研 究

チラノ繊維の酸化機構

下尾 聡夫^{☆1}, 柿本 健一^{☆2}, 岡村 清人^{☆1}^{☆1} 大阪府立大学工学部金属工学科, 〒593 堺市学園町1-1.^{☆2} 大阪府立大学大学院, 〒593 堺市学園町1-1.

Mechanism of Oxidation of Tyranno Fiber

Toshio Shimoo^{☆1}, Ken-ichi Kakimoto^{☆2} and Kiyohito Okamura^{☆1}^{☆1} Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, 1-1 Gakuencho, Sakai 593.^{☆2} Graduate School, University of Osaka Prefecture, 1-1 Gakuencho, Sakai 593.

Received May 25, 1992

Using two types of Tyranno fibers T-1(18%O) and T-2(13%O), the mechanism of oxidation was investigated. The oxidation rate was determined by thermogravimetric analysis.

The initial rate followed the equation for reaction control. The rate constant k , of T-1 was nearly equal to that of T-2. The activation energy was 188kJ/mol. In the late stage, the oxidation rate was described by the equation for diffusion control. The rate constant k , of T-1 was larger than that of T-2. The temperature dependence of k , was complicated. When the continuous layer of silica was formed around Tyranno, the rate-determining step changed from the interfacial reaction to the gaseous diffusion through the micro-pores in the oxide film.

I 緒 言

炭化ケイ素系繊維は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。我国で製造されているのはSi-C-O系繊維（日本カーボン製，ニカロン）及び Si-Ti-C-O系繊維（宇部興産製，チラノ）である。これらの繊維を高温材料として使用する場合は問題点は熱分解と酸化が進行することである。

著者等は一連の報告において繊維の熱分解について詳細に検討して、その反応機構を明らかにしてきた^{1)~6)}。またニカロン⁷⁾及びチラノ⁸⁾の酸化について速度論的な検討を行った。いずれも、O₂雰囲気

下で繊維を 873~1773Kの各温度に64.8ksの長時間にわたって加熱して酸化速度を測定した。放物線則が適用できて、酸化速度は繊維表面に形成されたシリカ皮膜中の微細孔を通してのO₂ガスの拡散過程によって支配されていると結論した。

ところでSiCの酸化の場合⁹⁾と同様に、炭化ケイ素系繊維の酸化の律速段階は反応初期の界面反応過程から後期の拡散過程へと変化すると考えられる。また高温酸化では酸化皮膜に覆われていない反応初期に熱分解が進行すると推定される。このように、酸化初期の反応機構は興味ある研究対象である。本研究では、熱分解が起こりうる1573~1773Kの温度

域でチラノ繊維の酸化実験を短時間行つて、その結果の速度解析によって酸化機構を説明することを試みた。

II 実験方法

2種類のチラノ繊維T-1及びT-2を酸化実験に供した。両繊維の製造の際の焼成温度は1573Kであり、また繊維径は8.5 μ mである。T-1及びT-2のモル組成は $\text{SiTi}_{0.02}\text{C}_{1.40}\text{O}_{0.64}$ 及び $\text{SiTi}_{0.02}\text{C}_{1.33}\text{O}_{0.44}$ である。両繊維における主な相違点は酸素濃度である。すなわち質量%で表示すると、T-1及びT-2はそれぞれ17.8%及び13.3%を含有している。予備処理として繊維をAr雰囲気中で1073Kに3.6ks加熱して、サイジング剤などの付着物を除去した。

酸化速度の測定に用いた熱天秤は床下秤量型自動記録天秤(秤量:100g, 感量:0.1mg)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。

1gのチラノ繊維を装入したMgOるつぼを天秤に接続して、所定の温度に制御した炉の均熱帯に吊す。以後、酸化の進行に伴う系の質量増加量を連続測定した。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。繊維を粉末にして、X線回折に供した。

III 実験結果及び考察

1 酸化曲線

チラノ繊維T-1及びT-2の酸化反応は式(1)及び(2)で表され⁷⁾、両反応とも質量増加をもたらす。

Fig.1及び2はT-1及びT-2の酸化曲線を示す。ここに $100 \cdot \Delta W / W_0$ は質量増加率である。 W_0 及び ΔW は繊維の初期質量及び熱天秤で測定した質量増加量である。酸化初期においては、T-1と比較して、T-2の質量増加速度が大きいことが分かる。これは式(1)と比較して、式(2)の酸化反応が大きい質量増加をもたらすためである。後に示す繊維の酸化率 X で評価すると、両繊維の初期酸化速度は同程度である。

Fig.1 Mass gain with oxidation of Tyranno T-1 at various temperatures.

Fig.2 Mass gain with oxidation of Tyranno T-2 at various temperatures.

2 X線回折結果

原料繊維及び $100 \cdot \Delta W / W_0 = 1.5$ の質量増加が生じるまで酸化させた繊維のX線回折結果をFig.3に示す。原料繊維の回折パターンはブロードであり、非晶質に近い状態にあることが分かる。なおT-2と比較して、T-1の原子配列の乱れが大きい。酸化後の状態では、T-1とT-2の両繊維とも β -SiCの回折パターンは少し鮮明になっている。繊維が僅かに熱分解したことを示唆する。ところで $2\theta \approx 22^\circ$ にブロー

ドなピークとシャープなピークとが共存している。前者のピークは非晶質シリカに、また後者のピークはクリストバライトに由来している。

Fig.3 X ray diffraction patterns of Tyranno fibers as received (A, C) and ones oxidized to 100-ΔW/W₀=1.5 at 1673K (B, D). T-1: A, B, T-2: C, D

3 速度解析及び酸化機構

SiCの酸化では、酸化の進行とともに律速段階が変化することが報告されている⁹⁾。すなわち酸化初期には直線則が成立して、界面反応律速である。一方、酸化後期には放物線則が成立して、拡散律速である。チラノ繊維の場合にも、酸化初期と後期で反応機構が変化すると考えられる。

繊維表面が酸化皮膜で覆われていない反応初期では、酸化反応は次の過程を経て進行する。

- ① ガス本体から繊維表面へO₂の移動
- ② 繊維表面での化学反応
- ③ 繊維表面からガス本体へのCO₂の移動

酸化皮膜の連続層が形成された反応後期では、酸化皮膜を通しての拡散過程が加わる。この場合、前報で言及したように酸化皮膜は多孔質と考えられる⁷⁾ので、O₂とCO₂は皮膜中の細孔を通して向流相互拡散する。したがって酸化反応は次の過程を経て進行するようになる。

- ① ガス本体から酸化皮膜表面へのO₂の移動
- ② 酸化皮膜層を通してのO₂の拡散
- ③ 酸化皮膜-未反応繊維界面での化学反応
- ④ 酸化皮膜層を通してのCO₂の拡散
- ⑤ 酸化皮膜表面からガス本体へのCO₂の移動

SiCの酸化との類似性から判断して、反応初期では②の界面反応過程が、そして後期では②及び④の拡散過程が酸化速度を支配していると推定される。チラノ繊維は無限長の円筒形とみなせる。酸化皮膜

は円筒表面から中心へ向って成長する。このような場合、2次元界面減少型の界面反応律速及び拡散律速の速度式が適用できる¹⁰⁾。

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

$$(1 - X) \ln(1 - X) + X = k_p \cdot t \quad (4)$$

ここに、 k_r 及び k_p は速度定数である。また X は繊維の酸化率である。T-1の X は式(1)の反応の化学量論より誘導した式(5)から求まる。

$$X = \Delta W / \{ W_0 \cdot \{ (M_{SiO_2} + 0.02 M_{TiO_2}) - (M_{Si} + 0.02 M_{Ti} + 1.40 M_C + 0.64 M_O) \} / (M_{Si} + 0.02 M_{Ti} + 1.40 M_C + 0.64 M_O) \} \quad (5)$$

ここに、 M_i は成分 i の分子量である。T-2についても、類似の式が得られる。

Fig.4 Application of rate equation (3) to data shown in Fig.1.

Fig.5 Application of rate equation (3) to data shown in Fig.2.

Fig.1及び2に示した速度データに対して、式(3)の適用を試みた。その結果をFig.4及5に示す。T-1及びT-2のプロットはそれぞれ $X \leq 0.06 \sim 0.10$ 及び $X \leq 0.06 \sim 0.09$ においてほぼ直線関係を満足している。酸化初期でのチラノの酸化は界面反応過程によって律速されていると考えられる。

式(4)の2次元界面減少型の拡散律速速度式を適用したFig.6及7である。T-1では $X \geq 0.1$ そしてT-2では $X \geq 0.06$ において、直線性が得られている。これらの X の値に達すると、繊維表面がシリカの連続層によって被覆されて拡散律速になることを意味している。ちなみに、 $\text{SiC}^{(9)}$ 及び Si の酸化 $^{11)}$ においても、界面反応律速から SiO_2 皮膜中の酸化種の拡散律速へと変化すると報告されている。

Fig.6 Application of rate equation (4) to data shown in Fig.1.

Fig.7 Application of rate equation (4) to data shown in Fig.2.

ところでFig.3~6を比較すると、プロットが(3)と(4)の両式とも満足するあるいは逆に満足しない X の範囲が存在する。この領域では、酸化は界面反応と拡散の両過程によって混合律速されていることになる。

速度定数 k_r 及び k_p のArrheniusプロットをFig.8に示す。T-1とT-2の反応速度定数 k_r はほぼ同じ値である。活性化エネルギーとして、 $E_r = 188 \text{ kJ/mol}$ が得られた。一方、速度定数 k_p においては、T-1の $k_p > \text{T-2の} k_p$ となっている。なお k_p の温度依存性は複雑であり、プロットはArrheniusの直線関係を満足しない。前報の長時間酸化においては、 $E_p = 70 \sim 72 \text{ kJ/mol}$ の活性化エネルギーが得られた $^{7)}$ 。この E_p に相当する勾配の直線を図示した。低温域のプロットはこの直線関係をほぼ満足している。高温のプロットは直線より上方にずれている。これはクリストパライトへの結晶化によって酸化皮膜中に微細割れが生じるためと推定される。すなわち酸化皮膜を通してのガスの細孔拡散が容易になる。

Fig.8 Arrhenius plots for rate constants k_r and k_p .

T-1では $X \approx 0.1$ において、またT-2では $X \approx 0.06$ において、繊維の酸化反応は界面反応律速から拡散律速へ移行している。酸化皮膜の平均厚さ d と X の間に式(6)の関係が成立する。

$$d = r_0 \cdot \{1 - (1 - X)^{1/2}\} \quad (6)$$

ここに、 r_0 は初期の繊維径($=8.5 \mu\text{m}$)である。したがってT-1及びT-2において、それぞれ $d = 0.44 \mu\text{m}$ 及び $0.26 \mu\text{m}$ の酸化皮膜が形成された時点で律速段階が界面反応過程から拡散過程へと変化することになる。T-1と比較して薄い皮膜の形成で拡散律速域へ

移行することは T-2 の酸化皮膜が緻密であることを示唆する。このことは Fig. 8 において T-1 の $k_p > T-2$ の k_p が成立したことに良く対応する。

繊維表面が酸化皮膜によって完全に被覆されるためにはかなりの時間を要する。その間に繊維が熱分解する可能性がある。ちなみに T-1 の熱分解反応は式(7)で表される。すなわち熱分解は非晶質繊維が SiO と CO の両ガスを発生しながら β -SiC 及び TiC へ結晶化する過程である。

酸化皮膜形成中に芯部のチラノ繊維が僅かに熱分解して結晶化したことは X 線回折結果 (Fig. 3) によって確認された。緻密な酸化皮膜で被覆されて以後では、繊維の熱分解は進行しない。酸化皮膜の熱分解抑制効果については既報¹²⁾の通りである。

IV 結 言

O₂ 雰囲気, 1573~1773 K において, 2 種類のチラノ繊維 T-1 (18%) 及び T-2 (13%) の酸化速度を熱天秤によって測定し, 酸化機構について検討した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 低温域での酸化皮膜は 非晶質シリカであった。高温になると, クリスタライトへ結晶化した。皮膜が十分に形成されていない酸化初期において, チラノ繊維が僅かに熱分解した。
- (2) 反応初期では, 酸化速度は 2 次元界面減少型の反応律速の速度式に従った。反応速度定数は T-1 の k_p $\approx$ T-2 の k_p であった。見掛けの活性化エネルギーは 188 kJ/mol であった。
- (3) 反応後期では, 2 次元界面減少型の拡散律速式が成立した。速度定数については, T-1 の $k_p > T-2$ の

k_p が成立した。酸化皮膜の性状が変化するので, k_p の温度依存性は複雑であった。

(4) 繊維表面が 酸化皮膜の連続層で被覆されると, 酸化の律速段階は界面反応過程から酸化皮膜の微細孔を通してのガスの細孔拡散過程へと変化すると推定される。

文 献

- 1) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人: 日本金属学会誌, 54(1990), 802.
- 2) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人: セラミックス論文誌, 98(1990), 1324.
- 3) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 寛 芳治, 岡村清人: 日本金属学会誌, 55(1991), 294.
- 4) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 寛 芳治, 岡村清人: セラミックス論文誌, 99(1991), 401.
- 5) 下尾聰夫, 陳 和民, 岡村清人: J. Ceram. Soc. Japan, 100(1992), 48.
- 6) 下尾聰夫, 寛芳治, 陳 和民, 岡村清人: 粉体と粉末冶金, 39(1992), 86.
- 7) 下尾聰夫, 寛 芳治, 柿本健一, 岡村清人: 日本金属学会誌, 56(1992), 175.
- 8) 下尾聰夫, 陳 和民, 岡村清人: J. Ceram. Soc. Japan, 100(1992), 掲載決定.
- 9) T. Narushima, T. Goto, Y. Iguchi and T. Hirai: J. Am. Ceram. Soc., 74(1991), 2583.
- 10) 橋本栄久: 化学総説, No. 9, (1975), 209.
- 11) 須佐匡裕, 後藤和弘: 日本金属学会報, 27(1988), 266.
- 12) 下尾聰夫, 柿本健一, 岡村清人: 金属学会誌, 56(1992), 掲載決定.