研 究

Si-Ti-C-O (チラノ) 繊維中の β -SiC ナノ結晶クラスターの形成

神山 智明^{☆1}, 王 穎^{☆1}, 鈴木 謙爾^{☆1}
 渋谷 昌樹^{☆2}, 山村 武民^{☆2}

^{☆1} 東北大学金属材料研究所, 〒980 仙台市青葉区片平2-1-1.

^{☆2} 宇部興産㈱無機材料研究所, 〒755 宇部市大字小串1978-5.

Formation of β -SiC Nano-clusters in Si-Ti-C-O Fiber

Tomoaki Kamiyama^{☆1}, Ying Wang^{☆1}, Kenji Suzuki^{☆1}
 Masaki Shibuya^{☆2} and Takemi Yamamura^{☆2}

^{☆1} Institute For Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980.

^{☆2} Inorganic Materials Research Laboratory, Ube Industries, Ltd., 1978-5 Kogushi, Ube 755.

Received March 18, 1994

Si-Ti-C-O fiber, which is prepared by pyrolysing melt-spun polytitanocarbosilane fibers at the temperature higher than 1000°C (Yajima method), has a high tensile strength. The structural evolution of Si-Ti-C-O fibers by pyrolysis temperature between 500° and 1400°C was investigated by small-angle X-ray scattering (SAXS). The SAXS intensities of the Si-Ti-C-O fibers pyrolysed at higher than 1000°C obey the Porod law at the scattering vector higher than about 4 nm⁻¹, while the Porod-decay cannot be observed in the SAXS intensities of the fibers pyrolysed below 800°C. The radii of gyration obtained from the SAXS intensities increase from 0.48 to 1.05 nm with increase in the pyrolysis temperature from 1000° to 1400°C. A conversion from organometallic polymer "polytitanocarbosilane" to ceramics "Si-Ti-C-O amorphous fiber" including β -SiC nano-clusters occurs drastically at the pyrolytic temperature of about 1000°C.

I 緒言

Polytitanocarbosilane(PTC)を前駆体として約1000°C以上の温度で焼成をすることにより作成されるSi-Ti-C-O繊維(矢島法)は250 kg/mm²程度の高い機械的強度を示す耐熱性に優れた繊維である¹⁾.

矢島²⁾は前駆体法により作製したSiC繊維の特徴を次のように述べている:有機硅素高分子を種々の環境下で焼成すると常にセラミックスの骨格が残る. 言い換えれば改良されたセラミックスが作成される. 有機金属高分子がセラミックスに変

換されることにより, 超微細粒子または非晶質物質が出現する.

有機金属高分子のセラミックスへの変換は高分子の大きさの尺度での構造変化, すなわち中距離原子構造の変化を伴うことが期待される. X線小角散乱(SAXS)は数原子間距離から数十ナノメートルのオーダーの原子構造ゆらぎを調べるのに適した測定法であり, 上記の有機金属高分子からセラミックスへの変換過程における構造変化について有益な情報を与えることが期待される.

鈴谷ら³⁾は焼成した Si-Ti-C-O 繊維の SAXS 測定を行い、その散乱強度が散乱ベクトル 1 nm^{-1} 以下の領域で観測される繊維方向に対し異方性を示す強い散乱と 1 nm^{-1} 以上の領域で観測される等方的な散乱の合成であることを見出した。後者は慣性半径が 1 nm 程度の β -SiC クラスタによる散乱と考えられる。

本論文では不融化处理をほどこした PTC 繊維を $500^\circ \sim 1400^\circ \text{C}$ の温度範囲で焼成して得られた Si-Ti-C-O 繊維の中距離構造を SAXS 法によって測定し、高い機械的強度の発現機構を解明することを試みた。

II 実験方法

Si-Ti-C-O 繊維は PTC を約 270°C で連続紡糸した後、 170°C での空气中不融化处理を行なって作製した。不融化作製した繊維を窒素ガス雰囲気下で 1400°C まで連続的に昇温しつつ焼成して、 $500^\circ \sim 1400^\circ \text{C}$ の間の適当な温度で取り出して SAXS 測定用試料とした。

SAXS 測定は $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ に絞った点状 Cu-K α 線を用いて室温で行なった⁴⁾。検出器は位置敏感型比例計数管である。試料周りを含む全 X 線経路を 10^3 torr 程度の真空に保ち、S/N 比の向上を図った。散乱強度 $I(h)$ はバックグラウンドを差し引いた計数率 n に次式により試料の厚さ t および入射 X 線強度 I_0 について補正を行ない求めた。

$$I(h) = \frac{n}{t I_0 \Delta\Omega \exp(-\mu t)}$$

ここで、 $\Delta\Omega$ は検出器の立体角、 $\exp(-\mu t)$ は試料の透過率そして $h (= 2\pi \sin \theta / \lambda)$ 、 2θ : 散乱角、 λ : 入射 X 線波長) は散乱ベクトルである。本研究では I_0 と $\Delta\Omega$ は定数として扱い、散乱強度 $I(h)$ は相対強度として求めた。SAXS 測定には、繊維を束ね、幅 2 mm 程度の一様な厚さになるよう試料ホルダーにセットした。測定は各試料について散乱ベクトルの方向が繊維軸の方向に垂直な場合と平行な場合について二通り行った。

III 結果

図 1 に示すように、引張強度は焼成温度が 800° から 1000°C に上昇するにつれ 40 kg/mm^2 から 250

kg/mm^2 と急激に増加する。

Fig. 1. Tensile strength of Si-Ti-C-O fiber as a function of pyrolysis temperature.

Fig. 2. Scattered intensities of Si-Ti-C-O fibers pyrolysed at various temperatures measured for the fiber axis parallel and perpendicular (vertical) to the scattering vector h . Solid straight line is the Porod plot ($I(h) \sim h^{-4}$).

SAXS 測定 (Fig. 2) の結果を列記する:

1) Si-Ti-C-O 繊維の小角散乱は 2 種類の寄与に分けることができる³⁾。ひとつは、比較的低散乱ベクトル領域 ($h < 1 \text{ nm}^{-1}$) に生じる異方性のある散乱で、ほとんど焼成温度に依存しない。他は、 $h \sim 1 \text{ nm}^{-1}$ 領域に生じる全く異方性を示さない散乱で、そのプロフィールおよび強度は焼成温度によって大きく変化する。

2) $h \sim 1 \text{ nm}^{-1}$ 近傍で観測される異方性を示さない

散乱は、焼成温度が 1000°C 以上になると Porod 則 ($I(h) \sim h^{-4}$) に従って減衰するようになる。Porod 則は、一様な構造を有する二つの層の境界に明確な界面が存在するとき、成立する⁹⁾。したがって、PTC を 1000°C 以上の温度で焼成することにより非晶質の母相中に明確な界面をもつ粒子が析出していると結論できる。

3) 異方性を示さない散乱の Guinier 近似および SAXS 積分強度解析により、焼成による析出の様子を調べた。

Guinier 近似では慣性半径 R_g の粒子が析出している系の散乱関数 $I(h)$ は、 $h \ll 1/R_g$ の領域では

$$I(h) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{h^2 R_g^2}{3}\right),$$

によって表すことができる⁹⁾。図 3 に示すように、慣性半径 R_g は縦軸に $\log(I(h))$ を横軸に h^2 をプロットして得られる直線の勾配から求められる (Guinier プロット)。

Fig. 3 Guinier plots of Si-Ti-C-O fibers pyrolysed at 1400°C , 1200°C and 1000°C .

析出粒子と母相の電子密度が $\Delta\rho$ だけ異なる系の SAXS 積分強度は次式で与えられる⁹⁾。

$$\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty h^2 I(h) dh = I_e V V_f (1 - V_f) (\Delta\rho)^2$$

ここで、 V_f は析出粒子の体積比である。 1000°C 以上で焼成した試料については、高波数ベクトル領域で散乱強度は Porod 則に従って減衰するとして積分強度を求めた。 1400°C で焼成した試料の SAXS 積分強度を 1 として各焼成温度における相対強度を求めた。結果を図 4 に示す。図 2 から明らかなように、 800°C 以下の温度で焼成した試料の散乱強度は $h \leq 7 \text{ nm}^{-1}$ の波数ベクトル領域では Porod 則に従って減衰していないが、 $h \geq 7 \text{ nm}^{-1}$ の領域では Porod 則に従って減衰すると仮定して積分強度を求めた。従って、図 4 に示した 500° および 800°C で焼成した試料の積分強度は下限値である。

Fig. 4. The radii of gyration of precipitates and the SAXS integrated intensities of Si-Ti-C-O fibers pyrolysed at various temperatures.

IV 考察

複合系による小角散乱は一般に複雑であり、本測定データも単純な散乱を示していない。

焼成温度を 800° から 1000°C に上昇すると、図 1 に示すように引張強度が 30 から 250 kg/mm^2 に増加し、SAXS 関数は Porod 則に従って減衰するようになる。図 2 に示した測定結果の一部を拡大して図 5 に再掲する。比較のため Porod 則の直線を図中に示す。 800°C で焼成した試料で観測される $h \sim 6 \text{ nm}^{-1}$ の散乱が、 1000°C の焼成試料では著しく

減少して Porod 則に従って減衰するようになる。すなわち、直径 1 nm 程度の散乱体、おそらく小さな有機基が消滅し、一様な非晶質中に粒子が析出しているセラミックスへの変換を示すものと考えられる。

同様に粒子が析出している状態の試料でも、図 3 に示すように、1400°C 焼成試料の散乱は 1 個の Guinier 関数 $\exp(-R_g^2 h^2 / 3)$ で良く近似できるが、1000°C 焼成試料の場合は 1 個の Guinier 関数で近似することはできない。このことは、1000°C 焼成繊維中には、1400°C 焼成試料で観測される析出粒子とは別種の散乱体が存在することを示唆している。このような散乱体は 1400°C まで焼成することによりほぼ安全に消滅し、析出粒子は β -SiC だけが析出することになると考えられる。事実、図 4 に示すように、積分強度は 800°C から 1000°C に焼成温度が上昇するにつれ大幅に減少し、1200°C になって一定値に達する。即ち、1000°C 焼成では繊維中に未だ残留基が存在するが、1200°C、1400°C 焼成することにより消滅する。析出粒子の慣性半径は連続的に増大する。なお、1400°C 焼成試料の SAXS プロファイルは $h = 6 \text{ nm}^{-1}$ 付近から裾を引きはじめるが、鈴谷ら⁷⁾は中性子小角散乱測定によりそれは

voids による寄与であると結論している。

V 結論

1) Si-Ti-C-O 繊維の焼成温度が 800°C から 1000°C に上昇すると、その引張強度が 40 から 250 kg/mm² に増加する。対応して、高波数ベクトル領域の X 線小角散乱強度は Porod 則 ($I(h) \sim h^{-4}$) に従って減衰し始める。このことは有機金属高分子から一様な非晶質マトリックスの中に粒子が析出したセラミックスへの変換が急激に始まったことを示す。

2) 焼成温度 1000°C でも有機基は一部残留するが、1 以上の焼成温度では消滅する。焼成温度が 1000°C、1200°C そして 1400°C のとき、析出粒子の慣性半径はそれぞれ 0.48、0.6 そして 1.05 nm である。他方、焼成温度が 1200°C から 1400°C に上昇しても、析出粒子による SAXS 積分強度は変化しない。1400°C の加熱により析出した粒子は X 線回折によれば β -SiC である。

3) 直径 1 nm 程度の β -SiC 粒子が 2 ~ 7 nm 程度の間隔をおいて析出している Si-Ti-C-O 非晶質繊維が極めて高い機械的強度を示すことが分かった。

文献

- 1) T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki and K. Okamura, *J. Mater. Sci.* **23**, (1988) 2589.
- 2) S. Yajima, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A294**, (1980) 419.
- 3) K. Suzuya, T. Kamiyama, T. Yamamura, K. Okamura and K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids* **150**, (1992) 167.
- 4) T. Kamiyama, T. Itoh and K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, (1988) 466.
- 5) G. Porod, *Kolloid Z.* **124**, (1951) 83.
- 6) "Small-angle scattering of X-rays", A. Guinier and G. Fournet (John Wiley and Sons, New York, Chapman and Hall, London, 1955).
- 7) K. Suzuya, M. Furusaka, N. Watanabe, M. Osawa, K. Okamura, K. Shibata, T. Kamiyama and K. Suzuki, *J. Am. Ceram. Soc.* (in press).

Fig. 5. The scattered intensities of Si-Ti-C-O fibers pyrolysed at 800°, 1000° and 1400°C.