有機-無機変換による Si-C 系繊維の ナノ構造制御

鈴木 謙 爾* 神 山 智 明**
鈴 谷 賢太郎*** 王 穎****

1. は じ め に

金属材料に替って高温酸化性雰囲気の中で使用できる材料として、セラミック材料の研究が盛んである。しかし、セラミック材料は一般に脆くて破壊靱性値が低いという難点がある。この欠点を補うための一つの手法として、無機繊維を強化材料とするセラミックス複合材料が開発されている。特に、無機長繊維は3次元連続織物としてセラミックスと複合することができるので、熱的にも力学的にも信頼性の高いセラミックス複合材料の作製を可能にしつつある。

1975年、東北大学金属材料研究所の矢島ら⁽¹⁾のグループは、新しい有機炭化ケイ素ポリマーを合成し、これを前駆物質として高温焼成することにより Si-C 系無機繊維を作製することに成功した。得られた Si-C 系無機繊維は空気中で 1473 K の高温に 100 ks 程度保持しても 2 GPa 程度の引張強度を保ち、顕著な強度劣化が認められなかったので、一躍多くの注目を集めることになった。その後、この有機-無機変換による Si-C 系繊維の作製プロセスは「Yajima's process」と呼ばれるようになり、今ではその製品はニコロン(Si-C-O 系繊維：日本カーボン(株))あるいはチラノ繊維(Si-C-Ti-O 系繊維：宇部興産(株))の商標名で実用されるまでになっている。

図 1 に示すフロー・チャートから分かるように、「Yajima's process」のキー・ポイントはポリカルボシラン

あるいはポリチタノカルボシランと呼ばれる有機炭化ケイ素ポリマーを熔融紡糸して作られる前駆体有機繊維を無機繊維に変換するところにある。ポリカルボシランあるいはポリチタノカルボシランは Si-C 結合を骨格とする分子量2000程度の有機ポリマーであり、これを不活性ガス雰囲気中で高温焼

図 1 Yajima's process.

* 東北大学教授；金属材料研究所(〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1)

** 東北大学助手；金属材料研究所

*** 日本原子力研究所関西研究所研究員(〒678-12 兵庫県赤穂郡上郡町)

**** 東北大学大学院生

Nano-scale Structure Control of Si-C Fibers by Organic-to-Inorganic Conversion; Kenji Suzuki*, Tomoaki Kamiyama**, Kentaro Suzuya*** and Ying Wang****(*, **, ****Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. ***Kansai Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, Hyogo)

Keywords: polytitanocarbosilane, Si-C-Ti-O fibers, β -SiC clusters, organic-to-inorganic conversion, X-ray small angle scattering
1996年5月14日受理

図2 Si-C-Ti-O系無機繊維の焼成温度と引張強度の関係。

成して熱分解により有機成分を除去して無機化する。ポリカルボシランあるいはポリチタノカルボシランの前駆体有機繊維の形状安定化をはかるため、紡糸直後に不融化处理が施される。工業的には熱酸化による不融化が行われるので、繊維表面の酸素濃度が上昇し、繊維全体の平均値として10質量%前後の酸素の混入は避けられない。最近、電子線照射による不融化处理が行われるようになり、繊維中の平均酸素濃度は5質量%以下に抑えられるようになった⁽²⁾。

ところで、ポリカルボシランあるいはポリチタノカルボシラン前駆体有機繊維の無機化は、焼成温度が973 Kに達すると完了することがNMR⁽³⁾やIR⁽⁴⁾測定から確かめられている。しかし、図2に示すように、無機繊維の高い引張強度は焼成温度が1173~1273 Kの間で急激に実現している⁽⁵⁾。すなわち、無機化が完了しただけでは無機繊維に高い引張強度をもたせることができない。高い引張強度は、原子的尺度の無機的Si-C結合の形成の後に、1170 K前後の高温で無機繊維中に何らかの特異な組織構造が生起することに起因していると推測される。

著者らは、このような考えに基づいて、ポリチタノカルボシラン前駆体有機繊維を焼成してSi-C-Ti-O系無機繊維に変換する過程におけるナノ尺度組織構造の変化をX線小角散乱(SAXS)実験により追跡することを試みた⁽⁶⁾。以下にその観察結果を報告する。

2. X線小角散乱(SAXS)実験

X線小角散乱(SAXS)は、固体のみならず液体中に存在す

る1~100 nmの寸法の構造あるいは組成ゆらぎを同定する簡便かつ強力な手法である⁽⁷⁾。繊維の組織構造は一般に繊維の長手軸と断面内のそれぞれ直行する2方向では異なっている。そこで、X線の散乱ベクトル $\mathbf{h}$ をこれらの2方向にとって、それぞれの方向のSAXS強度を分離して測定する必要がある。これを行うためには、試料に入射するX線ビームは点状ビームでなければならない。従来しばしば用いられているスリット・ビームでは、スリットの長手方向にそってSAXS強度が平均化されてしまい、上述の2方向の分離が明確にできなくなるからである。本研究では、断面積0.5 mm×0.5 mmの入射X線(CuK α)点状ビームが使用された。

本測定のように、微小径の点状X線ビームによる弱いSAXS強度を検出する場合には、検出感度の高いイメージング・プレート(IP)2次元検出器を採用することが賢明である。X線小角散乱スペクトロメーターは、著者らにより設計され、金属材料研究所のマシン・ショップにおいて製作されたものであるが、その性能、仕様ならびに測定手順は参考文献⁽⁸⁾に紹介されているので、ここでは省略する。

図3に、X線ビーム、散乱ベクトル、繊維試料そしてIP2次元検出器の配置の相互関係を示す。IP2次元検出器のX(横)軸上のSAXS強度は散乱ベクトルが繊維の断面内にあるので、繊維断面の構造ゆらぎに対応している。他方、Y(縦)軸上のSAXS強度は散乱ベクトルが繊維の長手軸方向と平行であるので、繊維軸に平行する構造ゆらぎを表している。一例として、ポリチタノカルボシラン前駆体繊維を1400 Kで焼成して得られたSi-C-Ti-O系無機繊維のSAXS強度の測定結果を図4に示す。

図4の中心部すなわち散乱ベクトルの絶対値が小さい領域($h=4\pi \sin \theta / \lambda < 0.2 \text{ nm}^{-1}$)では、横軸方向に延びた強い異方的SAXS強度が観測される。すなわち、繊維の断面内に10 nm程度の寸法の構造ゆらぎが顕著に存在することを示唆している。他方、図4に見られる大きな円は、散乱ベクトルの絶対値が比較的大きい領域($h=4\pi \sin \theta / \lambda = 0.5 \sim 10 \text{ nm}^{-1}$)に繊維方向に無関係な等方的なSAXS強度が観測されることを示している。このことから、1400 K焼成のSi-C-Ti-O系無機繊維には1 nmオーダーの寸法の等方的構造ゆらぎが存在することが分かる。

図3 X線ビーム、繊維試料、散乱ベクトル、イメージング・プレート2次元検出器の配置。

図4 1400 K 焼成 Si-C-Ti-O 系無機繊維からの X 線小角散乱強度の 2 次元プロフィール。

3. Si-C-Ti-O 系繊維の構造

上述した測定結果を定量的に確認するために、図4の横軸($h \perp$ 繊維長手軸)ならびに縦軸($h //$ 繊維長手軸)上の SAXS 強度を散乱ベクトルの絶対値 h の関数としてプロットしたものが図5である。繊維の SAXS 強度が、 $h < 0.4 \text{ nm}^{-1}$ の領域における異方的散乱と $h > 0.4 \text{ nm}^{-1}$ の領域における等方的散乱の二つの寄与から成っていることは一目瞭然である。

著者ら⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾は、図4ならびに図5の SAXS 強度を説明できる Si-C-Ti-O 系繊維の構造として、図6のようなモデルを考えた。すなわち、一本の Si-C-Ti-O 系繊維(直径 $10 \mu\text{m}$ 程度)はモノリシックではなく、直径 10 nm 程度の極細フィラメントを多数束ねた多芯構造を持っている。極細フィラメントのマトリックスはアモルファス構造であるが、直径 1 nm 程度の $\beta\text{-SiC}$ ナノ・クラスターがアモルファス・マトリックス中に均一に分散している。観測された SAXS 強度のうち、小さい h 領域における異方的散乱は極細フィラメントによる多芯構造からの寄与であり、大きい h 領域の等方的散乱はアモルファス・マトリックス中の $\beta\text{-SiC}$ ナノ・クラスターの分散による。

ここで、図2に示した引張強度と焼成温度の関係に議論を戻そう。つまり、Si-C-Ti-O 系無機繊維の構造のどの部分が高い引張強度の発現に寄与しているかという問題である。この問題に対する答を見い出すために、焼成温度の関数として SAXS 強度の測定を行った。図7に示すように、期待に反して、小さい h 領域における異方的散乱は、繊維の有機-無機変換の進行に関係なく、ポリチタノカルボシラン前駆体繊維においても Si-C-Ti-O 系無機繊維においてもほとんど同じように観測された。すなわち、極細フィラメントを束ねた多芯構造は、ポリチタノカルボシランを熔融紡糸する過程で形成され、焼成により無機繊維に変換されてもほぼそのまま保持されている。

ところが、大きい h 領域に現れる等方的散乱は、図8に見られるように、焼成温度により顕著に変化する。特に、焼成温度が 1073 K 以下と 1273 K 以上では SAXS 強度プロフ

図5 1400 K 焼成 Si-C-Ti-O 系無機繊維の異方的ならびに等方的 SAXS 強度. (a) 散乱ベクトル $h \perp$ 繊維長手軸, (b) 散乱ベクトル $h //$ 繊維長手軸。

図6 Si-C-Ti-O 系無機繊維の構造モデル。

ィールが質的に異なっている。焼成温度が 1273 K を超えると、SAXS 強度は高 h 側で Porod 則にのると同時に、中間 h 領域で Guinier 関数に従う。Guinier プロットから求められる析出粒子の慣性半径 R_g は、焼成温度が高くなるに伴い 0.48 nm (1273 K) から 0.98 nm (1673 K) に大きくなる。Porod 則に従うと言うことは、析出粒子とアモルファス・マ

図7 低散乱ベクトル領域における Si-C-Ti-O 系無機繊維の異方的 X 線小角散乱強度プロファイルの焼成温度依存性.

図8 高散乱ベクトル領域における Si-C-Ti-O 系無機繊維の等方的 X 線小角散乱強度プロファイルの焼成温度依存性.

トリックスの間に明確な界面が存在することを意味している. SAXS 強度の絶対値の検討ならびに大角 X 線回折のピーク・プロファイルの解析から, Guinier プロットにより求められた析出粒子は β -SiC ナノ・クラスターであると結論される. SiK-EXAFS の測定からも焼成温度が 1073 K を超えると β -SiC 的な Si-C 結合が形成されることが確かめられている⁽¹²⁾.

4. お わ り に

ポリチタノカルボシラン前駆体繊維を焼成すると, 973 K で無機化が完了し Si-C-Ti-O 系無機繊維が得られる. 多数の極細フィラメントを束ねた繊維構造が保存されているにもかかわらず, 無機繊維の引張強度は極めて低い. しかし, 焼成温度が 1273 K を超えると, β -SiC ナノ・クラスターが極細フィラメントのアモルファス・マトリックス中に明確な界面をもって析出・分散するようになり, 同時に無機繊維の引張強度が急激に増大する.

アモルファス・マトリックス中に析出あるいは埋め込まれたナノ結晶クラスターの寸法, 形状, 存在率, 配列, 界面などを制御することにより, 千変万化の物性を発現できると期待されるが, それらの機構についてはほとんど分かっていない. 本稿でとりあげた課題もその一つである. 今後の発展をしきりに待つ所以である.

文 献

- (1) S. Yajima, J. Hayashi and M. Omori: Chem. Lett., (1975), 931.
- (2) K. Okamura and T. Seguchi: J. Inorg. and Organometallic Poly., **2**(1992), 171.
- (3) T. Taki, M. Inui, K. Okamura and M. Sato: J. Mater. Sci. Lett., **8**(1989), 918.
- (4) K. Suzuya, K. Shibata, K. Okamura and K. Suzuki: J. Non-Cryst. Solids, **150**(1992), 255.
- (5) T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki and K. Okamura: J. Mater. Sci., **23**(1988), 2589.
- (6) 神山智明, 王 穎, 鈴木謙爾, 渋谷昌樹, 山村武民: 粉体および粉末冶金, **41**(1994), 795.
- (7) A. Guinier and G. Fournet: *Small-angle Scattering of X-rays*, John Wiley and Sons, New York, Chapman and Hall, London, (1955).
- (8) Y. Wang, T. Kamiyama and K. Suzuki: Materials Sci. and Eng. A (to be published).
- (9) K. Suzuya, T. Kamiyama, T. Yamamura, K. Okamura and K. Suzuki: J. Non-Cryst. Solids, **150**(1992), 167.
- (10) K. Suzuki: *Physics of New Materials*, Springer Series in Materials Science 27, Ed. by F. E. Fujita, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1994), p. 34.
- (11) K. Suzuki: J. Non-Cryst. Solids, **192/193**(1995), 1.
- (12) N. Umesaki, C. Guy, N. Kamijo, K. Okamura, K. Suzuya and K. Suzuki: J. Non-Cryst. Solids, **177**(1994), 147.