Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスファイバーの引張強度に及ぼす熱処理の影響

大塚 正・濱野健也・藏野雅敏*・園部和生**

神奈川大学工学部応用化学科, 221 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

*イソライト工業(株)技術研究所, 442 愛知県豊川市穂ノ原 3-2

**イソライト工業(株)セラミックファイバー事業部, 441-02 愛知県宝飯郡音羽町大字萩字向山 7

Effect of Heat Treatment on the Tensile Strength of Al₂O₃-SiO₂ Glass Fibers

Tadashi OOTSUKA, Kenya HAMANO, Masatoshi KURANO* and Kazuo SONOBE**

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University,
3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221

*Technical Laboratory, Isolite Insulating Products Co., Ltd., 3-2, Honohara, Toyokawa-shi, Aichi 442

**Ceramic Fiber Division, Isolite Insulating Products Co., Ltd., 7, Hagi, Otowa-cho, Hoi-gun, Aichi 441-02

Effect of heat treatment on the tensile strength of Al₂O₃-SiO₂, Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ and Al₂O₃-SiO₂-Cr₂O₃ glass fibers was investigated. Like general glass fibers, the strength of these glass fibers decreased as the fiber diameters increased. There was little difference in tensile strength among three kinds of these fibers that had the same diameter but different in chemical composition, regardless whether they were heat-treated from 800 to 1100°C or not. By the heat treatment up to 900°C, these fibers consisted of only amorphous phase, irrespective of their chemical composition. By the heat treatment at 1000 and 1100°C, all these fibers partly crystallized. However, they still contained at least 35 mass% of amorphous phase. Because the tensile strength of these fibers was independent of their heat treatment, their tensile strength can be governed mainly by the properties of amorphous phase in these fibers.

[Received January 16, 1996; Accepted November 12, 1996]

Key-words: Ceramic fiber, Glass fiber, Tensile strength, Rapidly quenched glass, Crystallization, Al₂O₃-SiO₂, Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂, Al₂O₃-SiO₂-Cr₂O₃

1. 緒 言

Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスファイバーは、Al₂O₃/SiO₂ 重量比が1付近のガラス化しにくい組成範囲の熔融物を急冷することで作る耐熱性のガラスファイバーである。このファイバーは主として高温用の断熱材として広く使用されているが、最近では金属の補強を目的とした用途にも使用されている^{1),2)}。

金属をファイバーによって補強する場合に、ファイバーは高温に加熱され、加熱された後も強度を保つことが不可欠な条件となる。このようにファイバーを補強の目的に使用する場合には、ファイバー自身の強度を知る必要がある。しかし、Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスファイバーは平均直径が1~3 μm で大部分が直径10 μm 以下の短繊維であり、測定が困難なため強度を測定した例はない。本研究は Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスファイバーの組成、ファイバーの直径あるいは熱処理温度が引張強度にどのような影響を及ぼすかについて明らかにする目的で行った。

2. 実験方法

本研究で使用した試料は、表1に示す市販の Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスファイバー（セラミックファイバー）のうち、ファイバー化したままで熱処理していないバルクファイバーと呼ばれるものであり、Al₂O₃-SiO₂（以下ASと略称、その他同じ）系の1260°C標準グレード品、相当量のZrO₂を配合した Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ (ASZ) 系の1400°Cグレード品、及び少量のCr₂O₃を配合した Al₂O₃-SiO₂-Cr₂O₃ (ASC) 系の1500°Cグレード品である。

3種類のガラスファイバーを5 K/minで、800, 900, 1000, 1100°Cまで昇温し、各温度で4h加熱し、強度測定用の試料とした。ファイバーの引張強度測定装置は岩永ら^{3)~6)}の方法を参考にしたものであり、その概要を図1に示す。強度測定の手順は以下のとおりである。まず引張強度測定用の試料ファイ

バーの両端をカーボンファイバーに接着し、カーボンファイバーの一端を電子天秤の上に置いた重りに、もう一方をミニピュレーターに接続する。電子天秤の荷重を記録しながら、ミニピュレーターでカーボンファイバーの上端を試料ファイバー

Table 1. Some Properties of Glass Fibers

Temperature Grade (°C)	1260	1400	1500
Symbol	A S	A S Z	A S C
True Density (kg/m ³)	2560	2740	2660
Composition (mass%)			
SiO ₂	53.1	50.1	57.9
Al ₂ O ₃	46.5	35.0	40.0
ZrO ₂	—	14.7	—
Cr ₂ O ₃	—	—	1.9

Fig 1. Apparatus for tensile strength measurement.

が破断するまで徐々に引き上げる。電子天秤の荷重が減少し始めたときの荷重と、試料ファイバーが破断したときの荷重の差をファイバーを破断するのに要した荷重とする。破断したファイバーを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、その断面積を求める。先に求めた荷重と、この断面積から引張強度を算出する。

ここで使用したカーボンファイバーは、東邦レーヨン製ベスト・フィラメント HTA-12K から取りだした直径約 7 μm のものであり、マニピュレーターはニコン製の Joystick Hydraulic Micromanipulator MO-388 である。

引張強度測定のために加熱した試料ファイバーを平均 10 μm 程度の大きさに粉碎して、粉末 X 線回折測定 (XRD) により構成相の同定を行った。使用した X 線回折装置は理学電機製 RAD-rA であり、測定条件は以下のとおりとした。

X 線源: Cu K α (グラファイト製モノクロメーターで単色化)、管電圧: 40 kV、管電流: 100 mA、走査速度: 2 $^{\circ}/\text{min}$ (2θ)、走査角度: 10 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$ (2θ)、時定数: 1 s、スリット系: 1 $^{\circ}$ /DS-1 $^{\circ}$ /SS-0.15 mm/RS-0.45 mm/RS_M。

更に、1100 $^{\circ}\text{C}$ で認められる結晶相のムライト、t-ZrO₂、スピネル相については見掛けの結晶子の大きさを XRD によって測定した。AS と ASZ に析出したムライトについては 10 mass% 加えた Si の 311 ピークを内部標準とし、ムライトの 041, 331, 002 ピークの半価幅を測定し、装置によるピークの広がりを補正し、Scherrer の式⁷⁾を用いて見掛けの結晶子の大きさを計算した。ASZ ではムライトの 041, 331, 002 のピークが、同時に析出する t-ZrO₂ のピークと一部重複したので、ムライトの 130, 201, 121 と Si の 220 のピークを使用した。ASZ に析出した t-ZrO₂ については、t-ZrO₂ の 111 ピークと Si の 220 ピークを使用して、同様に見掛けの結晶子の大きさを測定した。ASZ と ASC にはスピネル相が析出したが、ASZ に析出したスピネル相のピークは弱かったため、ASC に析出したスピネル相についてのみ見掛けの結晶子の大きさを測定した。用いたスピネル相のピークは 400, 440 と Si の 311 ピークである。X 線回折の測定条件は、走査速度: 1/4 $^{\circ}/\text{min}$ 、時定数: 5 s、その他は同定の場合と同じ条件で行った。

3. 実験結果

3.1 加熱による結晶相の変化

X 線回折測定の結果を図 2 に示す。この結果から、各温度で 4h 加熱した場合、いずれのファイバーも 900 $^{\circ}\text{C}$ までは非晶質であるが、1000 $^{\circ}\text{C}$ では非晶質相の存在を示すハローのほか、

結晶の存在を示すピークが現れる。析出する結晶相は、AS ではムライトのみ、ASZ ではムライトに加えて、t-ZrO₂ とごくわずかのスピネル相、ASC ではスピネル相とごくわずかのムライトである。1100 $^{\circ}\text{C}$ までの加熱では、クリストバライトは

Fig 2. XRD patterns of glass fibers heated from 900 to 1100 $^{\circ}\text{C}$.

Table 2. Apparent Crystallite Size (nm) of Mullite, t-ZrO₂ and Spinel Phase Crystallized in the Fibers Heated at 1100 $^{\circ}\text{C}$ for 4h

	AS	ASZ	ASC
Mullite	22 nm	36 nm	—
t-ZrO ₂	—	15 nm	—
Spinel phase	—	—	5 nm

Fig 3. Tensile strength of AS, ASZ and ASC fibers.

Fig 4. SEM photographs of fractured surfaces.

(a) AS fiber before heating, (b) AS fiber heated at 1100°C, (c) ASZ fiber heated at 1100°C, (d) ASC fiber heated at 1100°C.

析出しない。析出した結晶、特にスピネル相のX線回折ピークはブロードであり、微細な結晶であることを示している。

1100°C加熱後に認められる結晶相の見掛けの結晶子の大きさは、測定に使用する面による差がほとんどないので、平均値を表2に示す。見掛けの結晶子の大きさは、ASZに析出するムライトの36 nmが最大で、他の結晶、特にスピネル相では5 nmと極めて小さいことが分かる。

3.2 ファイバーの引張強度

ファイバー3種類の引張強度測定結果を図3に示す。引張強度は、直径が同じであればファイバーの種類によらずほぼ一定で、ばらつきは非常に小さく、いずれのファイバーでも直径が太くなると引張強度は低くなった。また熱処理しても、1100°Cまでの加熱ではファイバーの直径と強度の関係はほとんど変化しなかった。

3.3 ファイバーの破断面

引張強度を測定したファイバーの破断面のSEM写真を図4に示す。図4(a)は未加熱処理ASの破断面で、ガラスの破断面に特徴的な破壊開始点付近の平坦な部分と、破壊が進行する方向の比較的凹凸が多くなる部分とが見られる。1100°C加熱後のASとASZ、ASCの破断面をそれぞれ図4(b)と(c)、(d)に示す。いずれの破断面も、破壊開始点付近の平坦な部分と、破壊が進行する方向の比較的凹凸が多い部分とからなり、結晶が析出しているにもかかわらず未加熱の場合とほとんど変わらないことが分かる。

4. 考 察

4.1 ファイバーの引張強度

図3から分かるように、ファイバーの引張強度は、組成による差がほとんどなかった。また他のガラスファイバーと同じように、ファイバー径が太くなると強度が急激に低下し^{8),9)}、一定値に近付くことが分かった。ファイバーの引張強度は直径が2, 5, 10 μm 付近でそれぞれ2400, 610, 240 MPaとなった。ファイバーの直径と強度の関係は、熱処理温度を変えてもほとんど変わらなかった。特に、すべて非晶質である900°C以下のファイバー直径と強度の関係と、一部結晶化している1000,

1100°Cでのファイバー直径と強度の関係がほとんど変わらない点が注目される。加熱したファイバーは結晶化し、収縮することをすでに報告している。加熱によりファイバーの直径が小さくなっても、ファイバーの直径と強度の関係は変化しないことから、ファイバーの引張強度は加熱によって上昇していると考えられる。

4.2 ファイバーの微構造と強度

図2に示すX線回折には、未加熱の非晶質ファイバーに特有な、 2θ が約22°のハロー図形が、いずれの組成、いずれの加熱温度でも認められ、これらのファイバーは結晶を析出した後も、相当量の非晶質相を含んでいることを示している。1000°Cで加熱した場合には、この非晶質のハロー図形のほかに、ASにはムライトの、ASZにはムライトと $t\text{-ZrO}_2$ 、スピネル相の、ASCにはスピネル相とムライトの回折ピークが認められ、他の結晶相は認められなかった。更に高い温度の1100°Cで加熱すると、これらの結晶の回折ピークがいくぶん強くなり、加熱温度が高くなるにつれて結晶相の割合が徐々に増加し、非晶質相は減少することが分かる。XRDで測定した1100°C加熱後に析出する結晶の見掛けの結晶子の大きさは、最も大きなASZに析出するムライトでも36 nmと小さい。

加熱したファイバーの非晶質相の量は、析出した結晶相の量を測定し、結晶相以外の部分をすべて非晶質であるとして求めることができる。加熱により析出する結晶相の中で、ムライトあるいは $t\text{-ZrO}_2$ の量は適当な標準試料があるので測定可能である。しかし、スピネル相については化学組成も不明であり、適当な標準試料もないことから、その量を測定するのは非常に困難である。そこで以下の仮定に基づいて、ファイバーの非晶質相の量を推定した。

① Al_2O_3 はすべて化学組成 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ のムライトとして結晶化する。1100°C付近で析出するムライトは $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ よりも Al_2O_3 を多く含んでいる可能性が高い¹⁰⁾ ので、この仮定の下ではムライトは実際よりも多く見積もられることになる。したがって、ファイバー中の非晶質量はより少なく計算されることになる。

② ZrO_2 はすべて $t\text{-ZrO}_2$ として ZrO_2 組成として析出する。

③ スピネル相はすべて化学組成 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ のスピネル相として結晶化する。OkadaとÔtsuka¹¹⁾によると、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系キセロゲルを加熱するときに析出するスピネル相は $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ に近い組成を有するとしており、ファイバー中に析出するスピネル相の組成がこれに近いとすれば、この仮定の下では、スピネル相の量は実際よりも多く見積もられる。したがって、ファイバー中の非晶質量はやはり実際よりも少なく計算されることになる。

④ Cr_2O_3 は Cr_2O_3 組成として析出する。

このようにして求めた非晶質の量は、AS, ASZ, ASCそれぞれについて35, 36, 42 mass%となる。加熱温度が高くなるにつれて、析出する結晶相は変化するが、析出する結晶量は増加すると考えられ、各温度で4hの加熱ではこの仮定①のようにすべての Al_2O_3 がムライトとして結晶化するには至っていないはずである。したがって、これらの値はそれぞれのファイバー中の非晶質相の割合の最低値と考えられ、1100°Cで加熱したファイバー中の実際の非晶質相の量はこれよりも相当に多いと考えられる。また、非晶質相の密度は結晶相の密度よりも低いと考えられるので、非晶質相の体積割合は更にこれらの値よりも高いものと考えられる。

1100°Cで加熱したファイバーに析出する結晶子は先に述べたように最大でも36 nmと極めて小さかった。以前報告した

ように結晶子の大きさと結晶自体の大きさがほぼ同じであること¹²⁾から、ファイバー中に析出した結晶も非常に小さいものと考えられる。ガラスマトリックス中に微細な結晶が少量析出した場合に、ガラスの組成変化や結晶析出によるガラス部への圧縮応力の発生などにより、ガラスの強度が上昇する^{13),14)}ことが報告されている。本実験も、類似の機構でファイバーの加熱後の引張強度が上昇し、加熱前と加熱後で直径と引張強度の関係が変化しなかったことが考えられる。

1100°Cまでの加熱ではファイバーの直径と引張強度の関係は、ファイバーの加熱の有無、すなわち結晶の有無にかかわらず変化しないことが分かった。しかし、加熱温度が更に高くなって非晶質相が減少あるいは結晶の大きさが大きくなった場合には、ファイバーの強度は組成の影響を受ける可能性がある⁹⁾と思われる。

また、組成の異なるファイバーの引張強度もほとんど変わらないことから、実験した範囲では、ファイバーを構成するAl₂O₃-SiO₂系ガラスファイバーの強度は、Al₂O₃/SiO₂比やZrO₂あるいはCr₂O₃を添加しても変わらないことが分かる。

5. まとめ

Al₂O₃-SiO₂, Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂, Al₂O₃-SiO₂-Cr₂O₃系ガラスファイバーの加熱前と、800, 900, 1000, 1100°Cで4h加熱した後の引張強度を測定した結果以下のことが分かった。

(1) Al₂O₃-SiO₂系ガラスファイバーの強度は、一般のガラスファイバーなどと同じようにファイバー径の増加とともに低下する。

(2) 組成が異なっても、ファイバーの引張強度は変わらない。したがって、実験した範囲では、Al₂O₃-SiO₂系ガラスの

強度はAl₂O₃/SiO₂比やZrO₂あるいはCr₂O₃を添加しても変わらない。

(3) 1100°Cまでの加熱では結晶が析出してもファイバーの直径と引張強度の関係は変化しない。

(本報告の一部は1994年日本セラミックス協会秋季シンポジウムで発表した)

謝 辞 ファイバーの引張強度測定方法についてご指導を頂いた、長崎大学・岩永 浩教授に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 藤根 学, 大木島 純, 自動車技術会学術講演会前刷集, 924, 101-04 (1992).
- 2) 牛尾英明, 林 直義, 軽金属, 41, 778-86 (1991).
- 3) 岩永 浩, 岩崎 武, 炭素, 153, 171-75 (1992).
- 4) 岩永 浩, 岩崎 武, 冷泉滋二, 松波 正, 固体物理, 28, 234-38 (1993).
- 5) 岩永 浩, 大山武彦, 元島栖二, 第13回高温材料基礎討論会講演要旨集 (1994) pp. 37-40.
- 6) C. Kawai and H. Iwanaga, *J. Am. Ceram. Soc.*, 投稿中.
- 7) 仁田 勇監修, “X線結晶学 (下)”, 丸善 (1961) pp. 489-90.
- 8) 清水紀夫, “ガラス繊維と光ファイバー”, 技報堂出版 (1983) pp. 28-31.
- 9) 岡部永年, セラミックス, 29, 477-81 (1994).
- 10) 大塚 正, 亀山卓司, 濱野健也, 藏野雅敏, *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 301-07 (1996).
- 11) K. Okada, N. Otsuka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 652-56 (1986).
- 12) T. Ootsuka, K. Sonobe, H. Yamanaka and M. Kurano, *Proceedings of UNITECR '93* (1993) pp. 247-55.
- 13) 田代 仁, 作花済夫, 窯協, 68, 158-63 (1960).
- 14) 作花済夫, 和田正道, 田代 仁, 窯協, 69, 55-63 (1961).