酸化皮膜による Si-C-O 系繊維の熱分解の抑制

下尾聡夫・陳 和民*・柿本健一*・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

Suppression of Pyrolysis of Si-C-O Fiber with Oxide Film

Toshio SHIMOO, Hemin CHEN*, Ken-ichi KAKIMOTO* 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 June, 15, 1992; Accepted November 20, 1992]

The pyrolysis of Si-C-O fiber (Nicalon) coated with an oxide film has been investigated. Nicalon fiber was heated in an O₂ stream, and was subsequently heated in an Ar stream at temperatures from 1573 to 1773 K. The mass change of the fiber was determined with a thermobalance. The reaction products were examined by X-ray diffraction, SEM and TEM observations. During formation of the oxide film, the amorphous fiber core grew to the microcrystalline β -SiC. The mass of Nicalon coated with the oxide film did not change, when heated in an Ar stream, indicating the suppression of the pyrolysis of the fiber core. Because of the suppression, the high temperature strength of the core was appreciably retained. The oxide film was smooth, and crystallized from amorphous silica to cristobalite only partially during the heat treatment in Ar. Hence, it is considered that the SiO₂ layer retards the pyrolysis of the fiber core by restricting the outward transport of the gaseous products, SiO and CO.

Key-words: Nicalon, Oxide film, Suppression of pyrolysis, Thermogravimetry, Tensile strength

1. 緒 言

セラミックス基複合材料の強化繊維として、炭化ケイ素繊維の利用が試みられている。現在、我が国で製造されている炭化ケイ素繊維には、非晶質の Si-C-O 系（日本カーボン製、商品名：ニカロン）及び Si-Ti-C-O 系（宇部興産製、商品名：チラノ）の両繊維がある。これらの繊維を高温に加熱すると、SiO と CO の発生を伴う熱分解が起こり、非晶質状態から熱力学的に安定な β -SiC 及び TiC へと結晶化する^{1)~5)}。また、この β -SiC 結晶の粒成長によって、繊維の強度が著しく低下する^{5)~7)}。したがって繊維の高温強度を確保するためには、熱分解を抑制することが必要である。

熱分解の抑制策の一つとして、CVD 法によって結晶質の SiC 層をニカロンにコーティングすることが提案されている^{8)~10)}。著者らは CVD-SiC コーティングしたニカロンの熱分解速度を測定し、CVD-SiC コーティングによって熱分解が抑制できること及びその抑制機構を明らかにした¹⁰⁾。一方、著者らはチラノ繊維に酸化皮膜を形成することによっても熱分解が抑制されることを示した¹¹⁾。こ

の抑制策は特殊な原料ガス及び装置を必要とする CVD 法と比較して簡単かつ容易である。

本研究では、熱分解速度が大きく異なる 2 種類のニカロン繊維を用いて、酸化皮膜の熱分解抑制効果について検討した。すなわち酸素雰囲気中で繊維に酸化皮膜を形成させた後、Ar 雰囲気中に保持して芯部のニカロンの熱分解挙動を調べた。

2. 実験方法

本実験に供した Si-C-O 系繊維は日本カーボン製のニカロン NL400 及び NL200 で、それぞれの組成は SiC_{1.21}O_{0.40} 及び SiC_{1.20}O_{0.41} と類似している。また平均繊維径はともに 15 μ m である。両繊維の相違点は繊維の合成段階における焼成条件で、NL400 及び NL200 はそれぞれ 1273 K 及び 1573 K で焼成されている¹²⁾。

反応速度の測定に用いた熱天秤は床下秤量型のアナログ式自動記録天秤（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（シリコニット炉）から構成されている。

約 3 cm の長さに切断した繊維 1 g を装入したマグネシアるつぼ（内径：20 mm、深さ：35 mm）を天秤に接続して、シリコニット炉均熱部に吊す。以後、系の質量変化を連続測定した。測定は 1573~1773 K の範囲で 50 K 間隔で行った。O₂ を炉底から 8.3×10^{-6} m³/s の流量で流通させて、 $100 \cdot \Delta W / W_0 = 1.4$ の質量増加量が生じるまで酸化させて、繊維表面にはほぼ一定厚さの酸化皮膜を形成させた。ここで W_0 及び ΔW はそれぞれ繊維の初期質量及び質量変化量である。その後、流通ガスを同流量の Ar に切り替えて長時間保持した。全体の加熱時間は 64.8 ks である。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。反応前後の繊維の表面形態を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。また繊維を粉末にして、X 線回折に供した。更に、一部の反応後の繊維を 303 K の HF-NH₄F（モル比で HF/NH₄F=5）中に 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。この処理を行った繊維を透過型電子顕微鏡（TEM；JEM 2000FX）観察に供した。また酸化皮膜除去後の繊維の強度を引張り試験機（Tensilon, UTM-II-20）によって測定した。す

なわち100 g ロードセルを用いて、2 mm/min のクロスヘッド速度で測定した。

3. 結 果

3.1 熱天秤測定結果

ニカロン NL400 及び NL200 の質量変化曲線をそれぞれ図 1 及び図 2 に示す。ここで W_0 及び ΔW はそれぞれ繊維の初期質量及び質量変化量である。なお図が煩雑になるので、1573, 1673 及び 1773 K の結果のみを示した。NL400 の酸化反応は (1) 式で表され、質量増加をもたらすことが分かる。NL200 においても類似の反応式が得られる。

本実験では、 $100 \cdot \Delta W / W_0 = 1.3 \sim 1.4$ の質量増加が生じるまで酸化させて、ニカロン表面にはほぼ一定の厚さの酸化皮膜を形成させた。すなわち図中の初期の質量増加は O_2 雰囲気中でのニカロンの酸化に基づいており、更に高温であ

Fig. 1. Mass change of Nicalon NL400 heated at 1573, 1673 and 1773 K. Atmosphere was changed from O_2 to Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W / W_0 \approx 1.4$.

Fig. 2. Mass change of Nicalon NL200 heated at 1573, 1673 and 1773 K. Atmosphere was changed from O_2 to Ar after oxidation of $100 \cdot \Delta W / W_0 \approx 1.4$.

るほど、酸化速度は速くなっている。また O_2 を Ar に切り替えた時点で、 $100 \cdot \Delta W / W_0 \approx 0.2$ のわずかな質量減少が生じている。これは酸化皮膜の形成が不十分な繊維が残っていて、これが部分的に熱分解したためと推定される。この推定は測定終了後の繊維の一部が SiC に特有な白緑色を呈していたことから裏づけられる。ニカロンの熱分解は非晶質繊維が SiC へ結晶化する反応であり、その際に SiO と CO を発生して質量減少をもたらす^{1),2)}。ちなみに NL400 の熱分解反応は (2) 式で示される。

なお、ニカロンが 100% 熱分解した場合の質量減少率は $100 \cdot \Delta W / W_0 \approx 22 \sim 26$ で^{1),2)}、この値との比較から、 O_2 から Ar に切り替えた時点での熱分解の進行はごくわずかであると推定できる。

1673 及び 1773 K では、一定時間経過後には質量変化が増加に転じている。これは主に、一部の繊維の熱分解によって生成した SiC が雰囲気中に残留している O_2 によって再酸化されたためと考えられる。

その後、Ar 雰囲気中に長時間保持しても質量変化がほとんど認められない。一方、1573 K においては、NL400 では再酸化による質量増加が認められず、また NL200 でも、この質量増加は不明瞭である。これは温度が低くて、(3) 式の酸化反応が進行し難いことも一因していると考えられるが、その詳細は明らかでない。

3.2 X 線回折結果

NL400 及び NL200 の X 線回折結果をそれぞれ図 3 及び図 4 に示す。NL400 では、原料繊維はその回折パターンが著しくブロードであり、非晶質に近い状態にある (図 3, A)。一方 NL200 では、繊維作製時の焼成温度が高いことを反映して、原料繊維において既に $2\theta \approx 60^\circ$ 及び 72° のピークが分離している (図 4, A)。1573~1773 K の各温度で処理した繊維では、高温ほど β -SiC の回折パターンはシャープになり、微結晶状態を呈している (B, C, D)。特に $2\theta \approx 60^\circ$ と 72° のピークがはっきりと分離しているのが

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Nicalon NL400 heated in Ar stream at 1573, 1673 and 1773 K after oxidation of $100 \cdot \Delta W / W_0 \approx 1.4$ at the same temperature. A : original, B : 1573 K, C : 1673 K, D : 1773 K.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Nicalon NL200 heated in Ar stream at 1573, 1673 and 1773 K after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0 \approx 1.4$ at the same temperature.

A : original, B : 1573 K, C : 1673 K, D : 1773 K.

注目される。また $2\theta=22^\circ$ にブロードなピークと鋭いピークとが共存している。前者及び後者のピークはそれぞれ非晶質シリカ及びクリストバライトに基づくものである。NL200では、クリストバライトの $2\theta=22^\circ$ におけるピークが大きく現れるとともに、これ以外にも多数のピークが認められ、酸化皮膜の結晶化が進んでいることが分かる。

3.3 走査型電子顕微鏡観察

1773 K で熱処理した繊維の表面の SEM 写真を図 5 に示す。ここに、NL400は O_2 中で 13 ks の酸化後、Ar 中で 51.8 ks の加熱処理を行った (A, B)。また、NL200は O_2 中で 9 ks の酸化処理後、Ar 中で 55.8 ks の加熱処理を行った (D, E)。更に、参考として原料繊維をそのまま Ar 雰囲気中に 64.8 ks 加熱した場合 (C, F) についても示した。なお、写真 B 及び E はエッチング処理を施した繊維である。エッチング処理によって酸化皮膜がほぼ除去されることは確認されている¹¹⁾。X 線回折結果によると、酸化皮膜はクリストバライトへ結晶化しているにもかかわらず、その表面にクラック等の欠陥が存在していないで、繊維に密着している。この理由として考えられるのは後述するように酸化皮膜が非常に薄いことである。ところで芯部のニカロン繊維の表面及び断面は滑らかであり、 β -SiC の結晶

Fig. 5. SEM photographs of Nicalon NL400 (A, B, C) and NL200 (D, E, F) heated in Ar stream at 1773 K. A, D : oxidized fiber, B, E : oxidized fiber after oxide film was eluted with $HF + NH_4F$ solution, C, F : nonoxidized fiber.

粒は微細である。一方、C, F では、 β -SiC の結晶粒が著しく成長・粗大化していることが分かる。

3.4 透過型電子顕微鏡観察

1773 K で熱処理した NL400 及び NL200 の TEM 写真をそれぞれ図 6 及び図 7 に示す。両繊維とも、(111)からの回折リング像は原料繊維におけるハローパターン²⁾よりシャープである。これに対応して暗視野像に β -SiC の微細粒が認められ、X 線回折結果と同様に芯部のニカロンは非晶質から微結晶の状態へと変化していることが分かる。

3.5 引張り強度の測定結果

表面の酸化皮膜を除去したニカロン NL400 及び NL200 の引張り強度と熱処理温度との関係を図 8 に示す。処理温

Fig. 6. TEM photographs and electron diffraction pattern of Nicalon NL400 heated in Ar stream after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0 \approx 1.4$ at 1773 K. Oxide film was eluted with $HF + NH_4F$ solution. A : bright field image, B : 111 dark field image.

Fig. 7. TEM photographs and electron diffraction pattern of Nicalon NL200 heated in Ar stream after oxidation of $100 \cdot \Delta W/W_0 \approx 1.4$ at 1773 K. Oxide film was eluted with $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$ solution. A : bright field image, B : 111 dark field image.

度が高くなるにつれて強度が低下している。しかし1773 Kの高温でも、NL400及びNL200はそれぞれ1.07及び1.25 GPaの強度を保持している。なお原料繊維をそのまま Ar 雰囲気中で加熱した場合には、強度は著しく低下し、1623 K で両繊維の強度はほぼ 0 GPa となる。

4. 考 察

これまで著者らはニカロン繊維を Ar 及び O_2 雰囲気下で加熱して、熱分解及び酸化について速度論的な検討を行ってきた。これらの結果と本実験結果とを比較して、酸化皮膜の熱分解抑制効果について検討した。

本実験で得られた質量変化曲線と Ar 気流中での熱分解曲線²⁾及び O_2 気流中での酸化曲線¹³⁾を比較したのが図 9 及び図 10 である。それぞれ1773 K で加熱処理した NL400 及び NL200 における結果である。また、測定終了後の繊維の X 線回折結果を図 11 及び図 12 に示す。

酸化皮膜を形成していない繊維では、Ar 雰囲気中において質量減少が活発に起こる。また X 線回折結果によると、 $\beta\text{-SiC}$ のシャープなピークが認められ (E)、ニカロン

が完全に熱分解・結晶化していることが分かる。分解後の繊維は簡単に崩壊・粉化して、強度は 0 GPa であった。これに対して酸化皮膜を形成した後、Ar 雰囲気中で加熱した繊維では、質量減少がほとんど生じておらず、 $\beta\text{-SiC}$ の回折パターンはブロードで、繊維は微結晶状態にある (D) ことが分かる。これは TEM 観察の結果とも一致する。 $100 \cdot \Delta W/W_0 = 1.4$ の酸化時において既に微結晶状態 (B) にあることから、原料繊維の非晶質状態 (A) から微結晶状態へ変化したのは酸化皮膜の連続層が形成されていない酸化初期であると考えられる。その後、微結晶状態になった繊維を Ar 雰囲気中で引き続き加熱しても、 $\beta\text{-SiC}$ の回折パターンは変化していない (D) ことから、酸化皮膜の連続層で被覆されることにより、内部の繊維の熱分解が抑制されていることが分かる。なお酸化皮膜形成時におけるわずかな結晶化によって、繊維の強度は低下している (図 8)。高温であるほど結晶化が進むので、強度低下が大きい。しかし本実験温度域での繊維はかなりの強度を保持していた。以上のことは NL400 と NL200 の両繊維に共通して認められる。

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 8. Relation between tensile strength of Nicalon and heat treatment temperature. Oxide film was eluted with $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$ solution.

Fig. 9. Mass change of Nicalon NL 400 heated at 1773 K in Ar or O_2 stream.

Fig. 10. Mass change of Nicalon NL 200 heated at 1773 K in Ar or O_2 stream.

Fig. 11. X-ray diffraction patterns of Nicalon NL400 heated at 1773 K.

A : original, B : O₂, 13 ks ($100 \cdot \Delta W / W_0 \approx 1.4$), C : O₂, 72 ks, D : O₂, 13 ks → Ar, 51.8 ks, E : Ar, 72 ks.

Fig. 12. X-ray diffraction patterns of Nicalon NL200 heated at 1773 K.

A : original, B : O₂, 9 ks ($100 \cdot \Delta W / W_0 \approx 1.4$), C : O₂, 72 ks, D : O₂, 9 ks → Ar, 55.8 ks, E : Ar, 72 ks.

図9においてO₂雰囲気中でNL400を長時間加熱すると、質量変化が増加から減少に転じている。一方、NL200では、質量増加が非常に緩慢となっている（図10）。これは酸化と同時に熱分解が進行しているためである¹³⁾。この状態では、X線回折によると、酸化皮膜はクリストバライトへ結晶化している（図11-、図12-C）。また長時間酸化によって酸化皮膜が厚くなっている。皮膜の結晶化と成長の相乗効果によって、酸化皮膜にクラック等の表面欠陥を生成し、この欠陥を通して繊維の分解ガスSiO、COが脱出して、熱分解が進行したと考えられる。SiCの酸化¹⁴⁾においても、ニカロンの酸化と同様なことが指摘されている。すなわち酸化初期に形成された非晶質皮膜は高温に長時間保持されている間に結晶化する。酸化皮膜の成長による割れ発生¹⁵⁾及び結晶化¹⁶⁾はSiCの酸化を促進すると報告されている。またSiO₂の結晶化が酸化皮膜のガス透過性を向上させる¹⁷⁾との報告もある。

酸化皮膜で被覆した繊維をAr雰囲気中で加熱すると酸化皮膜がクリストバライトに結晶化する。とくにNL200において、O₂雰囲気中に引き続き加熱するよりも、雰囲気をArに切り替えた場合において、結晶化が一層進むことは興味ある結果である。いずれにせよ、Ar気流中での

酸化皮膜の結晶化によって酸化皮膜のガス透過性が大きくなるため、本実験時間以上に加熱すると、繊維が熱分解する可能性がある。

KimとMoorheadは酸化されたニカロンの強度について検討している¹⁸⁾。この場合の強度低下の原因として、 β -SiCの結晶粒の成長及びSiO₂と繊維中遊離炭素との反応の両者を挙げている。また酸化皮膜の厚さが不適切であると繊維の強度低下をもたらすと推定している。すなわち薄い酸化皮膜では、繊維の保護及び表面欠陥の解消が不十分となり、酸化皮膜が厚すぎると、新たな欠陥が生じる。このように、その結晶構造とともに酸化皮膜の厚さは繊維の熱分解抑制及び強度に対する重要な因子である。そこで次にニカロンに形成された酸化皮膜の厚さを評価する。(1)式の酸化反応の化学量論より、次の式が得られる。

$$X = \Delta W / \{ W_0 \cdot (M_{\text{SiO}_2} - M_{\text{SiC}}) / M_{\text{SiC}} \} \quad (4)$$

ここで、X：繊維の酸化率

ΔW ：熱天秤で測定した質量増加量

W_0 ：繊維の初期質量

M_{SiO_2} ：SiO₂の分子量

M_{SiC} ：ニカロンの分子量

酸化皮膜の厚さ d とXとの間に(5)式が成立する。

$$d = r_0 \cdot \{ 1 - (1 - X)^{1/2} \} \quad (5)$$

上式において、 r_0 は初期の繊維径である。

(4),(5)式より、酸化皮膜形成時に生じた $100 \cdot \Delta W / W_0 = 1.3 \sim 1.4$ の質量増加量に相当する皮膜の厚さはNL400及びNL200に対して $d = 4.4 \times 10^{-1} \sim 4.7 \times 10^{-1} \mu\text{m}$ と見積もられる。このような薄い非晶質シリカ層がニカロン表面に密着して覆っていることになる。

以上の検討より、酸化皮膜によって炭化ケイ素系繊維の熱分解を抑制するためには薄くて表面欠陥がない非晶質シリカの連続層が繊維と良く密着していることが必要であることが明らかである。しかし酸化性及び不活性のいずれの雰囲気下でも、非晶質シリカの密着層は長時間の加熱により、クリストバライトへ結晶化するため、最終的には芯部の繊維の熱分解を抑制できなくなるものと推定される。しかしながら複合材料として緻密に焼結したセラミックスの内部にニカロン繊維を複合化する場合には、焼結が完了するまでの間、熱分解が抑制できれば十分である。本実験結果から明らかなように、適切な酸化皮膜の形成によって、この間の熱分解の抑制が可能であり、したがってニカロンをセラミックス強化繊維として十分に使用できる。

5. 結 言

ニカロンの熱分解に対する酸化皮膜の抑制効果について調べた。1573～1773 Kの温度域において、O₂気流中でニカロン表面に酸化皮膜を形成後、雰囲気をArに切り替えた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 酸化皮膜で被覆された繊維は64.8 ksまでAr雰囲気中で質量減少を示さなかった。

(2) 芯部の繊維は微結晶状態であり、これは酸化皮膜形成時に、わずかに熱分解したためである。Ar雰囲気中

に保持している間では熱分解が進行しない。

(3) Ar 雰囲気中で加熱している間に、酸化皮膜は非晶質シリカからクリストバライトへ結晶化した。

(4) 酸化皮膜形成によって繊維の熱分解が抑制できて、かなりの高温強度が確保できた。

文 献

- 1) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人, 日本金属学会誌, **54**, 802-08 (1990).
- 2) 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).
- 3) 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).
- 4) 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).
- 5) Y. Sasaki, Y. Nishina, M. Sato and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **22**, 443-48 (1987).
- 6) T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2589-94 (1988).
- 7) D. J. Pysher, K. C. Goretti, R. S. Hodder, Jr. and R. E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 284-88 (1989).
- 8) 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).
- 9) 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).
- 10) 稲垣秀哉, 下尾聰夫, 岡村清人, 本城国明, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1103-08 (1992).
- 11) 下尾聰夫, 柿本健一, 岡村清人, 日本金属学会誌, **56**, 785-93 (1992).
- 12) 日本カーボン(株), 私信.
- 13) 下尾聰夫, 陳 和民, 岡村清人, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 929-35 (1992).
- 14) K. L. Luthra, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1095-103, (1991).
- 15) G. Ervin Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 347-52 (1958).
- 16) P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth and I. B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 613-16 (1959).
- 17) 佐多敏之, 藤井清澄, 窯協, **90**, 110-17 (1982).
- 18) H-E. Kim and A. J. Moorhead, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 666-69 (1991).