Si-O-C 系セラミックス繊維の合成

下川勝義・関口逸馬・鈴木良和・矢部勝昌・植田芳信

北海道工業開発試験所, 062 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号

Synthesis of Ceramic Fibers in the Si-O-C System

Katsuyoshi SHIMOKAWA, Itsuma SEKIGUCHI Yoshikazu SUZUKI,
Katsumasa YABE and Yoshinobu UEDA

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 2-17-2-1, Tsukisamu-higashi, Toyohira-ku, Sapporo-shi 062

[Received March 6, 1991; Accepted June 20, 1991]

Ceramic fibers consisted of three elements, Si, O and C, were synthesized from carbide obtained from a natural organic material; rice husk. TEM was used to analyze the synthesized fibers. One fiber synthesized in N_2 consisted of a two-layered structure of laminate covering a center core fiber. Another fiber synthesized in a mixture of N_2 and H_2 consisted of a three-layered structure of two laminates covering a core fiber. The fiber core was found to be crystallized and covered with an amorphous material, which contained concentrated oxygen. The core fiber did not dissolve in strong acid solutions and was very reactive with oxygen. From the results of X-ray diffraction and solubility in acid solution, it was found that the inside laminate from the surface layer to the core of the fiber formed a structure which was crystallized weakly into β -SiC, and Si-O-C. This study clearly shows that fiber synthesized from rice husk formed a continuous structure with varying concentration of oxygen and carbon-bound silicon; that is a new material with gradient structure.

Key-words : Rice husk, Vapour phase reaction, SiO_xC_y fiber, SiC fiber, SiO_x fiber, Gradient structure

1. 緒 言

セラミックスの靱性の改善あるいは新素材としての開発を目指して、セラミックスの繊維化が行われている。特に短繊維であるSiC ウィスカーなどは、強化繊維として注目され、金属材料、高分子材料、セラミックス材料などのマトリックス素材との複合化の研究が盛んに行われている。しかし、短繊維では複合化する際の配向性などに問題があり、近年では、中繊維、長繊維、らせん状繊維などが開発されるようになり、それらを使ったスポーツ用品、電気部品、医学関係及び宇宙産業など、多くの分野で利用されつつある。セラミックス繊維の一例を示すと、ホウ素繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、ガラス繊維、炭化ケイ素繊維、窒化ケイ素繊維、 $K_2O \cdot nTiO_2$ 繊維、SiON 繊維及び Si-Ti-C-O 系繊維などが開発されている^{1)~3)}。

著者らは、これまでに天然鉱物あるいは天然有機物を原料としてセラミックスの合成を行ってきたが、その中で、ケイ素、酸素、炭素からなる無機繊維を見いだした。この繊維は白色ないし淡青白色を帯びたスポンジ状で弾力性に

富んでいる。性状はアスペクト比が大きく平均直径が20~40 nm、長さ100 μm 以上、微結晶質であり、空気中で1100°C以上、不活性ガス中では1300°C以上の高温に耐え得る。この繊維は親水性、親油性であり、フッ酸を含む強酸あるいは強アルカリに耐え得る特徴を有している。この3元素からなる化合物に関しては、有機ケイ素ポリマーから炭化ケイ素繊維などの合成における構造解析の中でSi-O-C結合としての報告はあるが⁴⁾、気相反応におけるSi $\cdot$ O $\cdot$ C化合物としての報告は見当たらない。これらのことから、この繊維は新規性のある物質として考えられ、その特徴などについて、いくつかの知見を得たので報告する。

2. 試料合成及び実験方法

繊維状 Si $\cdot$ O $\cdot$ C 化合物の原料であるもみがら炭化物は、籾殻を350~400°Cでむし焼き状態にして調製された市販品のクン炭であり、これを100メッシュ以下に粉碎して用いた。原料の元素分析値は、炭素：56.63 wt%，水素：1.82 wt%，酸素：7.47 wt%，窒素：0.45 wt%である。また、工業分析で求めた二酸化ケイ素値は32.61 wt% (dry ash) である。

繊維合成装置の概略を図1に示した。装置は、通常の横型電気管状炉であり、反応管は内径28 mm ϕ 、長さ1 mの磁製管で真空シールのできる構造になっている。この繊維状生成物は気相反応で生成するが、反応温度1500°C付近から離れた1200°C付近の反応管壁にリング状に生成する。そして管壁から反応管中心に向けて成長していく。このため、試料部分及び繊維析出部分には熱電対を挿入しなくて

Fig. 1. Apparatus of experiment.

も温度が分かるように反応管内部の温度分布をあらかじめ測定してから使用した。

実験手順は約 1(g) の粉炭化物を磁製ボートに入れ、キャリアガスである Ar ガス、 N_2 ガスを単独で、あるいは $N_2 : H_2$ (2 : 1 ~ 1 : 2 vol%) の混合ガスで系内を十分置換した後、所定流量 (0 ~ 50 ml/min) のガスを流し、反応温度 1480°C で 2 ~ 4 時間保持した。この場合、繊維の生成位置は、ガスを流通しない (置換のみ) 場合は A, B 両位置に析出し、ガスを流した場合 A 位置に析出する。このようにして合成された Si-O-C 繊維を、室温まで冷却した後、系外に取り出した。合成した繊維から遊離炭素及びハイドロカーボン (HC) を除去する場合は、650°C ~ 2 時間マッフル炉にて空气中で焼成したものを分析用試料とした。

生成物のフッ化水素酸 (HF, 試薬特級 46%) 処理は、合成繊維の約 0.5(g) を原液の入ったテフロン製ビーカーに入れ湿潤し、室温で 40 ~ 120 時間放置した。これをテフロンフィルターで濾過し、充分水洗した後乾燥した。また硝酸 (試薬特級 60%) とフッ化水素酸 (HF 46%) の混酸 (1 : 1) による処理は 1 ~ 24 時間浸漬した後、前記の方法で処理し分析用試料とした。

このように作製した試料の形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。この場合、試料表面はカーボン又は Au で蒸着した。Au の厚さは 5 nm 以下になるようにした。元素分析は、X 線光電子分光 (XPS; KRATOS, XSAM 800), オージェ電子分光 (AES; 日本電子製, JAMP-10S) によって同定した。透過型電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製, JEM-2000EX 及び日立製作所製, H-800NA 型, 200 kV) では粒界部分、繊維内部の格子像及び電子線回折パターンを観察した。更に、X 線回折 (理学電機製, MJ 型) では Cu $K\alpha$ 線を用い、X 線粉末法によって繊維の結晶構造の変化を解析した。分子構造の解析には赤外線吸収スペクトル (IR; JASCO, A-702 及び日本バイオ・ラッドラボラトリーズ K.K. 製, FTS-65DF) を用いて分析し、KBr 錠剤法あるいは繊維をシート状にして室温で測定した。

3. 結果と考察

3.1 SEM 及び TEM 像による観察

N_2 中で合成した繊維の HF 処理 (室温で 120 時間) 後の SEM 像を図 2(a) に、TEM 像を図 2(b) に示した。(a) は乾燥後、繊維を引きちぎった部分であるが、その長さは約 100 μm 以上 (mm オーダー) と考えられる。(b) では、繊維の太さは均質になっており、アスペクト比が非常に大きいことが分る。また、未処理の合成繊維の TEM 像を図 3(a) に示した。このときの中心部分の縞模様ははっきり観察できる部分 (b) と、中心部分がほとんど見当たらない部分 (c) の電子線回折パターンをそれぞれ図 3(b) と図 3(c) に示した。

図 3(a) では、繊維の構造が二層からなっており、その中心層のある部分では、(b) に示すように、結晶化を示す

Fig. 2. (a) SEM image of fibers treated at room temperature for 120h in acid (HF) solution. (b) TEM image of fibers in (a).

Fig. 3. (a) TEM image of fibers synthesized in N_2 . (b) Electron diffraction pattern of core of a fiber. (c) Electron diffraction pattern of surface layer of a fiber.

Debye リングが現れた。しかし、(c) のように中心層が見当たらない部分、あるいは、繊維の外側の層では、そのほとんどが非晶質であることを示すハローが現れた。また、繊維が成長していく先端は丸く、中心層の外側も非晶質な層で覆われていることが分かった。更に、この繊維の平均的な太さは 20 ~ 40 nm (範囲としては 5 ~ 100 nm) であることが分かった。

次に、HF + HNO_3 (1 : 1) の混酸で 24 時間化学エッチングした繊維の TEM 像を図 4(a) に示し、そのときの高分解能 TEM 像を図 4(b) に示した。図 4(a) では、酸処理によって外側の層が消失しており、平均的な太さが 15 ~ 32 nm で長さ方向に対して比較的滑らかな繊維であることが分

った。結晶構造については現在検討中であるが、図4(b)の混酸に溶解しない部分のうち、(1)の部分は非晶質、(2)は微結晶の部分、あるいは、(3)では結晶化しており、繊維の中心部分も結晶化度の異なることが分かった。特に、(3)の結晶化部分では β -SiCの(111)面に相当する格子定数(0.25 nm)が得られた。

次に、 N_2+H_2 の混合ガスで合成した未処理繊維のTEM像観察を図5の(a)、(b)に示した。ここで明かなように、混合ガスで合成した図5(a)では、繊維は3層からなっており、結晶化している中心部分とそれを覆っている中間層を更に外側の層が覆っていることが分かった。更に、繊維成長の先端でも、 N_2 中で合成した場合の結果と同様、非晶質な物質で覆われていることが分かった。ま

Fig. 4. (a) TEM image of fibers treated for 24 h in acid ($HF+HNO_3$) solution after synthesized in N_2 . (b) TEM high resolution image of fibers in (a).

Fig. 5. (a) TEM image of fibers synthesized in mixing gas of N_2 and H_2 . (b) Cross section of a fiber.

た、図5(b)のように、繊維の断面は同心円上に丸くなっており、断面からも3層になっているのが認められた。加えて、 H_2 ガス添加の反応では、径の太い繊維が多く存在することが認められた。

3.2 XPS 及びオージェ電子スペクトルによる元素分析

Ar 及び N_2 雰囲気中で合成した未処理の繊維について、どのような元素で構成されているのかをXPS スペクトル及びオージェ電子スペクトルによって調べた。

繊維のXPS スペクトルによる広域走査線図の代表例を図6に示した。これによると、いずれのガス雰囲気中で合成した繊維もケイ素、酸素、炭素の3元素から構成されていることが分かった(Auのスペクトルはマスク材によるものである)。また、オージェスペクトルも図7に示すとおり、XPS スペクトルと同様の結果が得られた。

3.3 繊維のX線回折分析

次に、この物質が、どのような化合物であるかをXRDによって調べた。その結果、複数の物質で構成された物として見る事ができた。図3(a)及び図5で示したように、この物質は二層及び三層からなっており、その組成が径にそって変化しているものと考えられる。そこで、微粉碎した繊維での回折、あるいは繊維状態での回折、更に酸処理し繊維の表面状態が変化したものについて、X線回折によって検討した。その結果を図8に示した。

図中の(2): W(N), fiber は、窒素雰囲気中で合成した未処理の繊維、(1): W(N), powder は(2)をアセトン中で微粉碎したもの、(3): W(N)-A, fiber は、(2)を繊維

Fig. 6. X-ray photoelectron spectra of fibers in long range of kinetic energy.

Fig. 7. Results of Auger analysis of fibers.

Fig. 8. XRD patterns of fibers.

状態のまま酸処理 (HF で40 h) したものである。(5) : W(N20 · H10), fiber は N₂と H₂ の混合ガス雰囲気中で合成した未処理繊維, (4)は(5)をアセトン中で微粉碎したものである。

また, この種の反応系において考えられる化合物として, 記号 A1, A2, A3 は β -SiC に関する主なピーク, B, A1, C は多結晶 SiC (主に α -2H, 4H) の主なピークが重なり合う位置及び D, E, F は SiO₂ に関するピークの出る位置であり, G は unknown である。

図8の(2)は, N₂ 雰囲気中で合成した繊維をシート状にして測定した結果である。これによると, 強度は弱い β -SiC に相当する (A1=(111), A2=(220), A3=(311)) 面のピークと α -SiO₂ と考えられる $2\theta=22.3^\circ$ を示すブロードなピーク D に加えて, B($2\theta=33.8^\circ$), C($2\theta=37.9^\circ$) のピークが得られた。また, アセトン中で微粉碎した試料(1)でも, (2)と同様のピークを示し粉碎による著しい変化はほとんど見られなかった。しかし, A1 と D を比較すると D に対する強度より, A1, A2 及び A3 のピークがシャープで強度も強く現れた。これは, (2)が繊維状のために, 一方向に成長した結晶面が揃ったためと考えられ, これが粉碎によって微細な SiC の結晶面が表面に現れたことによって強度が強くなったものと考えられる。更に, B, A1, C の位置には多結晶 SiC (特に 2H, 4H) の主なピークがそれぞれ重なり合って出る位置であるが, その他のピークが検出されないことから, 多結晶 SiC の可能性は小さいものと考えられる。(5)は, N₂ と H₂ の混合ガス中で合成した繊維をシート状で測定し, (4)は, それを微粉碎したものである。(5)は(2)と異なり, β -SiC に相当するピークは, ほとんど消失し, 前述の D の位置に α -クリストバライトに相当する E($2\theta=21.8^\circ$) と F($2\theta=22.3^\circ$) に分離したピークが得られた。したがって, (2)の D の中には α -クリストバライトのほかに, 別の物質のピークと重なっていることが分かった。また, (4)では, この繊維を粹砕したことにより, (1)と同様に β -SiC に相当する A1, A2 及び A3 の強度が強くなった。これは(2)の場合より, H₂ を添加したことによって結晶成長に大きな影響を与えているものと考えられ, 更に, SiO₂ の生成にも差のあることが分かった。

図3(a)を酸処理した繊維の回折図8(3)は, 図4(a)で示

したように, 繊維の表面を溶解除去した中心部分に相当する。これは β -SiC と考えられる A1(111)面と A3(311)面及び SiO₂ である E のピークが消失した。しかし, F は消失せず, 逆に B, A2 及び G とともにピーク強度が強く現れた。

この結果, (1)で述べた B, A1, C, A2, A3 のピークは, α -SiC あるいは β -SiC のピークであるとも考えられたが, B と A2 以外の SiC 系によるピークは, 酸処理によって消失した。このことから, SiC 系の物質は繊維の中心部分にはほとんどなく, もし, あっても図4(b)に示したように結晶化が発達した一部か, あるいは非晶質な表面層にあるということが分かった。すなわち, この中心相は, SiC にまで発達する可能性はあるが, SiC とは異なる別の物質であることを示している。また, 表面層の SiC は, X 線回折の強度も弱く, 酸にも弱いことから, マトリックス中に分散している微結晶状態によるものと考えられる。加えて, どの条件で合成した繊維も, 酸処理して得られた中心部分は, 図8(3)と同じ分析結果が得られた。

これらのことから, この繊維の表面層には SiC 及び SiO₂ を含むが, 繊維全体としては, 単なる SiC, 及び SiO₂ の混合物ではなく, 繊維の表面から中心部分に向かって酸素濃度が低くなると同時に炭素濃度の高い SiC に近い化合物へと変化している物質と考えられる。

3.4 XPS スペクトルによる分析

次に, これらの物質の表面状態を XPS によって分析した。各化合物(1)~(4)と標準試料(Reference)の結合エネルギーをそれぞれ表1に示した。

表中(1)は, N₂ 雰囲気中で合成した未処理の繊維を Ar イオンでエッチングする前と, 22分間エッチングしたときの結合エネルギーを示した。前者の Si2p は103.1 eV, C1s は2本に分かれ, 284.9 eV と強度の弱い 282.9 eV の値が得られ, O1s では533.2 eV が得られた。また, エッチング(22分間)によって, Si2p は2本に分かれ, 103.1 eV と強度は弱い100.1 eV が得られた。更に, C1s では, 283.2 eV が強く現れ, O1s では533.0 eV の値が得られた。O1s では, いずれも SiO₂ に相当する値が得られ, Si2p の103.1 eV は SiO より SiO₂ に近い値が得られた。結合エネルギーの測定誤差は0.2 eV 程度であるので, この値は SiO₂ でも SiO でもなく, その中間的な酸化状態と見る事ができる。更に, エッチングによって SiC に相当する100.1 eV の Si2p の値と283.2 eV の C1s の値が得られたことから, 図3(a)で示した繊維の中には β -SiC が含まれていることが確認された。

(2)の N₂ と H₂ の混合ガス雰囲気中で合成した繊維のエッチング後の Si2p は2本に分かれ, 100.0 eV の値は SiC に相当するが, C1s の282.1 eV の値は標準試料のいずれの結合エネルギーにも対応せず, SiC のそれと異なる。O1s では SiO₂ に相当する533.0 eV と標準試料では得られていない531.5 eV の値を示した。すなわち, 帰属の明かでない O1s, C1s ピークと対応する C1s のない Si2p のピーク値は Si と C, O の複合的化合物の生成を示している可

Table 1. Binding energies of fibers by X-ray photoelectron spectroscopy.

		Binding Energy (eV)		
Sample		Si2P	C1S	O1S
Reference	SiO ₂	103.7	-	532.9
	SiO	101.5	-	532.5
	SiC	100.2	283.0 (283.2)	
	Si	98.7 (99.0)	-	
	free C	-	284.3	
	HC	-	284.3~ 285.0	
(1) W(N) (0) (22)		103.1	284.9 282.9 (W) 283.2	533.2 533.0
		103.1 100.1(W)		
(2) W(N ₂ O, H ₂ O) (10)		100.0	282.1	533.0
		103.0		531.5
(3) W(N)-A (10)		100.7	283.6 284.9	532.4

(): Etching time by use of Ar ion. (W): Weak intensity.
(N), (N₂O, H₂O): Kind of reaction gas. (N)-A: Acid-treated
by HF for 40 hours.

能性がある。

(3)は、N₂雰囲気中で合成した繊維の酸処理後(HFで40時間)の結果を示した。Si2pではSiOとSiCの間である100.7 eVを示し、O1sではSiOに相当する532.4 eVの値が得られた。C1sではSiCとfree Cの間である283.6 eVとHCに相当する284.9 eVの値が得られた。これは、図4の酸処理繊維のTEM像で示したように、酸によって繊維の外側の一部の層が消失して表れた中心部分に相当するが、いずれも標準試料に対する結合エネルギーには対応せず、SiOとSiCの中間の物質と考えられる。

これらのことを総合すると、(1)ではSiC+SiO_x+HCが、(2)では、SiOC+SiO_{2-x}及び(3)ではSiOCなどの化合物であることが考えられ、繊維全体としては、SiOCとして見る事ができる。

また、外側の層から中心層にいくほど結晶が発達しているものと考えられ、いずれもSi, O, Cとの間には密接な相互作用を持った多層の繊維であることを示唆している。

3.5 赤外線吸収スペクトルによる繊維の分子構造

図9には、標準試料として用いた(a): Aerogil Silica, (b): 未処理のSi・O・C繊維及び(c): 酸処理(HF-HNO₃)後の繊維のIR吸収スペクトルをそれぞれ示した。

(a)ではSiO₂に特有の、1100, 800, 480 cm⁻¹の吸収スペクトルが得られた。1100 cm⁻¹はSi-Oによる伸縮振動、800 cm⁻¹はSiO₂による変角振動、480 cm⁻¹はSi-O-Si

Fig. 9. IR spectra of fibers.

変角モードに帰属される。(b)の繊維では1135, 1085, 940, 785, 485及び460 cm⁻¹に吸収スペクトルを示し、(c)の酸処理した繊維では785 cm⁻¹と940 cm⁻¹に吸収スペクトルが得られた。

(b)の1085 cm⁻¹はSi-O-Si, Si-O-CなどのSi-Oの伸縮振動に帰属され、485と460 cm⁻¹はSi-O-Si, O-Si-Oの変角振動に帰属される。(a)に示したSiO₂の場合800 cm⁻¹はSi-Oの変角振動として見る事ができ、1100 cm⁻¹のSi-O伸縮振動に対する強度を比べると1/4程度である。これに比べて(b)の785 cm⁻¹では、その比はほぼ1で、非常に強く現れており、このスペクトルがSiO₂によるものとは考えにくい。なおこの800 cm⁻¹付近の吸収スペクトルには、SiC, Si₂C, SiOCなどの結合が考えられているが、この785 cm⁻¹はSiOCによるものと考えられる⁵⁾。

SiCは、一般に800~850 cm⁻¹に比較的にブロードなスペクトルが得られるが、その結合が強固になるほど高波数側にシフトする。合成した繊維のX線回折及び、XPSの分析結果から、SiCの存在が確認されたが、これらは、繊維のマトリックス中の一部に存在しているものと考えられ、繊維としては酸素も存在し、いずれの元素の結合も標準の結合エネルギー値とは合致していない。これは、酸素との結合によるものと考えられ、SiCとしては十分な結晶化に至っていないものと考えられる。また、次に示すように、(c)の酸処理をしたものでは、1100 cm⁻¹, 480 cm⁻¹のSiO₂に関する吸収スペクトルは消失し、(b)に示した785 cm⁻¹と930 cm⁻¹の吸収のみが現れた。また、一般に950 cm⁻¹はSi-OHあるいはSi-Nの結合が考えられるが、これについては現在検討中である。これは、図8のX線回折(3)の結果に現れたブロードなGを始め、2θ=22.3°, 33.5°, 60°に現れたD, B, A2のピークが、この吸収スペクトルを示していることになり、この繊維の結晶構造がβ-SiC, α-SiCとして同定することはできない。また、酸処理試料のXPSスペクトルの結果も標準の結合エネルギー値には対応せず、更に酸素も含まれていることから、合成した繊維の中心部分のほとんどはSi-O-Cで構成され、かつ結晶化あるいは微結晶質になっているものと考えられる。

すなわち、合成された繊維全体は SiC から SiO₂ の組成範囲で連続的に炭素と酸素の濃度が変化しているものと考えられる。このことは、繊維の中心から外側に向かって、酸素濃度が高く炭素濃度はその逆になっているものと推察され、繊維全体の組成は傾斜構造を有する SiO_xC_y ($x=2\sim0$, $y=0\sim1$) 化合物と考えられる。

4. ま と め

合成した Si·O·C の 3 元素からなるセラミックス繊維の形状及び結晶構造について検討した。その結果以下の結論を得た。

(1) 繊維の断面は丸く、N₂ 及び Ar ガスで合成した繊維は 2 層に、N₂ と H₂ の混合ガスでは 3 層になった。また、繊維中心の先端部分も、外層のアモルファス物質で覆われ丸くなっていることが分かった。

(2) 繊維の中心部分は微結晶、あるいは結晶化しており、更に、一部には、非晶質な物質も混在している化合物である。

(3) 繊維の構成元素は Si, O, C からなり、強酸でも溶解しにくい物質である。また、繊維の中心部分の構造は SiO_xC_y と推察され、結晶成長した一部には β -SiC も含ま

れているものと考えられる。

(4) 表面層から中心層の間には、結晶化度の低い β -SiC が含まれていることが分かった。

(5) 繊維を構成している各層は、酸素と密接なインタラクションをもっているものと考えられ、繊維の中心部分の SiC に近い物質から表面の SiO₂ に至るまで、酸素濃度と炭素濃度が連続的に変化しながら結合しているものと考えられる。すなわち、傾斜構造を持った新しい Si·O·C 系繊維と考えることができる。

(第35回人工鉱物討論会で発表 (1990))

文 献

- 1) “セラミックス材料技術集成”，編集委員会編，産業技術センター (1979) p. 753.
- 2) 岡村清人，“炭化ケイ素材料—新しい合成法と応用”，CMC (1985).
- 3) 元島栖二，服部達彦，岩永 浩，ファインセラミックス，10, 69-73 (1989).
- 4) L. Porte and A. Sartre, *J. Mater. Sci.*, **24**, 271-75 (1989).
- 5) Z. H. Kafafi, R. H. Hauge, L. Fredln and J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, **87**, 797-800 (1983).