

表面酸化被覆層による Si-Ti-C-O 系繊維の熱分解抑制に及ぼす酸素濃度の影響

柿本健一・下尾聰夫*・岡村清人*

大阪府立大学大学院, 593 大阪府堺市学園町 1-1

*大阪府立大学工学部材料工学科, 593 大阪府堺市学園町 1-1

The Effect of Oxygen Content on Pyrolysis-Suppression of Si-Ti-C-O Fibers Coated with Surface Oxide Layers

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

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

*Department of Metallurgy and Materials Science, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi 593

[Received November 24, 1993; Accepted February 16, 1994]

The pyrolysis of two types of amorphous Si-Ti-C-O fibers (Tyranno T-1 (18%O) and T-2 (13%O) coated with oxide layers of various thicknesses was investigated in an argon stream at 1673 K. The oxide layers thicknesses of 0.12, 0.21, 0.42 and 0.65 μm were formed on the surface of the fibers by the heat treatment in an oxygen stream at 1673 K. The fibers with oxide layers of various thicknesses were heated rapidly at 1673 K and kept at this temperature in an argon stream continuously monitoring the weight change with a thermobalance. After cooling the crystal structure and morphology of the fibers were examined with X-ray diffraction and SEM observation, respectively. The pyrolysis of all T-2 fibers with oxide layers of the above thicknesses was suppressed significantly. On the other hand, the T-1 fiber with an oxide layer 0.12 μm thick pyrolyzed completely, and growth and coalescence of β -SiC crystal were observed. The pyrolysis of the T-1 fiber with oxide layers of 0.21, 0.42 and 0.65 μm thick was suppressed significantly, and this pyrolytic behavior was similar to that of the T-2 fiber. The oxide layer of fibers was removed by chemical etching treatment, then the microstructure of the etched fibers was observed with TEM and their tensile strength was measured at room temperature. As the thickness of oxide layer decreased, crystallization of β -SiC in the fiber was inhibited and the tensile strength of the fiber increased. At the same thickness of oxide layer, the tensile strength of the T-2 fiber was larger than that of the T-1 fiber.

Key-words: Silicon-titanium-carbon-oxygen amorphous fiber (Tyranno fiber), Oxide layer, Cristobalite, Tensile strength of fiber, Suppression of pyrolysis

1. 緒 言

近年、宇宙・航空機用を始めとする耐環境性先進材料として、長繊維強化複合材料の開発が活発化している。その強化繊維はマトリックスとの適合性に優れ、なおかつ高比強度、高比弾性、耐酸化性及び耐熱性を有することが不可欠となる。有機ケイ素ポリマーを前駆体としたアモルファス炭化ケイ素系繊維はこれらの条件を満たす長繊維の一つ

として有望視されている¹⁾。しかし、1573 K 以上では繊維中に含まれる多量の酸素のために、この繊維はガス発生を伴いながら高温熱分解し、急激に結晶化する。その結果として、繊維の強度低下が顕著となる²⁾。炭化ケイ素の結晶化を抑えるために結晶化阻害因子としてチタンを導入した繊維(チラノ、宇部興産製)が開発されている³⁾。しかし、この繊維も高温熱分解を起こす⁴⁾。

炭化ケイ素系繊維の耐熱性の向上を図るために、電子線照射を用いた新しい不融化工程による研究が進められている⁵⁾。この不融化工法は前駆体の架橋構造を構築するために導入される酸素を不必要とする方法である。一方、耐熱性改善の方法として、繊維表面に緻密な層を形成させ、熱分解生成ガスの発生を抑制する方法がある。表面に被覆層を生成させる表面改質法は、安価でかつ複雑な工程を必要としないため有用である。著者らはとくに、表面酸化被覆層による繊維の熱分解抑制機構について調べてきた^{6)~8)}。その結果、あらかじめ厚さが異なる酸化層で被覆したチラノ(18%O)は、熱分解が抑制され、熱衝撃にも耐え、かつ高温強度がかなり改善されることが明らかにされた⁸⁾。一方、この繊維よりも酸素濃度の低いチラノ繊維(13%O)が開発されている。この繊維は18%Oの繊維より耐熱性が向上している⁴⁾。したがって、この繊維に酸化被覆することにより更に耐熱性の向上が期待できる。本研究では、酸素濃度が13%Oのチラノに酸化層を被覆して、熱分解挙動を調べた。その結果をチラノ(18%O)と比較することにより、繊維中の酸素濃度の違いが熱分解抑制機構に及ぼす影響を検討した。

2. 実 験

本実験に供した繊維は宇部興産製の Si-Ti-C-O 系繊維(チラノ13%O)である。比較材であるチラノ18%Oとともに、それぞれの繊維の焼成温度、モル組成、平均繊維径及び密度を表1に示す。以下、チラノ18%O、13%O繊維をT-1、T-2とそれぞれ称する。図1は原料繊維のX線回折結果であり、アモルファス構造であることが分かる。またT-2より高酸素濃度のT-1のほうが原子配列はより

Table 1. Various Properties of Si-Ti-C-O Fibers (Tyranno Fibers)

Fiber	Heating temperature (T/K)	Composition	Diameter (d/10 ⁻⁶ m)	Density (ρ/Mg·m ⁻³)
T-1	1573	SiTi _{0.02} C _{1.40} O _{0.64}	8.5	2.33
T-2	1573	SiTi _{0.02} C _{1.33} O _{0.44}	8.5	2.38

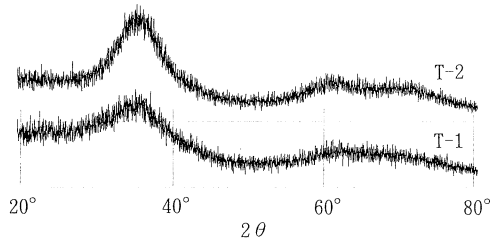


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of original Si-Ti-C-O fibers (Tyranno T-1 and T-2 fibers).

乱れており、密度がわずかに低い。これらの繊維を30 mmの長さに切断し、Ar気流下、1073 Kにおいて3.6 ks加熱して、サイジング剤等の付着物を除去したものを試料とした。

熱天秤装置は床下秤量型自動記録天秤(秤量:100 g, 感量:0.1 mg)と炭化ケイ素を発熱体とする抵抗炉(シリコニット, 高熱工業製)から構成されている。

1 gの繊維を装入したMgOるつぼ(内径:20 mm, 深さ:35 mm)を天秤に接続し、1673 Kに設定された炉均熱部につす。気流はO₂あるいはArであり、炉底から8.3×10⁻⁶ m³/sの流量で流通させた。まずO₂気流中において保持時間を1.8, 3.6, 7.2及び10.8 ksに調整することにより、0.12, 0.21, 0.42及び0.65 μmの酸化層を繊維表面に形成させた。なお、酸化層の厚さの評価法については前報⁸⁾に述べたように繊維の酸化反応率と断面積の変化との関係に基づいて行った。酸化層を被覆した後、るつぼを反応管上部へすばやく引き上げて室温まで急冷した。

つぎに、酸化被覆処理を行ったチラノをAr気流中で室温から1673 Kに急加熱して、同温度で72 ks保持し、その間の質量変化量を連続測定した。測定終了後、るつぼを反応管上部へすばやく引き上げて室温まで急冷した。

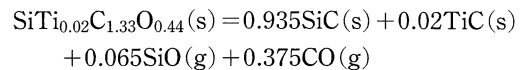
上記の急加熱・急冷処理後の繊維を走査型電子顕微鏡(SEM; 日本電子製, JSM-T20)によって観察するとともに、X線回折(XRD; 理学電機製, RINT1100)にも供した。また一部の試料はHF+NH₄F溶液中に浸漬して酸化層を除去した後、SEM観察及びXRDに供した。この繊維については透過型電子顕微鏡(TEM; 日本電子製, JEM-2000FX)によって内部構造の変化を観察した。更に、万能型引張試験機(オリエンテック製, Tensilon UTM-II-20)を用いてモノフィラメント法により繊維の引張り強度を室温で測定した。なお、試験本数、ゲージ長及びクロスヘッドスピードはそれぞれ20本、10 mm及び

2 mm/minとした。

3. 結果及び考察

3.1 熱分解抑制挙動に及ぼす酸化被覆層の厚さによる影響

図2は酸化層の厚さ(f)の異なるT-2を1673 K, Ar気流中で保持した場合の質量変化曲線である。ここに、 ΔW_i 及び W_i はそれぞれ熱天秤で測定した繊維の質量変化量及び繊維の初期質量である。酸化被覆処理を行わなかった繊維($f=0$)では初期から急激な質量減少が生じ、最終質量減少率は $100 \cdot \Delta W_i / W_0 = 25.2$ であった。ここに、質量減少はSiO₂及びCOガス発生を伴う繊維の熱分解反応によるものであり、T-2の熱分解は(1)式で示される⁴⁾。



(1)式より、100%熱分解したときの質量減少は $100 \cdot \Delta W_i / W_0 = 25.7$ と計算され、実験結果はこれにほぼ一致した。測定終了後の繊維は白緑色を呈しており、わずかな応力負荷によって繊維形状をとどめないほどに粉体化した。X線回折結果より繊維は原料のアモルファス状態からβ-SiC及びTiCへと結晶化していた。つまり、酸化被覆処理を行わないチラノは1673 Kの高温において複合材料用強化繊維としての役割を果たし得ない。

一方、 $f=0.12, 0.21, 0.42$ 及び $0.65 \mu\text{m}$ の酸化層を有する繊維では初期から72 ks保持しても質量変化はほとんど認められなかった。測定終了後の繊維は黒褐色を呈しており、SEM観察の結果、その表面は非常に滑らかであった。そこで、これらの繊維の結晶相を同定するため、質量変化の認められなかった繊維を粉末状にしてXRDを行った。その結果を図3に示す。2θ=22°に最大のピーク値を有するクリストバライト構造のSiO₂によるピークが多数現れている。また、クリストバライトの回折ピークと重なっているが、2θが27°, 54°, 68°付近に認められるピークはすべてTiO₂のルチル構造のものである⁹⁾。つまり、酸化層を形成しているのはSiO₂とTiO₂である。なお、酸化層が厚くなるにつれてクリストバライト及びルチルの

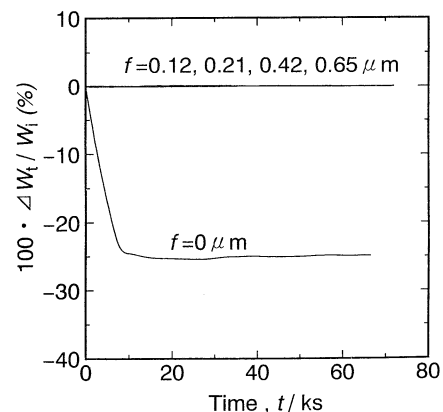


Fig. 2. Mass change taken in Ar stream at 1673 K for T-2 fibers with various thicknesses of oxide layers.

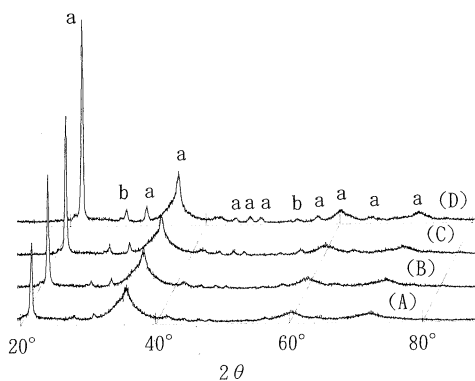


Fig. 3. X-ray diffraction patterns after exposure in Ar stream at 1673 K for T-2 fibers with various thicknesses of oxide layers : (A) 0.12 μm , (B) 0.21 μm , (C) 0.42 μm and (D) 0.65 μm . Peak a : cristobalite, peak b : rutile.

ピークが高くなっている。これは酸化被覆処理の際の保持時間、つまり f 値に比例している。2 θ が 36°, 60°, 72° 付近のクリストバライトのピークに重なったブロードなパターンは β -SiC のものである。

そこで酸化層の被覆されていたチラノの内部構造における変化を明らかにするために、被覆した酸化層の厚さが最大及び最小である $f=0.65$ 及び $0.12 \mu\text{m}$ の繊維を選び、これらの繊維から酸化層を化学エッチング処理によって除去し、XRD に供した。その結果 (図 4), β -SiC の微結晶パターンが現れ、 $f=0.65 \mu\text{m}$ と比較して $f=0.12 \mu\text{m}$ の酸化層を有していたものはそのパターンがよりブロードである。つまり、酸化層が薄い方が図 1 に示される原料繊維のアモルファス状態に近く、チラノの結晶化があまり進行していないことを示している。このことは TEM を用いた電子線回折像及び顕微鏡像によっても観察されており、酸化層の厚さが β -SiC の結晶化に影響を及ぼしていることを示唆している。すなわち、酸化層が厚い場合にチラノの結晶化がより進行しており、この原因は下記の 3 点に起因した微小クラックの発生による SiO 及び CO ガスの逸出のためと推察される。

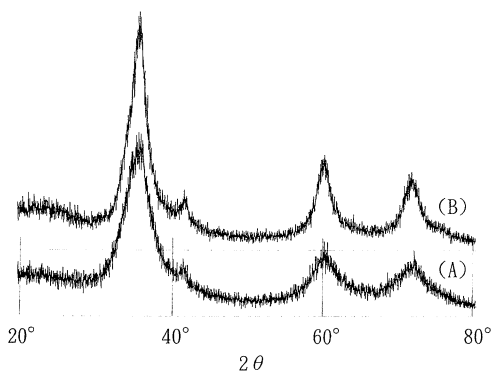


Fig. 4. X-ray diffraction patterns after exposure in Ar stream at 1673 K for T-2 fibers with (A) 0.12 μm and (B) 0.65 μm thicknesses of oxide layers. Oxide layer was removed by HF + NH_4F solution.

- ① 酸化層成長による内部応力の発生.
- ② 酸化層を形成するクリストバライトの結晶化.
- ③ 急加熱・急冷時の熱衝撃によるクリストバライトの相変態による体積変化.

以下に、これら 3 点による影響を検討する。酸素の内方拡散⁹⁾によって酸化層が成長するときには、酸化層中の応力発生は Pilling-Bedworth-Ratio (PBR) を用いて評価される。これは素地と酸化層の体積変化 (PBR) によって膨張又は収縮が起こり、それに伴って酸化層中に圧縮又は引張応力が発生するというモデルに基づいている。Si/SiO₂ 及び Ti/TiO₂ の PBR は、2.15 及び 1.77 とされている¹⁰⁾。この場合、PBR モデルによりチラノ中に引張り、酸化層中に圧縮応力が発生することになる。層内に発生した応力は初期段階においては塑性変形によって緩和できる。しかし、酸化層が厚くなると塑性変形だけでは応力緩和することができず、層内に欠陥を作りだす可能性が生じてくる (原因①)。また、図 3 の XRD 結果より、酸化層が厚くなるにつれてクリストバライトのピークが高くなっていることが認められた。つまり、酸化層のクリストバライトの結晶化によっても層内に欠陥を作りだす可能性がある (原因②)。つまり、酸化層の成長と結晶化の相乗効果によって、酸化層の厚さに比例してクラック等の表面欠陥が生成しやすくなると考えられる。SiC の酸化においても酸化層の成長による割れ発生¹¹⁾が報告されており、SiO₂ の結晶化が酸化層のガス透過性を向上させる¹²⁾との報告もある。また、微細欠陥の発生に寄与している点としては、酸化被覆処理後の急冷・急加熱、及び等温保持実験終了後の急冷時の急激な熱履歴によるクリストバライトの $\alpha \leftrightarrow \beta$ 相変態の影響も考えられる。クリストバライトの相変態は約 570 K で起こり、冷却時には約 5.7% の体積収縮により粒界には 2.2 GPa もの引張り応力が働くと概算されている¹³⁾。チラノを長時間酸化した後で冷却した際、酸化層に割れが生じて繊維から剥離している様子は SEM で観察されている⁹⁾。しかし、本実験で形成させた酸化層は最大でも $0.65 \mu\text{m}$ であるため、酸化層に割れを生じるに至るまで内部応力が発生しない。このことは等温保持中にチラノの熱分解生成ガスの発生による質量減少が見られなかった (図 2) ことによって支持される。しかし、酸化層が厚くなるにつれてチラノ表面上に窪みや筋状の欠陥が数多く認められた⁸⁾。すなわち、酸化層の厚さに比例して酸化層及び酸化層/チラノ界面での微小欠陥が①~③の原因によって増大し、その微小欠陥を通じて熱分解生成ガスが系外にわずかに逸出したため、 β -SiC の結晶化状態が変化した (図 4) と推測している。

3.2 熱分解抑制挙動に及ぼす繊維中の酸素含有量による影響

本実験結果を酸素含有量の多い T-1 における結果⁸⁾と比較し、熱分解抑制挙動に与える酸素含有量による影響について検討した。表 1 に示すように T-1 及び T-2 における主な相違点は含有酸素濃度である。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。

図5は酸化層の厚さの異なるT-1を1673 K, Ar気流中で保持した場合の質量変化曲線である。T-2の結果と同様に、酸化被覆処理を行わなかった繊維では初期から熱分解反応に伴うSiO₂及びCOガス発生によって急激な質量減少が生じている。 $f=0.12\ \mu\text{m}$ の酸化層を有する繊維では約8 ksまでは質量変化が認められないが、その後急激な質量減少が生じている。最終質量減少率は $100 \cdot \Delta W_t / W_i \approx 30$ に達している。一方、 $f=0.21, 0.42$, 及び $0.65\ \mu\text{m}$ の酸化層を有する繊維ではT-2と同様に初期から72 ks保持しても質量変化はほとんど認められなかった。

図2と図5を比較すると、T-1とT-2では最も薄い $f=0.12\ \mu\text{m}$ の酸化層を有する場合にその挙動が大きく異なる。 $f=0.12\ \mu\text{m}$ の酸化層を有するT-1及びT-2の酸化被覆した時点及びAr気流中での保持実験終了後のSEM写真を図6に示す。T-1では熱分解によって酸化層が破壊され、繊維の中心から表面まで β -SiCの結晶粒が著しく成長・粗大化していた。一方、T-2では熱処理後の繊維の表面状態は酸化被覆処理時点のものとはほぼ相違なく滑らかであり、クリストバライト及びルチルからなる均一な厚

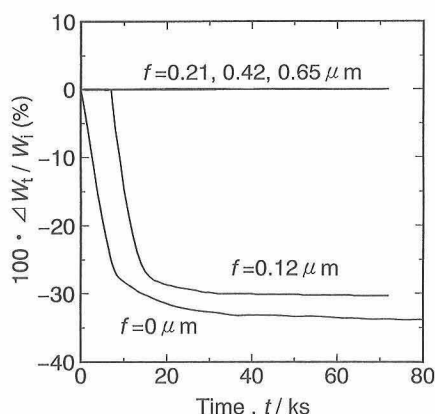


Fig. 5. Mass change taken in Ar stream at 1673 K for T-1 fibers with various thicknesses of oxide layers.

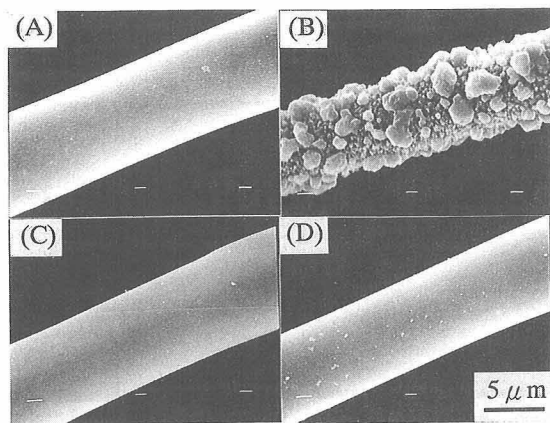


Fig. 6. Comparison of SEM photographs of T-1 fibers (A, B) with $0.12\ \mu\text{m}$ thickness of oxide layer with those of T-2 fibers (C, D), where B and D are fibers exposed in Ar stream at 1673 K.

さの酸化層によって熱分解が抑制されていることが分かる。これはT-2と比較して高酸素濃度であるT-1の熱分解速度が大きい⁴⁾ことに起因している。ここに、熱分解速度とはCO及びSiO₂ガスの分解生成ガスの発生を伴って、チラノがアモルファス状態から結晶化する反応における速度である⁴⁾。したがって、酸化層の厚さが薄いと熱分解生成ガスによる酸化層の破壊が起こり、引き続き熱分解反応が活発に進行すると考えられる。 $f=0.12\ \mu\text{m}$ の酸化層を有するT-1において熱分解を起こしたのは、その酸化層の厚さがT-1の熱分解生成ガスに抗する酸化層の臨界厚さを下回ったからである。一方、T-1と比較してT-2は熱分解速度が遅いため、72 ksの熱処理であっても $f=0.12\ \mu\text{m}$ の酸化層が破壊せず十分に熱分解を阻止できた。この実験によってT-1に比較してT-2の熱分解速度が遅いことを速度解析⁴⁾以外に証明できたことになる。

酸化層の存在がチラノの強度保持にどれくらい影響を及ぼしたかを明らかにするために、酸化層を除去してモノフィラメント法により引張り強度を室温で測定した。形成させた酸化層の厚さと強度との関係を図7に示す。ここに、誤差棒は試験回数20回の標準偏差を示す。熱分解が抑制された繊維では酸化層が薄くなるにつれてその強度が上昇しており、薄い酸化層の存在が繊維の強度保持に効果を与えている。酸化層が薄くなるに従って、 β -SiCの粒径が小さいことはTEMによって観察された。暗視野像から測定した β -SiC(111)平均粒径の平方根の逆数と室温における引張り強度の関係を図8に示す。この関係は(2)式に示される直線関数をほぼ満足している。

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha d^{-1/2} \quad (2)$$

ここに、 σ は引張り強度、 d は β -SiC(111)粒径、 σ_0 及び α は定数である。(2)式は金属の降伏強度と結晶粒径との間で成立するHall-Petch式と同形であり、SiC系繊維においても見掛け上、(2)式が成立することは興味ある結果となった。しかし、T-1とT-2において異なる直線関係を満足したのは繊維の破壊に関するパラメーター(σ_0 及び α)が β -SiC粒径だけでは決定されないことを示してい

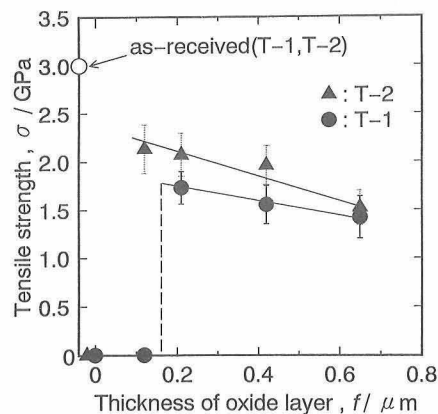


Fig. 7. Comparison of tensile strength after exposure in Ar stream at 1673 K for T-1 fibers with various thicknesses of oxide layers with that for T-2 fibers. Oxide layer was removed by HF+NH₄F solution.

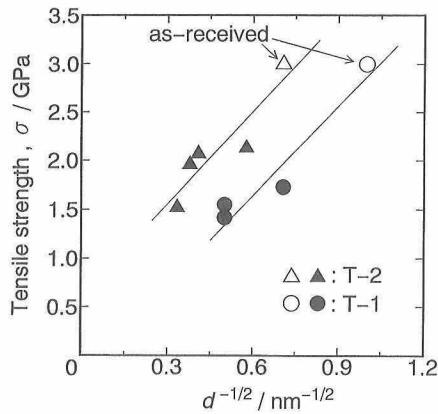


Fig. 8. Comparison of the relationship between crystallite size of SiC and tensile strength of T-1 fibers with that of T-2 fibers.

る。SiC系繊維は酸素含有量が多くなると構造中にSi-O結合が増加し、それがヤング率及び引張り強度に影響すると報告されている¹⁴⁾。

3.3 芯繊維の微結晶化過程

図4によると、芯繊維であるチラノは図1に示される原料状態のアモルファス構造と比較して β -SiCの微結晶状態へ変化していた。また、酸化層の厚さによって β -SiCへの結晶化の挙動が異なっていた。この挙動の差は、酸化層の厚さに伴って、増加する層中の微細欠陥を通しての(1)式で表される熱分解反応のわずかな進行の違いであると考えられ、この点は3.1節で論じた。しかし、最も薄い酸化層である $f=0.12\ \mu\text{m}$ でさえも原料状態から結晶化していた。したがって、チラノが β -SiCへと結晶化する進行段階には厚さの相違だけでなく、酸化層の形成段階が重要な役割を果たしていると考えられる。

O_2 気流中においてT-2の酸化被覆処理を行う際に、わずか0.3 ks後に炉中から取り出した繊維及び $0.65\ \mu\text{m}$ (10.8 ks)の酸化層を形成させた被覆処理時点の繊維のXRD結果を図9に示す。 O_2 気流中、0.3 ks熱処理した繊維では、 $2\theta=22^\circ$ に SiO_2 を示すピークがまだ現れておらず、酸化層がまだ十分に形成されていない、一方、 $0.65\ \mu\text{m}$ の酸化層を形成させた段階の繊維では SiO_2 のピークが現れている。このピークとAr気流中で熱処理を行ったこの繊維のピーク(図3)とを比較すると、Ar気流中で

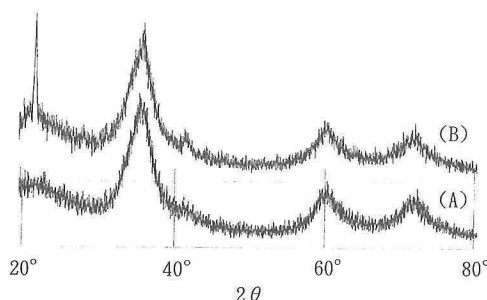


Fig. 9. X-ray diffraction patterns after exposure in O_2 stream at 1673 K for (A) 0.3 ks and (B) 10.8 ks ($f=0.65\ \mu\text{m}$) of T-2 fibers.

の等温保持実験中に酸化層の結晶化が進行することが分かる。チラノの内部構造の変化を調べるために、酸化層を除去した繊維についても同様にX線回折を行った。それによると、 O_2 気流中、わずか0.3 ksだけ熱処理した繊維はアモルファス状態からすでに β -SiCの微結晶状態へと変化しており、図4における $f=0.12\ \mu\text{m}$ (1.8 ks)のものと同折パターンにおいては大きな差が認められなかった。

T-2原料繊維及び O_2 気流中、0.3 ks熱処理した繊維のTEM写真を図10及び図11にそれぞれ示す。原料繊維の回折像はアモルファス特有のハローパターンを示しており、 β -SiC(111)の暗視野像の観察からその平均粒径は非常に小さく2 nm程度である。一方、 O_2 気流中、わずかに0.3 ksだけ熱処理した繊維は β -SiC結晶粒がすでに成長しており、 $f=0.12\ \mu\text{m}$ 厚さの酸化層を形成させた繊維のものとの差は認められなかった。つまり、繊維表面が緻密な酸化層によって完全に被覆されていない間にチラノの構造がアモルファス状態から β -SiCの微結晶状態へと変化する。これは(1)式で示されるわずかな熱分解反応が起こったことに起因する。このことは緻密な酸化層によって繊維表面が完全に被覆されると熱分解反応が進行しないことを意味する。T-1及びT-2のそれぞれについて、 O_2 気流中わずかに0.3 ksだけ熱処理したもの、 $f=0.12$ 及び $0.65\ \mu\text{m}$ の酸化層を形成させたもの、合計6種類の被覆処理時点の繊維をチラノの強度を測定するために酸化層を除去して引張試験に供した。その結果を図12に示す。酸化初期に熱分

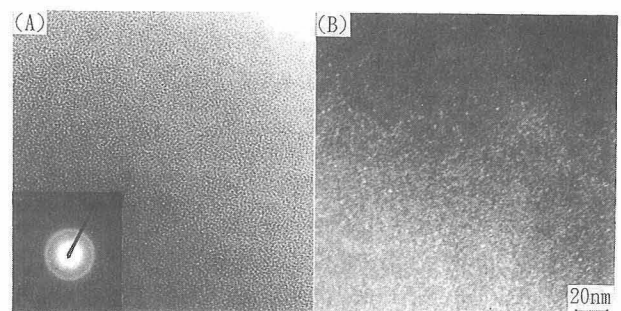


Fig. 10. TEM photograph and electron diffraction pattern of original T-2 fiber. (A) bright field image and (B) (111) dark field image.

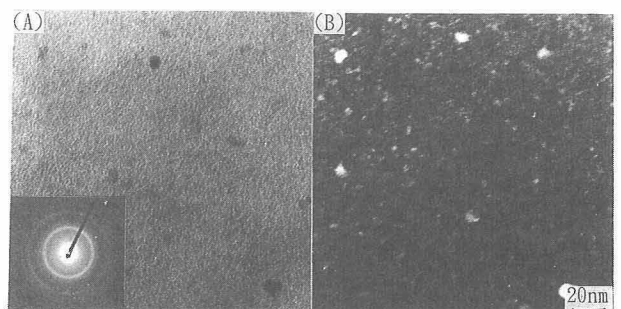


Fig. 11. TEM photograph and electron diffraction pattern after exposure in O_2 stream at 1673 K for 0.3 ks of T-2 fiber. Oxide layer was removed by $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$ solution. (A) bright field image and (B) (111) dark field image.

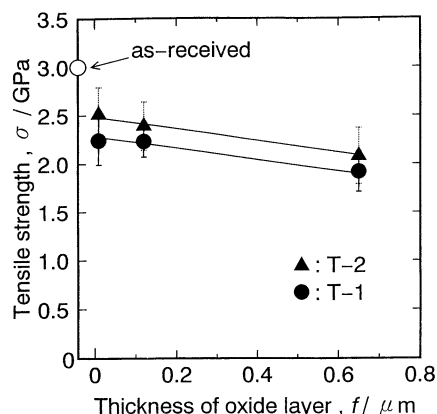


Fig. 12. Comparison of tensile strength after exposure in O_2 stream at 1673 K for 0.3 ks, 1.8 ks ($f=0.12 \mu\text{m}$) and 10.8 ks ($f=0.65 \mu\text{m}$) of T-1 fibers with that of T-2 fibers. Oxide layer was removed by $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$ solution.

解反応による強度低下が認められる。しかし、繊維表面が完全に酸化被覆されると、酸化層の厚さによる強度低下は緩やかである。また、酸化層被覆時点及び Ar 気流中での等温保持後の繊維の強度を図 7 と図 12 によって比較すると、酸化層が薄くなるにつれて Ar 気流中での等温保持による強度低下が緩やかであり、3.1 節で論じた酸化層中の微小欠陥による強度低下の影響が少なかったと考えられる。

4. 結 言

あらかじめ厚さの異なる酸化層で被覆した 13%O の Si-Ti-C-O 系アモルファス繊維 (チラノ) T-2 の 1673 K における熱分解抑制効果について検討した。また、18%O の T-1 における熱分解抑制効果と比較及び検討した。得られた結果は以下に示すとおりである。

(1) あらかじめ繊維表面に被覆された酸化層によって

繊維の高温熱分解反応が抑制された。

(2) チラノ繊維は β -SiC の微結晶状態へと変化していたが、酸化層が薄いほどその構造はアモルファスに近く、高い強度を保持していた。

(3) T-1 と比較して含有酸素量の低い T-2 は、より薄い酸化層被覆において熱分解抑制効果が認められ、いろいろな厚さの酸化層においても強度低下は少なかった。

(4) チラノ繊維の微結晶状態への変化は酸化層によって完全に繊維表面が被覆されていない間に進行する繊維のわずかな熱分解反応による。

謝 辞 この研究の一部は文部省科学研究費補助金 (No. 05650642) の援助を受けて行われた。

文 献

- 1) J. Lipowitz, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 1888-94 (1991).
- 2) Y. Sasaki, Y. Nishina, M. Sato and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **22**, 443-48 (1987).
- 3) T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2589-94 (1988).
- 4) 下尾聰夫, 筧 芳治, 杉本雅樹, 岡村清人, セラミックス論文誌, **99**, 401-06 (1991).
- 5) 岡村清人, 放射線化学, **45**, 41-44 (1988).
- 6) 下尾聰夫, 柿本健一, 岡村清人, 日本金属学会誌, **56**, 785-93 (1992).
- 7) 下尾聰夫, 柿本健一, 陳 和民, 岡村清人, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 204-10 (1993).
- 8) 柿本健一, 下尾聰夫, 岡村清人, 日本金属学会誌, **57**, 957-63 (1993).
- 9) 下尾聰夫, 筧 芳治, 柿本健一, 岡村清人, 日本金属学会誌, **56**, 175-83 (1992).
- 10) 腐食防食協会編, “金属材料の高温酸化と高温腐食”, 丸善 (1982) p. 82.
- 11) G. Ervin, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 347-52 (1958).
- 12) 佐多敏之, 藤井清澄, 窯協, **90**, 110-17 (1982).
- 13) C. W. Lawrence, G. A. D. Briggs, C. B. Scruby and J. R. R. Davies, *J. Mater. Sci.*, **28**, 3635-44 (1993).
- 14) H. Ichikawa, H. Teranishi and T. Ishikawa, *J. Mater. Sci.*, **22**, 420-25 (1987).