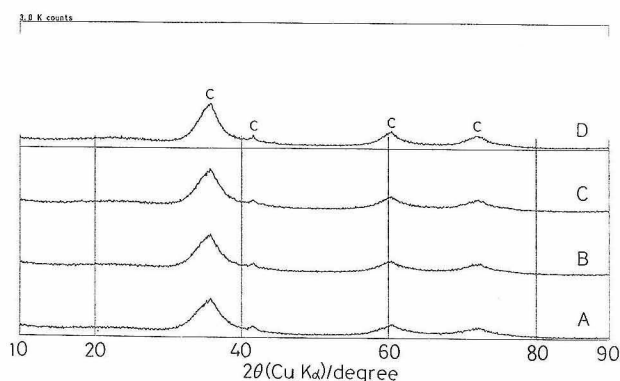


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of fiber T-2 heated in Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0 = 1.5$ at 1573 K (A), 1623 K (B), 1673 K (C) and 1723 K (D). Oxide film was eluted with $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$. Peak C: β -SiC.

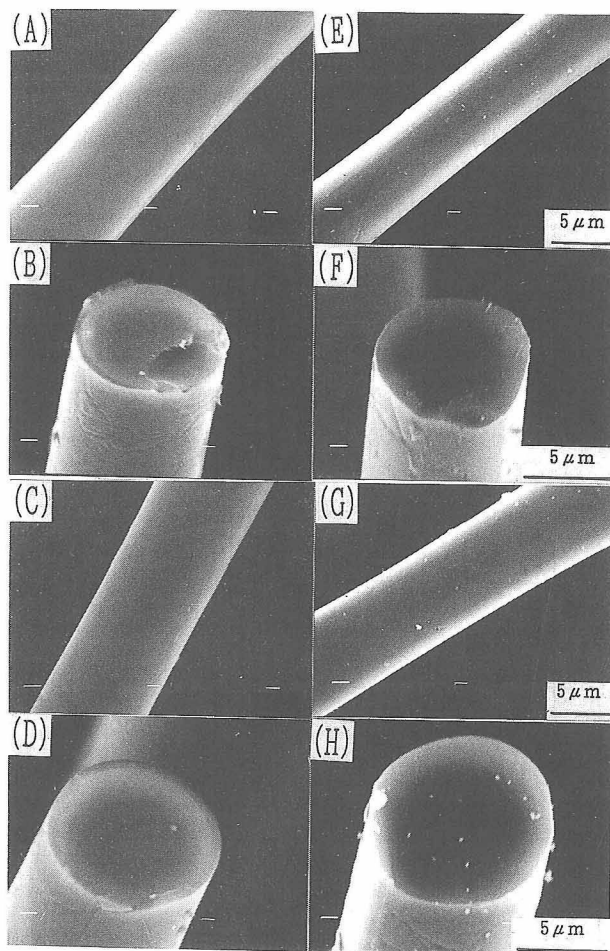


Fig. 6. SEM photographs of fiber T-2 heated in Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0 = 1.5$ (A, B, E, F) and 2.5 (C, D, G, H) at 1723 K. E-H: Oxide film was eluted with $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$.

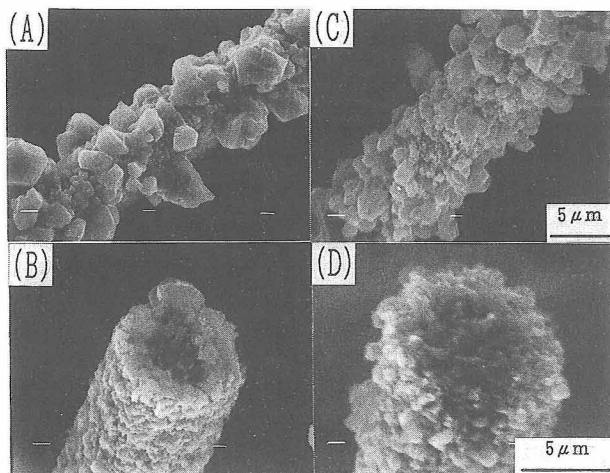


Fig. 7. SEM photographs of fiber T-2 heated in Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0 = 1.5$ (A, B) and 2.5 (C, D) at 1773 K.

ているのが観察される (A, C). 繊維の断面 (B, D) 及び酸化皮膜を除去した繊維表面 (E, G) においては, β -SiC の結晶粒の成長・粗大化が起こっている兆候は認められない. なお, 窪み及び傷等の表面欠陥が芯部の繊維表面に存在しているのが注目される (E~H).

図 7 は 1773 K で熱処理した繊維の SEM 写真を示す. 繊維表面及び断面のいずれでも β -SiC の粗大粒が全面にわたって存在している. 芯部の繊維は完全に熱分解した後も長時間にわたって高温にさらされていた. その結果, 結晶粒同士の食い合いが起こり, β -SiC 粒が粗大化したものと考えられる. この推定は TGA 測定及び X 線回折結果によって裏づけられる.

3.4 オージェ電子分光分析結果

原料繊維及び 1723 K で熱処理した繊維-b のオージェ電子分光分析 (AES) 結果をそれぞれ図 8 及び図 9 に示す. 原料繊維の表面層は平均組成より O が多く, Si と C が少なくなっている. すなわち, ごく薄い酸化皮膜が形成されていると考えられる. 繊維内部における各成分の分布状態は均一である. 酸化処理後 Ar 雰囲気中に加熱・保持した繊維では, Si, Ti 及び O の 3 成分のみからなる均一な組成の酸化皮膜が発達している. また酸化皮膜と芯部の繊維の境界が明瞭に現れている. 更に図 8 と図 9 との比較から, 芯部の繊維中の元素分布は原料繊維のそれとほとんど同じである. すなわち酸化皮膜で被覆された繊維は熱分解しないことを示唆している.

3.5 引張り強度の測定結果

図 10 は繊維-a 及び -b の引張り強度と熱処理温度との関係を示す. ここに, 比較のため酸化処理を行っていない繊維, $100 \cdot \Delta W/W_0 = 1.5$ の酸化処理を行ったチラノ⁷⁾ (繊維-c) 及びニカロン NL200 (繊維-d) の引張り強度⁸⁾も併示した. 加熱温度が高くなると, 繊維の強度が低下している. 1773 K では, 熱分解が激しく起こるためにチラノ繊維-a, -b 及び -c の強度がほぼ 0 GPa となる. なお, ニカロン (d) の強度は 1.25 GPa である. すなわち 1773 K においても, ニカロンは熱分解しない. ところで 1723 K

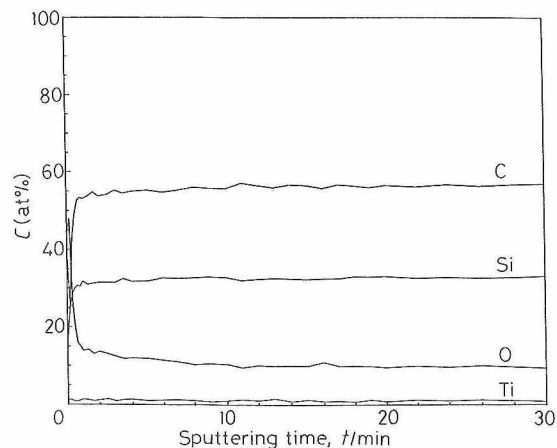


Fig. 8. Depth profile of components in original fiber T-2 (analyzed by AES).

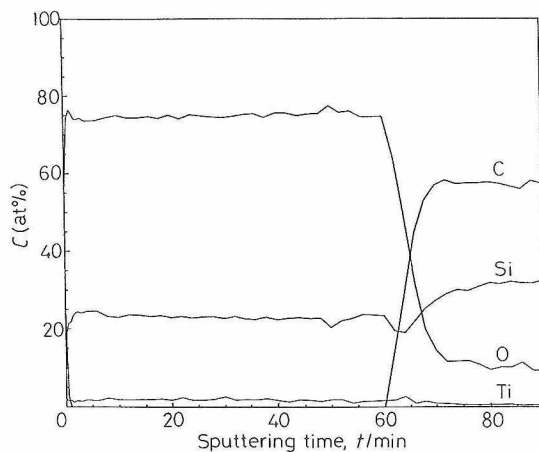


Fig. 9. Depth profile of components in fiber T-2 heated in Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0 = 2.5$ at 1723 K (analyzed by AES).

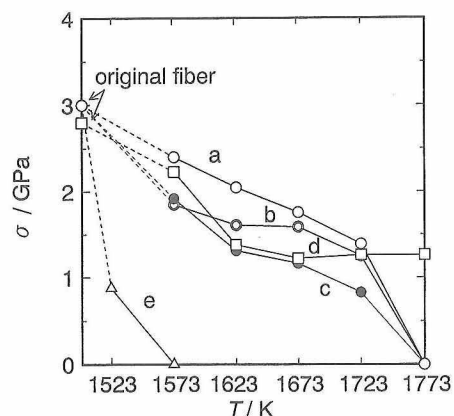


Fig. 10. Tensile strength of fibers heated in Ar after oxidation at temperatures from 1573 to 1773 K. a: T-2, $100 \cdot \Delta W/W_0 = 1.5$, b: T-2, $100 \cdot \Delta W/W_0 = 2.5$, c: T-1, $100 \cdot \Delta W/W_0 = 1.5$, d: NL200, $100 \cdot \Delta W/W_0 = 1.5$, e: T-2, $100 \cdot \Delta W/W_0 = 0$.

においては, 繊維-a 及び -b はそれぞれ 1.45 及び 1.26 GPa の強度を有している. 繊維-c 及び -d と比較して, かなり高い強度を維持していることが注目される. 酸化皮

膜を形成することによって、芯部の繊維の熱分解が抑制できて、高強度が確保できることが分かる。ちなみに酸化処理をしていない繊維-eでは、1573 Kの低温において既に強度は約0 GPaとなっている。

4. 考 察

4.1 酸化皮膜による熱分解抑制の機構

1723 K 以下では、酸化皮膜を形成した繊維を引き続き Ar 雰囲気中で加熱しても、質量変化がほとんど生じなかった (図 1, 2)。また AES による元素分析の結果でも芯部の繊維において熱分解が進行した様子は認められない (図 8, 9)。更に X 線回折結果によると、繊維中の β -SiC の成長段階は微結晶状態に止まっていた (図 4, 5)。その結果、繊維はかなりの強度を維持していた (図 10)。ところで繊維-aの強度は繊維-bのそれより大きい。ここに、繊維-bと比較して、繊維-aの酸化皮膜は薄い。すなわち繊維表面が緻密な酸化皮膜で覆われているかぎり、酸化皮膜が薄いほど高強度が得られることになる。同様な結果はチラノ繊維 T-1 においても得られている⁷⁾。芯部の繊維の強度低下の原因として下記の2点が考えられる。

- ① 熱分解の進行による β -SiC 結晶粒の成長・粗大化。
- ② 表面欠陥の生成。

繊維の非晶質状態から微結晶状態への変化は酸化処理の初期段階に起こる。すなわち繊維表面が酸化皮膜の連続層で被覆されていない間に、繊維の熱分解がわずかに進行するためと考えられる。この推定は X 線回折^{7), 8)}及びチラノの酸化の速度解析⁹⁾によって裏づけられる。すなわち①が強度低下の原因として十分に考えられる。しかし1723 K 以下の温度域では、繊維表面が酸化皮膜層によって完全に被覆されると、Ar 雰囲気中に引き続き加熱・保持しても熱分解が進行しない。この間での強度低下は②の原因によっている。実際に、芯部の繊維に種々の表面欠陥が生じているのが観察された (図 6)。これは酸化皮膜が非晶質シリカからクリストバライトへ結晶化するためである。結晶化によって酸化皮膜中に微細割れ等が発生し、皮膜直下の繊維表面にも欠陥をもたらすと考えられる。

図 11 は 1673 K で熱処理した繊維-aと-bの X 線回折パターンの比較を示す。繊維-bは長時間の酸化処理を要したので、当然ながら酸化皮膜のクリストバライト化が進んでいる。また β -SiC の回折ピークも少しシャープになっている。クリストバライト化によって生じた酸化皮膜中の亀裂を通して、SiO と CO が繊維外へ逸出して熱分解が進行したと考えられる。すなわち繊維-bの強度が低いことに対しては、上記の原因①及び②の両者が寄与している。

1773 K においては、繊維-aと-bの両者とも、 β -SiC の回折パターンが鮮明に現れている。熱分解が活発に進行し、芯部の非晶質繊維が完全に β -SiC へ結晶化したことを意味する。高温になると、酸化皮膜のクリストバライト化が更に進む。その結果、酸化皮膜中の欠陥が大きくなり、もはや SiO と CO のガス発生を抑制できなくなったと考えられる。もちろん、この状態では繊維の強度はおおむね

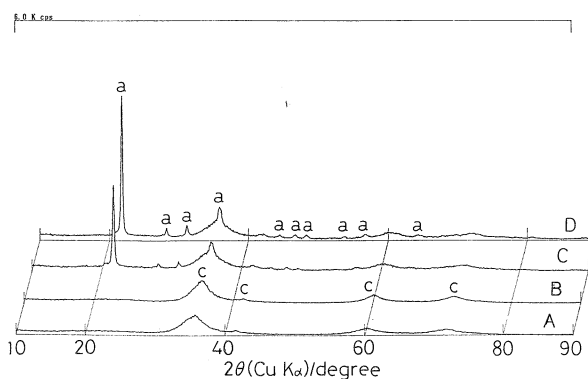


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of fiber T-2 heated in Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W / W_0 = 1.5$ (A, C) and 2.5 (B, D) at 1673 K. A, B: Oxide film was eluted with HF + NH_4F . Peak a: cristobalite, peak c: β -SiC.

0 GPa となる (図 10)。

4.2 チラノ繊維 T-1 との比較

本実験結果と前報で対象とした T-1 における結果⁷⁾とを比較・検討する。表 1 から明らかなように、両繊維の主な相違点は酸素濃度である。すなわち T-1 の酸素含有量は 17.8%O であり、T-2 のそれは 13.3%O である。T-1 においては、 $100 \cdot \Delta W / W_0 = 1.5$ 及び 2.5 の質量増加に相当する酸化皮膜の平均厚さはそれぞれ $d = 6.6 \times 10^{-1}$ 及び $1.14 \mu\text{m}$ と見積もられる。これに対して T-2 の酸化皮膜の厚さは $d = 3.5 \times 10^{-1}$ 及び $5.9 \times 10^{-1} \mu\text{m}$ であり、約 1/2 となっている。このような差が生じた原因は T-1 と T-2 の分子量ひいては酸化反応の化学量論的關係が相違するためである。ちなみに 1 g の T-1 及び T-2 が酸化した場合に生じる質量増加はそれぞれ 64 mg 及び 147 mg である。

酸化皮膜の平均厚さが大略同じである $100 \cdot \Delta W / W_0 = 1.5$ の T-1 (繊維-c) と $100 \cdot \Delta W / W_0 = 2.5$ の T-2 (繊維-b) とを用いて、以下に検討を進める。図 10 によると、繊維-bの引張り強度は繊維-cのそれより大きい。高温になるほど、この傾向は助長されている。

図 12 は原料繊維 T-1, T-2 及び繊維-a, -c の X 線回折パターンを示す。T-1 と比較して、T-2 のクリストバライトの回折ピークはシャープである。原料繊維では、T-2 と比較して T-1 における β -SiC の回折パターンはよりブロードである。繊維表面の酸化皮膜をエッチング処理によって除去した状態で比較すると、両繊維における β -SiC の回折ピークの高さはほとんど変わらない。したがって原料繊維の状態から考えると、T-1 において結晶粒の成長ひいては熱分解がよく起こっていることになる。これには T-2 と比較して T-1 の熱分解速度が大きい¹⁰⁾ ことも寄与している。これは下記に記したチラノの酸化実験の結果⁹⁾とも良く対応している。

前報⁹⁾において、繊維表面が酸化皮膜で覆われると、チラノの酸化の律速段階が界面反応過程から酸化皮膜の微細孔を通してのガスの拡散過程へと変化することを明らかにした。したがって繊維の酸化処理中の界面反応律速域にお

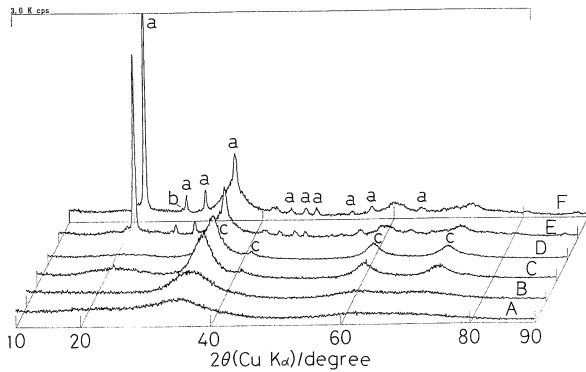


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of original fiber (A, B) and fiber heated in Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0 = 1.5$ (C, E) and 2.5 (D, F) at 1673 K. T-1: A, C, E, T-2: B, D, F. C, D: Oxide film eluted with $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$. Peak a: cristobalite, peak b: rutile, peak c: $\beta\text{-SiC}$.

いて芯部の繊維が熱分解することになる。ところでT-1と比較して、薄い酸化皮膜の形成段階で拡散律速域へ移行したことから、T-2の酸化皮膜が緻密であると推定した⁹⁾。これより、酸化皮膜の熱分解抑制効果はT-2の方が優れていることになる。

4.3 ニカロン繊維との比較

1673 Kにおいて $100 \cdot \Delta W/W_0 = 1.5$ の酸化処理したチラノT-2（繊維-a）とニカロンNL200（繊維-d）を引き続きAr雰囲気中に加熱した場合のTGA曲線を図13に示す。ここに、表1によると、T-2とNL200との大きな相違点はTiの有無及び繊維径である。また酸化皮膜の厚さも繊維-aの $3.5 \times 10^{-1} \mu\text{m}$ そして繊維-dの $5.1 \times 10^{-1} \mu\text{m}$ と少し異なっている。1673 Kにおいては、チラノとニカロンの両繊維とも熱分解がほとんど進行していない。一方1773 Kにおいては、チラノとニカロンとの間で、熱分解に対する酸化皮膜の抑制効果に大きな差が現れた。すなわち、繊維-aの酸化皮膜は破壊されて熱分解が激しく進行したが、繊維-dの熱分解はほぼ完全に抑制されている。これに対応して、芯部のチラノの強度は0 GPaであるが、

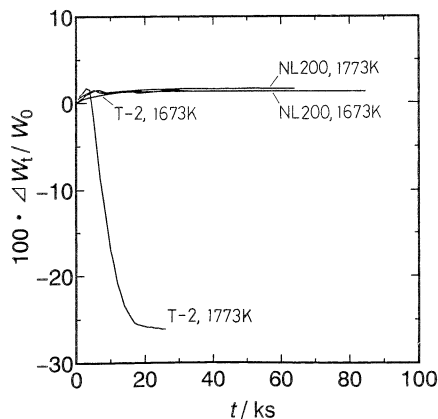


Fig. 13. TGA curves of T-2 and NL200 heated in Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0 = 1.5$ at 1673 and 1773 K.

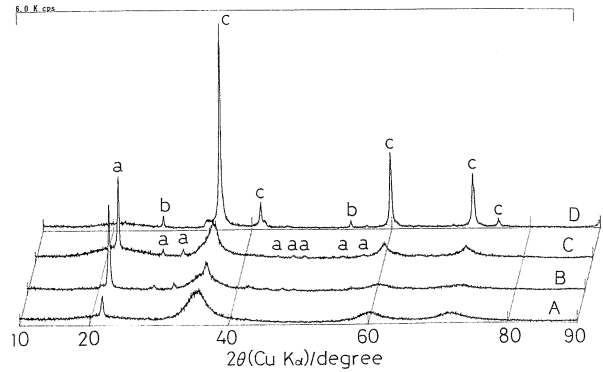


Fig. 14. X-ray diffraction patterns of NL200 (A, C) and T-2 (B, D) heated in Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0 = 1.5$ at 1673 K. (A, B) and 1773 K (C, D). Peak a: cristobalite, peak b: rutile, peak c: $\beta\text{-SiC}$.

ニカロンの強度は1.25 GPaとかなりの値を維持していた。なお、酸化皮膜によって熱分解が抑制された1723 K以下では、繊維-dと比較して繊維-aは高強度を維持している(図10)。

1673及び1773 Kに加熱した繊維-a及び-dのX線回折結果を図14に示す。1673 Kにおける回折パターンによると、繊維-dと比較して、繊維-aの酸化皮膜の結晶化が進んでいるが、芯部の繊維はほとんど結晶化していない。1773 Kと高温になると、繊維-dにおいてクリストバライト及び $\beta\text{-SiC}$ の両者の回折ピークがシャープになっている。繊維-aでは、この傾向が更に助長される。とくに、酸化皮膜の結晶化によって、微細割れ等の欠陥が多くなる。ところでニカロンNL200と比較して、チラノT-1の熱分解速度が大きい^{11),12)}。これより繊維-aにおける酸化皮膜内部の SiO_2 , CO の分解圧が大きいことになる。これら二つの理由から、1773 Kにおいて、繊維-aの酸化皮膜が破壊されて芯部の繊維が激しく熱分解したものと推定される。

5. 結 言

13%Oのチラノ繊維T-2について、酸化皮膜の熱分解抑制効果について検討した。すなわち1573~1773 Kにおいて、 O_2 雰囲気中で繊維を酸化処理した後、ガスをArに切り替えて引き続き加熱した。18%OのチラノT-1及びニカロンNL200における熱分解抑制効果と比較・検討した。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 1723 K以下では、酸化皮膜によって熱分解が抑制された。芯部の繊維は微結晶化していた。酸化皮膜はクリストバライトへ結晶化した。1723 Kにおいて1.26~1.45 GPaの引張り強度が得られた。
- (2) 1773 Kになると、熱分解が激しく進行した。酸化皮膜はほぼ消滅していた。繊維は $\beta\text{-SiC}$ へ完全に結晶化し、引張り強度はほぼ0 GPaであった。
- (3) 酸化皮膜が厚くなると、繊維の強度が低下した。
- (4) T-1よりT-2の強度が大きい。T-2が熱分解し

難しいこと及びその酸化皮膜が緻密であることに基づいている。

(5) チラノが激しく熱分解した1773 Kにおいて、NL200は1.25 GPaの強度を保持した。酸化皮膜が結晶化し難いことと熱分解速度の遅いことによる。

文 献

- 1) 岡村清人, 放射線化学, **45**, 41-44 (1988).
- 2) M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, T. Seguchi and K. Okamura, *Ceramic. Eng. Sci. Proc.*, **12**, 1007-18 (1991).
- 3) M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, T. Seguchi and K. Okamura, *Ceramic. Eng. Sci. Proc.*, **13** (1992) 印刷中.
- 4) 李 建興, 松尾陽太郎, 木村脩七, セラミックス論文誌, **99**, 1129-34 (1991).
- 5) 李 建興, 松尾陽太郎, 木村脩七, セラミックス論文誌, **99**, 1207-11 (1991).
- 6) 稲垣秀哉, 下尾聰夫, 岡村清人, 本城国明, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1103-08 (1992).
- 7) 下尾聰夫, 柿本健一, 岡村清人, 日本金属学会誌, **56**, 785-93 (1992).
- 8) 下尾聰夫, 陳 和民, 岡村清人, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, [3] 印刷中.
- 9) 下尾聰夫, 柿本健一, 岡村清人, 粉体と粉末冶金, **39**, 913-17 (1992).
- 10) 下尾聰夫, 笥 芳治, 杉本正樹, 岡村清人, セラミックス論文誌, **99**, 401-06 (1991).
- 11) 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).
- 12) 下尾聰夫, 笥 芳治, 陳 和民, 岡村清人, 粉体と粉末冶金, **39**, 86-91 (1992).