Si-C-O 系繊維の酸化機構

下尾聰夫・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

Mechanism of Oxidation of Si-C-O Fibers

Toshio SHIMOO, 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 December 9, 1991; Accepted January 24, 1992]

The mechanism of oxidation of Si-C-O fibers has been investigated. The oxidation rates of two different types of Nicalon fibers (NL400 and NL200) were measured with a thermo-balance in O₂ gas stream at temperatures from 873 K to 1773 K. The reaction products were examined by SEM observation and X-ray diffraction. The results were compared with those of Tyranno fiber. The oxide film was amorphous silica at the beginning of oxidation and at low temperatures, and tended to crystallize on prolonged heating and at high temperatures. The formation of cristobalite increased the oxidation rate. The oxide film suppressed the pyrolysis of the amorphous core of Nicalon. The oxidation rate was analyzed by the parabolic rate law. The temperature dependence of the rate constant k was complicated, because there was a wide variation in the morphology of the oxide film. It is considered that the oxidation of Nicalon was controlled by the diffusion of gas through pores in the oxide film. The oxidation of Tyranno was slower than that of Nicalon at high temperatures, because of the dense SiO₂-TiO₂ film of Tyranno.

Key-words: Nicalon, Oxidation, Thermogravimetry, Reaction mechanism, Rate-determining step

1. 緒 言

炭化ケイ素系非晶質繊維は金属基及びセラミックス基複合材料の強化繊維として注目されている^{1)~4)}。現在、市販されている炭化ケイ素系非晶質繊維はニカロン (Si-C-O 系, 日本カーボン製) 及びチラノ (Si-Ti-C-O 系, 宇部興産製) である。これらの繊維を高温で使用する際に問題となるのは熱分解と酸化の進行である。

熱分解については、著者らは種々の観点から速度論的研究を行って、反応機構を明らかにしてきた^{5)~11)}。すなわち、熱分解は高温に加熱された非晶質繊維が熱力学的に安定な β -SiC へ結晶化する過程であり、その際に SiO と CO を発生する。このガス発生と β -SiC の結晶粒成長によって繊維の強度低下が起こる。更に熱分解速度は Avrami-Erofeev の式に従い、拡散律速型の SiC 結晶子の成長過程によって律速されていると考えた。

炭化ケイ素系非晶質繊維の酸化速度に関する研究報告がほとんど見当たらないのが現状である。Fillipuzzi ら¹²⁾は

ニカロンの酸化について速度論的検討を行っている。放物線則によって速度解析を行い、繊維中に微量含まれる水素が酸化に大きな影響を及ぼすと推定している。著者らはチラノの酸化速度を測定し、反応機構について検討した¹³⁾。酸化速度は放物線則に従うことを明らかにし、繊維表面に形成された酸化皮膜の性状によって反応機構が変化すると推定した。また酸化皮膜が繊維の熱分解を抑制することも分かった。

しかし炭化ケイ素系繊維の酸化機構については、なお検討を要すべき点が数多くある。とくにニカロンの高温酸化時における熱分解挙動が分かっていない。本研究では、O₂ 雰囲気下で 873~1773 K に加熱したニカロンの質量変化を測定し、速度論的検討を行うとともに酸化及び熱分解の反応機構の解明を行った。またチラノの酸化挙動¹³⁾との比較を行って、Ti が炭化ケイ素系繊維の酸化に及ぼす影響についても考察を加えた。

2. 実 験

供試材の Si-C-O 系繊維は日本カーボン製のニカロンである。その焼成温度 (熱酸化不融化处理したポリカルボシラン繊維の焼成温度)、組成、繊維径及び密度を表 1 に示す。焼成温度の差を反映して、NL400 と NL200 の結晶性が異なっている。すなわち X 線回折パターン (図 3, 図 4) から明らかなように、焼成温度の低い NL400 における原子配列の乱れが大きい。そのために NL200 と比較して、NL400 の密度が小さくなっている。NL200 と酸化挙動を

Table 1. Various properties of Nicalon and Tyranno fibers.

Fiber	Heating treatment temperature, T/K	Composition	Diameter $d/\mu\text{m}$	Density $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
Nicalon NL400	1273	SiC _{1.21} O _{0.40}	15	2.35
Nicalon NL200	1573	SiC _{1.20} O _{0.41}	15	2.55
Tyranno T-2	1573	SiTi _{0.02} C _{1.33} O _{0.44}	8.5	2.38

比較検討したチラノ繊維 T-2 の諸性質を同表中に併記した。両繊維とも、焼成温度は1573 K である。また T-2 の酸素含有量は13.6%であり、NL200 の13.3%とはほぼ同じである。主な相違点は繊維径の大小と Ti の有無である。

酸化実験に先立って、1073 K, Ar 雰囲気下で繊維を加熱し、サイジング剤等の付着物を除去した。

実験装置は炭化ケイ素を発熱体とする炉とアナログ式床下秤量型自動天秤から構成されている。

1 g の繊維を装入したマグネシアるつぼを天秤に接続後、炉の均熱部に吊す。以後、酸化の進行に伴う系の質量増加量を連続測定した。炉の雰囲気は O_2 であり、炉底から $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で流通させた。測定終了後、るつぼを炉上部の低温域に引き上げて、急冷した。走査型電子顕微鏡 (SEM) で繊維表面を観察するとともに、繊維を粉末にして X 線回折を行った。

3. 実験結果

3.1 TGA 曲線

NL400 の酸化反応は(1)式で表される。

反応の化学量論より、質量 W の NL400 が酸化すると、(2)式に示す質量増加 ΔW が起こる。

$$\Delta W = 0.226 \cdot W \quad (2)$$

NL200 の場合についても、同様な関係が成立する。

873~1773 K の温度域、 O_2 雰囲気下で、ニカロン繊維 NL400 及び NL200 の酸化増量を熱天秤で測定した結果をそれぞれ図 1 及び図 2 に示す。ここに、 $100 \cdot \Delta W / W_0$ は質量増加率である。 ΔW 及び W_0 は熱天秤で測定した系の質量増加量及び繊維の初期質量である。

NL400 と NL200 の質量変化の挙動が異なっている。とくに NL400 では、酸化速度の温度依存性及び質量変化量の経時変化が複雑である。まず973 K と1173 K の間で酸化速度が遅くなるのが注目される。また1373 K と1473 K の TGA 曲線は接近していて、約50 ks 以後では1473 K の曲線が下方に位置する。更に高温になると、ある時間を境にして質量変化が減少に転じている。これは高温域において(3)式の熱分解が進行するためである。

すなわち繊維から SiO 及び CO が揮散するので、系の質量が減少する。

ところで NL200 の酸化速度は高温であるほど単調に大きくなる。高温域では、NL200 も熱分解する。しかし酸化による質量増加 > 熱分解による質量減少が成立するために、質量増加が減少に転じない。酸化と同時に進行する熱分解については、後節で詳細に検討する。

3.2 X 線回折結果

原料繊維及び873~1773 K での酸化終了後の繊維を粉末にして X 線回折を行った。NL400 における回折パターンを図 3 に示す。NL400 の原料繊維の回折パターンはブ

ロードであり、原子配列が乱れた非晶質状態にある。973 K で酸化した繊維では、約22°の回折角を中心としたブロードなパターンがかすかに認められる。これは非晶質のシリカの回折パターンに相当する。酸化温度が高くなる

Fig. 1. Mass gain with oxidation of Nicalon NL400 at various temperatures.

Fig. 2. Mass gain with oxidation of Nicalon NL200 at various temperatures.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of original Nicalon NL400 and of fibers oxidized at various temperatures for 64.8 ks. A: original, B: 973 K, C: 1073 K, D: 1173 K, E: 1273 K, F: 1373 K, G: 1473 K, H: 1573 K, I: 1673 K, J: 1773 K.

と、このパターンが次第に鮮明になる。1573 K では、 $2\theta=22^\circ$ にクリストバライトの小さなピークが出現する。更に高温になると、この回折ピークは鋭くなっている。ところで1273 K までの β -SiC の回折パターンは原料繊維のそれとほとんど変わらない。1373 K 以上になると、 β -SiC の回折パターンが鮮明になる。これは(3)式によって非晶質繊維が熱分解して結晶化するためである。すなわち NL400 を酸化雰囲気中で1373 K 以上の温度に加熱した場合、酸化と同時に熱分解も進行する。このことを反映して図1の結果が得られた。

図4はNL200の回折パターンを示す。SiO₂の回折パターンの推移はNL400と類似している。一方NL400と比較して、 β -SiCへの結晶化すなわち熱分解が抑制されている。

1773 Kにおいて種々の条件で酸化を行ったNL400のX線回折結果をそれぞれ図5に示す。以下に述べる熱分解挙動はNL200においても基本的に同じである。

酸化時間が10.8 ksと短くても、繊維の熱分解がかなり進行している(B)。これは原料繊維の β -SiCの回折パターン(A)との比較から明らかである。また10.8 ksの酸化後の β -SiCの回折パターンは64.8 ksの長時間の酸化後のそ

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of original Nicalon NL200 and of fibers oxidized at various temperatures for 64.8 ks. A: original, B: 973 K, C: 1073 K, D: 1173 K, E: 1273 K, F: 1373 K, G: 1473 K, H: 1573 K, I: 1673 K, J: 1773 K.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of original Nicalon NL400 fiber and of fibers heated in O₂ or Ar gas stream at 1773 K. A: original, B: O₂, 10.8 ks, C: O₂, 10.8 ks→Ar, 54 ks, D: O₂, 64.8 ks, E: Ar, 64.8 ks.

れ(D)とほとんど変わらない。これは熱分解が酸化初期に起こることを意味する。繊維表面が緻密な酸化皮膜で完全に覆われると、繊維内部の熱分解が抑制されると考えられる。このことは次の結果からも支持される。すなわち10.8 ksの酸化後、更にAr雰囲気中で54 ks加熱しても、 β -SiCの回折パターンに変化がほとんど認められない(C)。一方、最初からAr雰囲気中で64.8 ksの加熱を行った繊維では、熱分解が活発に進行し、 β -SiCへの結晶化が顕著である(E)。

ところで10.8 ksの酸化試料では、 $2\theta=22^\circ$ にクリストバライトのピークが認められない(B)。一方、64.8 ksの酸化試料ではシャープなピークが存在する(D)。酸化初期に生成する皮膜は非晶質シリカであり、時間が経過するとクリストバライトへ結晶化すると考えられる。この結晶化はAr雰囲気中でも進行することが分かる(C)。これらの結果はSiC及びSi₃N₄系セラミックスの酸化皮膜に関する諸報告^{14)~17)}と一致する。すなわちSiO₂皮膜は酸化初期及び低温酸化では非晶質であり、長時間酸化及び高温酸化ではクリストバライトへ結晶化する傾向がある。

3.3 繊維表面の走査型電子顕微鏡観察

64.8 ksの酸化後の繊維表面をSEMで観察した。NL400及びNL200のSEM写真を図6及び図7に示す。酸化後の繊維は酸化皮膜を介して固着していた。973 Kで酸化されたNL400の皮膜には多数の孔もしくは破れ目が存在する。これは酸化皮膜が繊維本体から剥離して形成されたようである(図6(A))。1073 Kでも、この剥離現象が認められた。後に検討するように、この酸化皮膜は多孔質でそれ自体の強度が低いと推定される。1173 K以

Fig. 6. SEM photographs of surface of Nicalon NL400 oxidized at various temperatures. (A) 973 K, (B) 1173 K, (C) 1373 K, (D) 1573 K, (E) 1773 K.

Fig. 7. SEM photographs of surface of Nicalon NL200 oxidized at various temperatures. (A) 973 K, (B) 1173 K, (C) 1373 K, (D) 1573 K, (E) 1773 K.

上の温度で酸化した NL400 (図 6(B)~(E)) 及び酸化後の NL200 のすべて (図 7) において、酸化皮膜は緻密でかつ繊維に密着している。1773 K で酸化した繊維では、酸化皮膜に亀裂が存在している (図 6(E), 図 7(E))。なお 1673 K で酸化した繊維も同様であった。これは X 線回折結果 (図 3 及び図 4) から明らかなように、高温で生成した酸化皮膜がクリストバライトへ結晶化するためである。そして冷却時におけるクリストバライトの $\alpha \leftrightarrow \beta$ 変態に基づく体積変化によって亀裂が生じたものと考えられる。

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 8. Application of parabolic rate law to rate data for NL400 shown in Fig. 1.

Fig. 9. Application of parabolic rate law to rate data for NL200 shown in Fig. 2.

Fig. 10. Arrhenius plots for parabolic rate constant k of oxidation of fibers with $15 \mu\text{m}$ in diameter. k of Tyranno T-2 was estimated by using Eq. (7).

4. 考 察

4.1 速度解析

ニカロン繊維が酸化されると、その表面に非晶質シリカ (低温酸化) あるいはクリストバライト (高温酸化) の皮膜が形成される (図 3, 図 4)。以後、繊維の酸化は酸化皮膜を通しての酸素の拡散過程を伴った機構によって進行する。この場合には、酸化速度は (4) 式の放物線則によって解析できる。

$$(\Delta W/W_0)^2 = k \cdot t \quad (4)$$

図 1 及び図 2 に示した速度データに (4) 式を適用したのがそれぞれ図 8 及び図 9 である。NL400 の 1473 K 以下及び NL200 の 1573 K 以下において、プロットは直線性を比較的よく満足している。上記の温度以上になると、プロットは下方へ湾曲している。これは熱分解が同時に起こるためである。ちなみに酸化中に熱分解がほとんど起こらないチラノ繊維では、高温域でもプロットは放物線則を満足した (図 13)¹³。Filipuzzi ら¹² もニカロンの酸化速度について研究し、1473 K 以上では放物線則が成立しないと報告している。その理由として、結晶化した酸化皮膜に微細割れが生じて、酸化機構が変化することを挙げている。

各直線の勾配から求めた速度定数 k を Arrhenius プロットしたのが図 10 である。NL400 及び NL200 の両繊維とも k の挙動は複雑であり、プロットは一本の直線関係を満足しない。これは以下に検討するように、温度域によって酸化機構が変化するためである。また高温では繊維の熱分解の進行も影響する。

1073 K 以下の低温域では、NL400 の k 値は NL200 のそれより大きくなっている。高温域のように繊維の熱分解が起こらないので、この原因は両繊維の酸化特性の差に求められる。原料繊維と酸化後の繊維の X 線回折パターン (図 3, 図 4) によると、NL200 より焼成温度が低い NL400 の原子配列が大きく乱れている。また NL400 の密度も小さい (表 1)。したがって NL400 表面に形成された非晶質シリカには微細孔 (micro pore) などの欠陥が多

く、ガスの透過性が大きいと考えられる。なお微細孔の形成にはニカロン中に存在する非晶質の遊離炭素^{18),19)}の酸化反応も関与していると考えられる。Fillipuzzi ら¹²⁾もニカロンの酸化皮膜に微細孔が存在すると推定している。すなわち微細孔を通しての細孔拡散によって酸素が供給されるので、NL400 の酸化速度が大きくなる。一方 NL200 の酸化皮膜は比較的緻密であり、細孔の数が少なくまた孔径も小さいと考えられる。したがって酸素の細孔拡散が困難となり、酸化速度が遅くなると考えられる。この推定は酸化皮膜の SEM 観察結果から裏づけられる。酸化終了後の NL400 の酸化皮膜は強度が弱く剥離している (図 6) 一方で、NL200 のそれは緻密で繊維に密着していた (図 7)。酸化温度が高くなると酸化皮膜が焼結・緻密化するために、973~1173 K の間で NL400 の k 値が減少している。チラノの酸化においても、原料繊維の酸素濃度の差による原子配列の乱れの相違を反映して、ニカロンと同様な酸化挙動を示した¹³⁾。1573 K になると、 k は急増している。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と考えられる。すなわち結晶化によって酸化皮膜中に微細割れを生じ、ガスの透過性が大きくなる。したがって O_2 ガスの細孔拡散が容易になり、酸化が促進される。ところで酸化皮膜の割れ発生²⁰⁾及び結晶化²¹⁾は SiC の酸化を促進すると報告されている。また佐多ら²²⁾も SiO_2 が結晶化すると、ガスの透過性が良くなると考えている。更に SiO_2 の結晶化が酸化皮膜中の酸素の移動速度に影響を及ぼしうるとの指摘もある²³⁾。そして高温域における酸化皮膜の結晶化が酸素の透過能ひいては放物線速度定数に及ぼす影響については今後の検討課題とされている²³⁾。

繊維が高温に長時間保持されると、酸化皮膜の結晶化がさらに進み、微細割れが成長する。遂には、この亀裂を通じて熱分解生成物の SiO と CO が 繊維外へ放出されるようになる。これは NL400 の TGA 曲線 (図 1) に明瞭に認められる。なお 1673 K と 1773 K の両温度において、NL400 と NL200 の TGA 曲線の形は異なる (図 1, 図 2)。

Fig. 11. Comparison of oxidation rate of Nicalon NL200 with that of Tyranno T-2 at various temperatures.

NL200 では、熱分解がかなり抑制されていて、酸化による質量増加 > 熱分解による質量減少の関係が終始成立する。一方 NL400 では、熱分解がかなり起こっていて、酸化による質量増加 < 熱分解による質量減少の関係が成立するようになり、全体として系の質量変化が減少に転じている。これは NL200 より NL400 の熱分解速度が大きい^{6),10)}ためである。

図10によると、NL400 では1173~1473 K の温度域で、また NL200 では1473 K 以下の温度域でプロットは直線関係を満足している。この温度域で NL400 及び NL200 の見掛けの活性化エネルギーの値を求めると、それぞれ $E=47$ kJ/mol 及び 62 kJ/mol である。後者の値は Filipuzzi ら¹²⁾によって報告されている $E=69$ kJ/mol とほぼ等しい。またチラノ繊維の酸化における $E=69$ kJ/mol¹³⁾とも同程度である。なお SiC の酸化においては、 $E=209\sim335$ kJ/mol^{24)~26)}と大きな値が得られ、 SiO_2 中酸素の拡散の $E=298$ kJ/mol²⁷⁾に近い。そして SiC の酸化は緻密な酸化皮膜を通しての酸素イオンの固体拡散律速とされている。これに対してニカロンの酸化の E は非常に小さい値である。これは前述の推定のごとく皮膜中の細孔を通してのガス拡散を伴う機構によってニカロンの酸化が進行するためである。すなわち一般的に細孔拡散律速の場合、 E の値は低くなる。

4.2 チラノ繊維の酸化挙動との比較

図11はニカロン NL200 とチラノ T-2 の酸化曲線を示す。1573 K 及び 1773 K では、64.8 ks の時点でもチラノの酸化は続行している。一方、約 40 ks で見掛け上ニカロンの酸化が終了する。この差は熱分解が起こるか否かによって (図12)。ところでチラノの酸化速度はニカロンのそれより大きい。表 1 に示すように、両繊維の相違点の一つは繊維径である。すなわち NL200 及び T-2 の繊維径はそれぞれ 15 及び 8.5 μm である。下記に検討するように、繊維径が細いことは酸化速度を大きくする要因である。

酸化皮膜の厚さ X で表した放物線則は (5) 式となる。

$$X^2 = k' \cdot t \quad (5)$$

k' は繊維径 r に依存しないが、 k は r に依存する。以下に

Fig. 12. X-ray diffraction patterns of original fibers and of fibers oxidized at 1773 K for 64.8 ks. Nicalon NL200 A: original, B: oxidized; Tyranno T-2 C: original, D: oxidized.

k と r の関係を求める。

X が十分に小さい場合、酸化増量は次式で表される。

$$\Delta W = 2 \pi r l X (\rho_{\text{SiO}_2} - \rho_{\text{fiber}}) \quad (6)$$

ここに、 l は繊維の長さであり、 ρ_{SiO_2} 及び ρ_{fiber} は酸化皮膜及び繊維の密度である。初期繊維の質量は(7)式で与えられる。

$$W_0 = \pi r^2 l \rho_{\text{fiber}} \quad (7)$$

(6) 及び (7) 式を (4) 式に代入して (5) 式と比較して、次式を得る。

$$k = \{4k'(\rho_{\text{SiO}_2} - \rho_{\text{fiber}})^2 / \rho_{\text{fiber}}^2\} / r^2 \quad (8)$$

(4) 式を適用して求めた速度定数 k は r^2 に逆比例する。ところで NL200 の $\rho = 2.55 \text{ Mg/m}^3$ は T-2 の $\rho = 2.38 \text{ Mg/m}^3$ とほぼ等しい。また両繊維の初期質量 $W_0 = 1 \text{ g}$ と同じである。これより (8) 式によって両繊維の k 値を比較できる。すなわち NL200 ($15 \mu\text{m}$) より細い T-2 ($8.5 \mu\text{m}$) の k が大きくなり、ひいては酸化速度も速くなる。これは実験結果 (図 1, 図 2) と一致する。(8) 式の関係を用いて、NL200 と同じ繊維径に相当する T-2 の k 値を求めて図 10 に併示した。1473 K 以下では、T-2 の k は NL200 の k とほぼ等しい。1573 K 以上の高温域では、T-2 の k は NL200 の k より小さくなる。これは T-2 が 1.8% Ti を含有するためである。チラノの酸化皮膜中には SiO_2 (クリストバライト) とともに TiO_2 (ルチル) が存在する¹³⁾。 TiO_2 の存在が酸化皮膜の緻密化に寄与していると推定される。したがって酸化皮膜を通しての気体の細孔拡散が困難となり、 k の値が小さくなる。

1773 K で 64.8 ks 酸化したニカロン NL200 とチラノ T-2 の X 線回折パターンを図 12 に示す。ニカロンでは β -SiC の回折パターンが鮮明になり、繊維がかなり結晶化している。一方、酸化後のチラノにおける β -SiC の回折パターンは原料繊維のそれとあまり変わらない。これはニカロンでは酸化中に熱分解も進行するが、チラノ繊維では熱分解がほとんど起こらない¹³⁾ことを意味する。これは図 13 に示した放物線則の適用結果からも裏づけられる。すなわちニカロンにおいて放物線則が成立するのは反応初期に限定

される。一方、チラノにおけるプロットは長時間にわたって放物線則を満足する。熱分解の進行が無視できる 1373 K では、両繊維とも放物線則がよく成立する。なお図 12 においてチラノの X 線回折パターンに存在する鋭いピークはクリストバライトである。ニカロンと比較して、チラノの酸化皮膜の成長及び結晶化がよく進行している。上述のごとく、チラノの繊維径が細く酸化速度が大きいためである。ところで Ar 雰囲気下、1773 K で NL200 を加熱すると、熱分解が激しく起こる。6.6 ks の熱分解によっても、 $100 \cdot \Delta W / W_0 \div 23$ の質量減少が生じた⁶⁾。これに対して O_2 雰囲気下で加熱した場合、質量減少に転じて以後の約 40 ks の間に $100 \cdot \Delta W / W_0 \div 1$ の質量減少が生じているにすぎない (図 1)。したがってニカロン表面に形成された酸化皮膜は熱分解を抑制していると言っても差支えない。Ar 雰囲気下でニカロン NL200 より熱分解速度が大きいにもかかわらず、 O_2 雰囲気下においてチラノ T-2⁷⁾ の熱分解がほぼ完全に抑制されたことは興味ある結果である。これは上述のごとく T-2 の酸化皮膜が十分に成長し、かつ TiO_2 を含む皮膜が緻密であるためと考えられる。

5. 結 言

873~1773 K の温度域で、結晶性が異なる 2 種類のニカロン繊維 NL400 及び NL200 の酸化速度を測定し、反応機構について検討した。またチラノ繊維の酸化挙動との比較検討も行った。得られた結果は次のとおりである。

(1) NL400 の酸化速度は 973 K と 1173 K の間で減少した。また 1673 K 及び 1773 K で長時間の酸化を行うと、酸化による質量増加から熱分解による質量減少に転じた。NL200 の酸化速度は高温であるほど単調に大きくなった。

(2) 低温及び短時間の酸化では非晶質の SiO_2 皮膜が生成した。高温及び長時間の酸化では皮膜はクリストバライトへ結晶化した。

(3) 1373 K 以上で、繊維中心部の未酸化部分の熱分解がわずかに起こる。

(4) 酸化皮膜は繊維の熱分解を抑制する。ニカロンと比較して、Ti を含むチラノの酸化皮膜の熱分解抑制効果大きい。

(5) 酸化速度は放物線則に従う。酸化皮膜の性状が変化するために、速度定数 k の温度依存性は複雑である。とくに非晶質の SiO_2 皮膜が結晶化する温度域では、 k の値が急増した。

(6) ニカロンと比較して、繊維径の細いチラノが酸化されやすい。1473 K 以下では、繊維径の差を補正したチラノの k 値はニカロンのそれと同程度である。1573 K 以上の高温域では、チラノの k はニカロンの k より小さくなる。

(7) ニカロンの酸化速度は酸化皮膜の細孔内のガス拡散によって支配されていると推定される。

文 献

- 1) 今井義一, 田中義和, 市川 宏, 石川敏功, 鉄と鋼, 75,

Fig. 13. Application of parabolic rate law to rate data for Nicalon NL200 and Tyranno T-2 oxidized at 1373 K and 1773 K.

- 1555-62 (1990).
- 2) 和久芳春, 山本忠司, 鈴木道之, 中川成人, 西 正, 鉄と鋼, 75, 1563-70 (1990).
- 3) K. M. Prewo, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68, 395-400 (1989).
- 4) L. M. Sheppard, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 69, 666-73 (1990).
- 5) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人, 日本金属学会誌, 54, 802-08 (1990).
- 6) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人, セラミックス論文誌, 98, 1324-29 (1990).
- 7) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 筧 芳治, 岡村清人, 日本金属学会誌, 55, 294-303 (1991).
- 8) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 筧 芳治, 岡村清人, セラミックス論文誌, 99, 401-06 (1991).
- 9) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 157-62 (1992).
- 10) 下尾聰夫, 陳 和民, 岡村清人, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 48-53 (1992).
- 11) 下尾聰夫, 筧 芳治, 陳 和民, 岡村清人, 粉体および粉末冶金, 39, (1992) 掲載決定.
- 12) L. Filipuzzi and R. Naslain, Proceedings of 7th CIMTEC, Satellite Symposium 2 (S2. 1-L03), Montecatini, Terme-Italy, June (1990) pp. 24-30.
- 13) 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).
- 14) A. H. Heuer, L. U. Ogbuji and T. E. Mitchell, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 354-55 (1980).
- 15) D. M. Mieskowski, T. E. Mitchell and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C17-18 (1984).
- 16) J. A. Costello and R. E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 674-81 (1986).
- 17) H. Du, R. E. Tressler and K. E. Spear, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 3210-15 (1989).
- 18) Y. Maniette and A. Oberlin, *J. Mater. Sci.*, 24 3361-70 (1989).
- 19) E. Bouillon, F. Langlai, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege and P. V. Huong, *J. Mater. Sci.*, 26, 1333-45 (1991).
- 20) G. Ervin, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, 347-52 (1958).
- 21) P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth and I. B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 613-16 (1959).
- 22) 佐多敏之, 藤井清澄, 窯協, 90, 110-17 (1982).
- 23) K. L. Luthra, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1095-103 (1991).
- 24) 中戸川 武, 工化, 57, 348-50 (1954).
- 25) G. Ervin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, 347-52 (1958).
- 26) R. F. Adamsky, *J. Phys. Chem.*, 42, 305-07 (1959).
- 27) E. W. Scow, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 14-20 (1963).