

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第55号

平成4年3月

「高機能性無機繊維と非晶質材の開発と利用に関する研究」

目 次

はじめに

第1章 酸炭化系繊維の製造とその物性

- 第1節 酸炭化系繊維の製造法..... (1)
第2節 酸炭化系繊維の性状とその構造..... (12)
第3節 酸炭化系繊維の物性評価..... (20)

第2章 酸窒化系ガラスの製造とその物性

- 第4節 オルソケイ酸エチルとヘキサメチルジシロキサンからの
シリカガラス繊維の調製..... (27)
第5節 メチル基を含むシリカゲルのアンモノリシス..... (32)

第3章 複合材料の製造とその物性

- 第6節 ゼルゲル法による炭化ケイ素ウイスキー／シリカガラス
複合材料の製造..... (38)
第7節 酸炭化系繊維の複合材への用途開発..... (42)

ま と め..... (49)

研究 成 果..... (51)

英 文 概 要..... (54)

工業技術院

北海道工業開発試験所

特別研究報告書

高機能性無機繊維と非晶質材の開発と利用に関する研究

研究期間

昭和62年度～平成2年度

研究担当者

河端 淳一, 鈴木 良和, 下川 勝義

植田 芳信, 鶴沼 英郎, 矢部 勝昌

関口 逸馬, 山口 義明 *

目 次

はじめに

第 1 章 酸炭化系繊維の製造とその物性

- 第 1 節 酸炭化系繊維の製造法…………… (1)
- 第 2 節 酸炭化系繊維の性状とその構造…………… (12)
- 第 3 節 酸炭化系繊維の物性評価…………… (20)

第 2 章 酸窒化系ガラスの製造とその物性

- 第 4 節 オルソケイ酸エチルとヘキサメチルジシロキサンからの
シリカガラス繊維の調製…………… (27)
- 第 5 節 メチル基を含むシリカゲルのアンモノリシス…………… (32)

第 3 章 複合材料の製造とその物性

- 第 6 節 ゼルゲル法による炭化ケイ素ウイルカー／シリカガラス
複合材料の製造…………… (38)
- 第 7 節 酸炭化系繊維の複合材への用途開発…………… (42)

ま と め…………… (49)

研 究 成 果…………… (51)

英 文 概 要…………… (54)

はじめに

ファインセラミックスの技術開発は、科学技術会議第12号答申において新素材の重要な研究開発分野として強く指摘され、また、北海道の地域振興政策として、セラミックス関連のニーズに対する基礎技術の必要性が求められた。これらを背景にして当所では、本研究を昭和62年度から平成2年度までの4年間、工業技術の特別研究として取り上げるに至った。

本研究で取り上げた酸炭化系繊維は当所で昭和58年から行われた工業技術院特別研究「松前産滑石の高度利用に関する研究」と「農業廃棄物の工業原料化に関する研究で見いだされ、また、酸窒化系非晶質材は当所の経常研究で開発された。

本研究は上記研究成果を基に、さらにその技術開発を系統的に発展させたものである。即ち酸炭化系繊維、酸窒化系非晶質材の製造技術の開発と材料の物性評価、及びこれらを高機能性複合材料へ用途開発し、化学工業やバイオ関連工業など幅広い分野で利用される材料として、ニーズに応えるための基礎技術の確立を目指すと共に、地場産業の育成と振興に貢献することを目標にして行ったものである。

本研究は、次の項目に基づいて進められた。

1) 酸炭化系、酸窒化系繊維の製造法の確立：

両繊維の生成機構を検討し、最適合成条件を明らかにする。さらに、生成物の性状と機能を明らかにして材料評価を行う。

2) 酸窒化ガラスの製造法の確立：

生成機構を検討し、最適合成条件を明らかにする。さらに生成物の性状と機能を明らかにして、材料評価及び用途開発を行う。

3) 高機能性複合ガラスの製造：

上記繊維とガラスの複合性を検討し、製品の機能評価を行い、繊維の用途開発を図る。

本報告は、これらの研究成果を3章7節の構成でまとめたものである。

第1章 酸炭化系繊維の製造とその物性

第1節 酸炭化系繊維の製造法

下川 勝義, 関口 逸馬, 鈴木 良和, 植田 芳信

1. 緒言

ケイ素を含む天然鉱物あるいは籾殻を原料とする各種セラミックスの合成は、これまで多く試みられている¹⁾²⁾³⁾。一方セラミックス繊維は、繊維複合材料のマトリックス強化材として利用されている。

著者らは、ケイ酸塩鉱物及び籾殻炭化物を原料としてセラミックスを合成する中で、気相反応によるケイ素、酸素、炭素の3元素から成るセラミックス繊維を見いだした⁴⁾。この繊維は単なるSiC及びSiO₂の混合物ではなく、SiCからSiO₂に至る組成からなるSi-O-C系の物質であり、2層あるいは3層からなる複合傾斜構造を有する円柱状の形状をしたアスペクト比の大きな繊維であることが分かった。しかし、この反応はSiC及びSi₃N₄の合成に類似していることが予想されるものの、これまではこの繊維を多量に合成することが困難なことから、生成条件を解明するまでには至らなかった。そこで、本報告は繊維の生成率を高める幾つかの因子について検討した。即ち、合成条件と反応生成物の性状との関係を明らかにし、さらに、反応生成機構についても検討した。

2. 実験方法

2.1 Si-O-C系繊維の合成

原料には籾殻炭化物を用いた。これは、350~400℃でむし焼き状態で調整された市販品のクン炭で、100メッシュ以下に粉碎したものである。籾殻炭化物(RHCあるいは、(SiO₂+C)と略称)の元素分析値は、炭素が56.63wt%，水素が1.82wt%，酸素が7.47wt%，窒素が0.45wt%であり、工業分析で求めた二酸化ケイ素値は32.61wt% (dry ash)である。また、反応生成機構を検討するために、標準試料として、Si(99.99%)、SiO(99.9%)、SiO₂(Aerogil silica)を、炭素は市販のカーボンブラックを用いた。反応ガス(Ar,

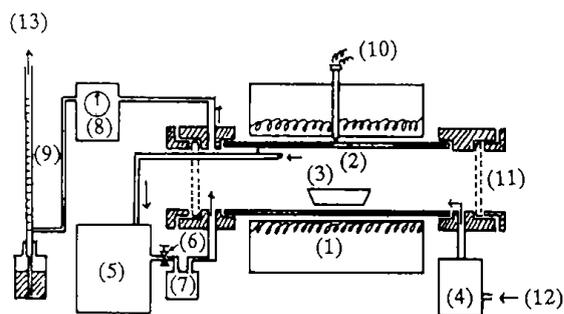


Fig.1 Apparatus for synthesis of ceramic fiber.

(1) Furnace, (2) Reactor, (3) Sample, (4) Gas Flow Meter, (5) Gas Chromatograph, (6) Needle Valve, (7) Dry Vacuum Pump, (8) Dry Gas Meter (9) Lather Flowmeter, (10) Thermocouple, (11) Window, (12) Gas inlet, (13) Gas outlet.

N₂, H₂, CO, CO₂) は、いずれも99.9%以上のもので反応系内に直接導入した。

合成装置を図1に示した。装置は横型電氣管状炉であり、反応管は内径28mmφ、長さ1mの磁製管で、外気とは完全に遮断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℃付近から約15cm離れた1200℃付近の反応管壁にリング状に生成する。そして、管壁から反応管径の中心に向かって成長していく。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も温度分布が分かるように、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。反応ガスはマスフローコントローラーによって一定流量を流した。反応後の生成ガスの一部はガスクロマトグラフの試料導入口を通り、もとの反応系内に戻した。これは、小型のドライ真空ポンプによって微量のガスを流し、系内の圧力差及びガスの対流などが、できるかぎり発生しないように配慮して行った。また、反応後のガス量を乾式ガスメーターと石鹼膜流量計によって一定時間

ごとに測定し求めた。

実験手順は、1 g の粗穀炭化物あるいは標準試料 (Si, SiO, SiO₂) をムライト質磁製ポートに入れ、反応管中央に設置した。その後、反応ガス (Ar, N₂, H₂, CO, CO₂) を単独あるいは混合ガス (例えば N₂ : H₂ = 1 : 2 vol %) として系内を十分置換した後、所定流量 (0 ~ 60 ml / min) のガスを流した。ガス流量が零の場合とは、そのガスで十分置換した後、流通を止め、ガスを保持した状態をいう。昇温速度は 1200°C までは 30°C / min で昇温し、1200°C ~ 所定温度までは 10°C / min で昇温した。反応温度は 1440°C ~ 1550°C で、反応保持時間は 30分 ~ 4 時間と変化させた。また、所定の反応温度から 800°C までは 2 時間で降温し、その後は自然放冷した。なお、反応終了後から室温付近までの間、所定のガスを微量流し、空気などが入らないようにした。放冷後、生成物を系外に取り出し、分析用試料とした。また、合成した繊維から遊離炭素あるいは炭化水素化合物 (HC) などを除去するため、650°C で 2 時間マッフル炉を用いて、空气中で焼成した。

2.2 Si-O-C 系繊維の観察及び分析

合成した繊維の形状は、走査型 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM, 日立製作所製 H-800NA 型, 200KV) で観察した。繊維の結晶構造は、X 線回折装置を用いて粉末法 (XRD) により同定した。熱分析は、示差熱天秤 (DTA-TG, 理学電機製) を用い、昇温速度 10°C / min で測定した。繊維中の C 及び O の元素分析では、O / N ANALYZER EMGA-550 型、および C / S ANALYZER EMIA-511 型 (堀場製) によって分析した。反応生成ガスはガスクロマトグラフによって分析した。この場合に使用したカラムはモレキュラーシーブ-5 A (3 m / m φ × 3 m, カラム温度 35°C), 活性炭 (3 m / m φ × 3 m, カラム温度 100°C), あるいはポラパック-Q (3 m / m φ × 3 m, カラム温度 100°C) である。また、キャリアーガスは Ar ガスを用い 50 ml / min の条件で分析した。

3. 結果と考察

3.1 Si-O-C 系繊維の最適生成条件の検討 繊維生成量に対する反応温度と各種反応ガスの

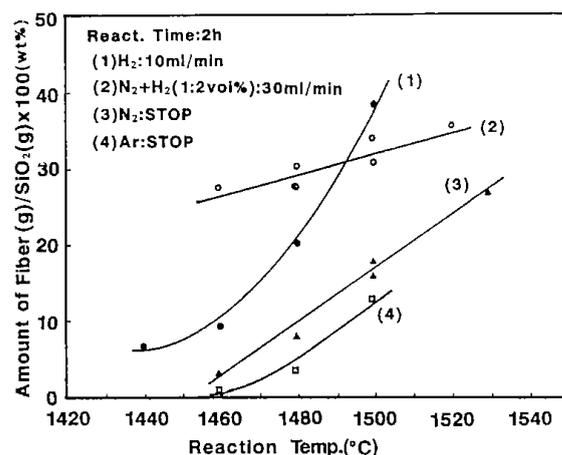


Fig.2 Effects of reaction temperatures on producing amount of ceramic fiber.

影響について図 2 に示した。Ar と N₂ ガスの場合は、ガスを系内に閉じ込めた状態 (STOP) で行った結果を示し、H₂ の場合は 10 ml / min で流して行った。N₂ + H₂ (1 : 2 Vol %) の混合ガスでは 30 ml / min で流通させた場合を示した。いずれも、反応温度の上昇と共に繊維生成量は増加した。また、Ar 及び N₂ ガスを用いるより、H₂ ガスを微量流すことにより、繊維生成量は 2 倍以上増加した。さらに、N₂ + H₂ の混合ガスでは、反応温度に対し比較的ゆるやかな勾配を示しており、低温側から高温側まで繊維生成の温度範囲が広く、安定して生成することが分かった。特に N₂ ガス単独では少ない生成量を示しているにもかかわらず、N₂ + H₂ の混合ガスでは高い値を示した。このことは、H₂ が原料中の SiO₂ 成分の還元に寄与するなど、反応生成過程に、このガスが大きく影響を与えているものと考えられる。

このようにして合成された繊維状生成物の写真を図 3 (a) に、TEM 像を図 3 (b) に示した。繊維状生成物は、いずれの条件の場合も 1150°C 付近の反応管の管壁に生成し、図でも明かなように、管壁から反応管径の中心に向かって生長しており、管径を塞ぐように生成しているのが分かる。また、図 3 (b) に示した TEM 像では、アスペクト比の大きな繊維であることが分かった。この時の繊維状生成物の代表的な X 線回折分析結果の例と、同じくそれを空气中 800°C で焼成した試料の結果と合わせて図 4 (a), (b) に示した。実験で使用した各種反応による生成物の X 線回折結果では、いずれのガ

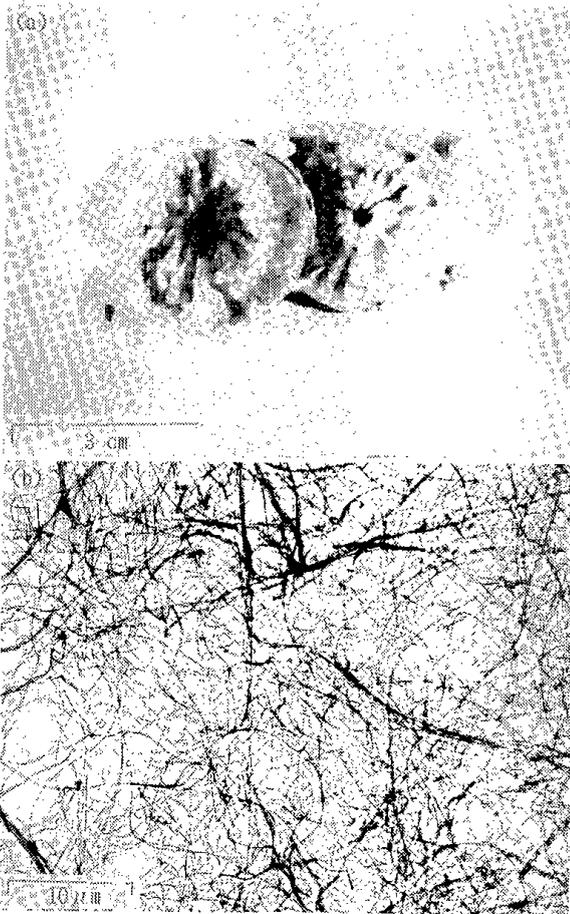


Fig.3 Photographs of ceramic fiber (a) and the TEM image (b).

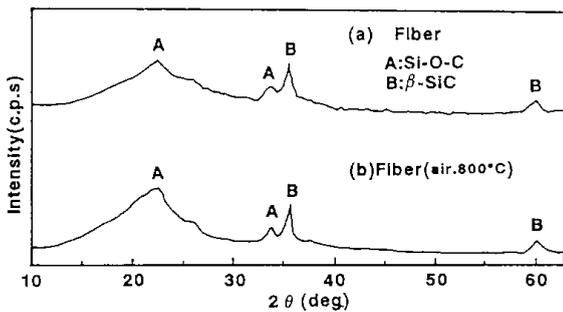


Fig.4 XRD results of fiber (a), and calcinated (a) at 800°C in air (b).

ス雰囲気中で合成した繊維についても同じ傾向を示した。図中Aの位置が前報⁴⁾で示した Si-O-C 系繊維に相当し、他に β-SiC あるいは $2\theta = 22.8^\circ$ の位置に微量の α-クリストバライトが認められる場合もあるが、その殆どは、図4に示したように微結晶質の繊維である。また、いずれも空気中 800°C で焼成しても殆ど変化を受けない物質であ

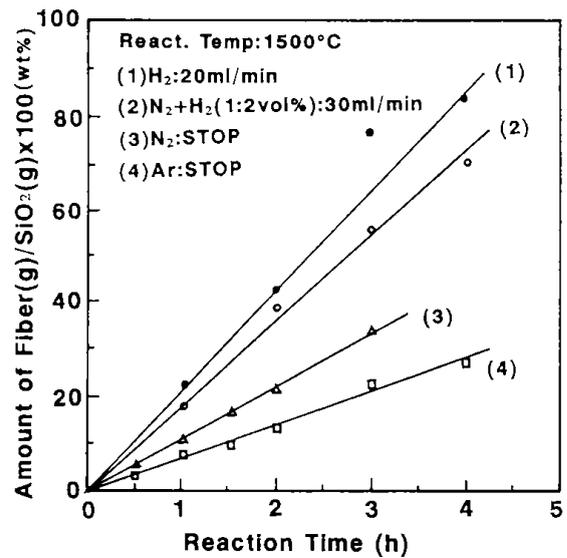


Fig.5 Effects of reaction times on producing ceramic fiber.

る。

繊維生成量に対する反応時間の影響を図5に示した。いずれのガス雰囲気中で合成した繊維も反応時間に対して直線的に増加することが分かる。また、H₂ガス(20ml/min)で4時間反応させると、その生成量は原料中に含まれる SiO₂量の約85 wt%にも達しており、また、N₂+H₂の混合ガスでも高い値を示した。

繊維状生成物の写真を合成条件1480°C-2h及び1520°C-2hの場合についてそれぞれ図6(a),(b)に、また、1520°C-2h及び1550°C-2hで合成した時のSEM像を図7(a),(b)に示した。図6(a)は、1480°Cで合成した繊維で、いずれのガス雰囲気でも、図のようなスポンジ状で柔らかい弾力性に富んだ物質が得られた。図6(b)は1520°Cで合成したもので、硬質の弾力性に欠けた繊維になっている。また、図7(a)のSEM像では、繊維の形状から弾力性の低下が分かる。さらに、図7(b)の1550°Cで生成した繊維は表面が熔融し始めており、反応温度が高いと繊維の形状を失うことが分かった。また、繊維は高い温度の輻射熱によってもその表面が加熱され、時間と共に変化することが分かった。この場合、反応温度が高くても保持時間が短時間であれば繊維表面の変化は認められなかった。繊維の最適な生成条件として、弾力性のある繊維を合成するには、比較的低温でゆっくり反応させるか、あるいは、高温で反応させる場合には、生成した

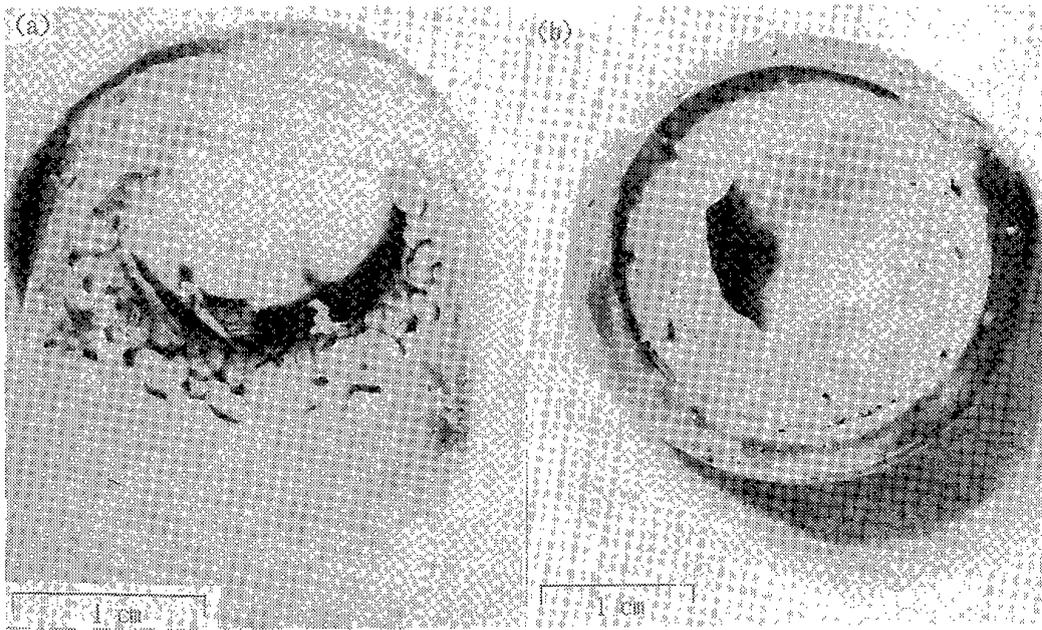


Fig. 6 Photographs of ceramic fiber synthesized; (a) at low temperature (1480°C), and (b) high temperature (1520°C).

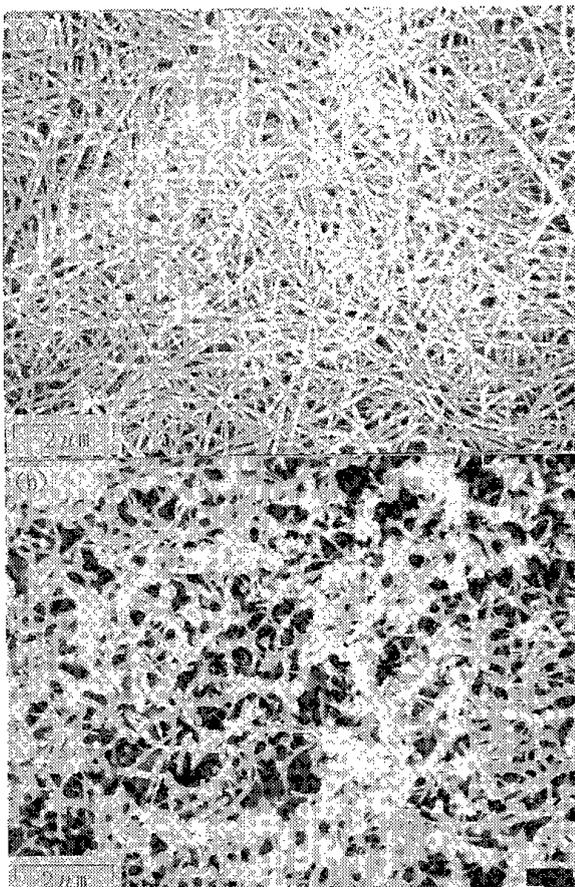


Fig. 7 TEM Images of ceramic fiber synthesized; (a) at 1520°C for 3hrs in N₂, (b) at 1550°C for 2hrs in N₂.

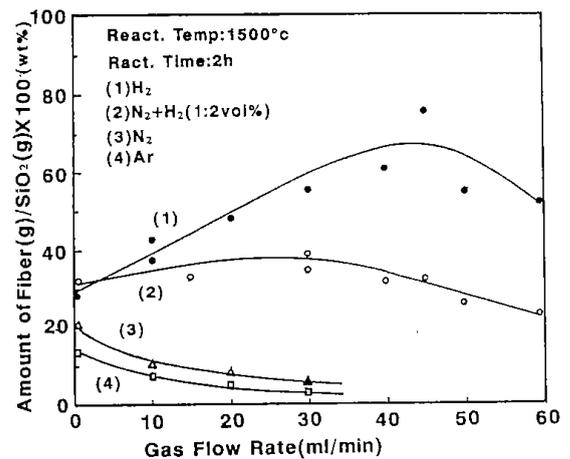


Fig. 8 Effects of gas flow rates on producing ceramic fiber.

繊維が高温にさらされないように輻射熱の弱い位置に移動させることが必要である。

次に、繊維生成量に対するガス流速の影響を図8に示した。これは反応温度1500°C-2 hの結果であるが、Arあるいは、N₂を流通させた場合は、ガスを閉じ込めた場合より繊維の生成量は減少し、ガス流量30ml/min以上では原料中のSiO₂量に対して5 wt%以下になった。しかし、H₂あるいはN₂+H₂の混合ガスでは、反応ガスを流通させても生成量は減少せず、逆に増加の傾向を示した。

しかし、ガス流量の影響による繊維生成の範囲は狭く、30~40ml/minで極大値を示し、また、H₂ガスが40ml/min以上の流速では、灰色に近いスグラ状の物質が生成し、これのX線回折分析の結果では α -クリストバライト、ケイ素及び β -SiCなどが微量含まれている繊維であることが分かった。このことから、H₂を添加させる反応系では、ガス流量が約40ml/min、ガス線速度(L.V.)にして、0.7cm/sec程度で反応することが、繊維生成に好ましかった。

3.2 スケールアップ

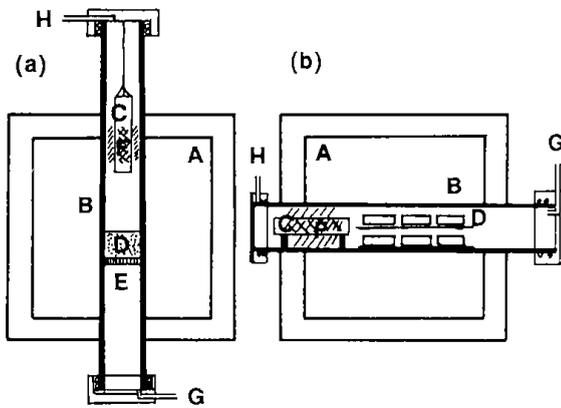


Fig.9 Apparatuses(tubu dia:50 mm ϕ)of (a) vertical type,and (b) horizontal type.

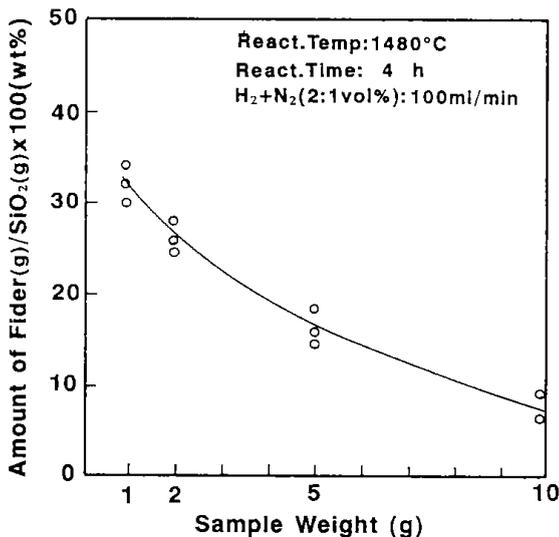


Fig.10 Yield of fiber products from rice hull carbide by using a reactor with tube of 50 mm dia.

次に、繊維を多量に合成する目的で、前記の条件を基にして内径50mm ϕ の反応管に於けるスケールアップを試みた。その時の縦型(a)と横型(b)の反応装置の概略を図9に、また、横型(b)に於ける繊維生成量と試料量との関係を図10に示した。図で明らかなように、試料量が少ない場合でも、反応管径を28mm ϕ から50mm ϕ に大きくすると、繊維生成量は急激に減少した。これは、反応初期に生成したSi-O-C系の気相種が管径の中央付近から出口側に向かって螺旋状に流れていることから、管径が大きくなったことによって、析出ゾーンで管径に接触せずに流出する量が増加するため、繊維生成量が減少したものと考えられる。そこで、反応管内部の繊維析出ゾーンに外径42mm ϕ のムライトチューブを挿入した。その結果析出量を大幅に増加することが出来た。しかし、50mm ϕ において試料量を増加すると極端に減少した。この時の試料残留物のX線回折結果ではその殆どが β -SiCであった。また、縦型ではガスの対流が激しく繊維生成量は横型の1/2以下であった。

3.3 繊維生成物の熱的安定性

合成過程で繊維が輻射熱やCOなどの反応生成ガスの影響で、前述の通り表面変化が認められたが、繊維の熱的安定性を調べるため示差熱分析装置を用いて、空気中あるいはArガス雰囲気中における熱変化を調べ、その酸化温度などについて検討した。また、この繊維状生成物には非晶質SiC及びSi₃N₄が含まれている可能性があるため、同じ原料である籾殻炭化物から合成した高純度な β -SiC及び α -Si₃N₄ウイスカーの熱分析結果も合わせて図11に示した。繊維はAr、N₂及びN₂+H₂の混合ガスを用い、1480°C-2hで合成した未処理のものについて示した。Arガス中で合成した繊維は、1075°Cに発熱ピークを持ち、9.61wt%の重量増加を示した。一方、N₂ガス中で合成した繊維は、1083°Cに発熱ピークを持ち、9.46wt%の重量増加を示す曲線が得られ、繊維の生成温度と酸化温度とが非常に接近していることが分かった。ここでは、Ar、N₂ガス雰囲気中で合成した繊維について示したが、N₂+H₂の混合ガスの場合も同様の傾向を示した。また、不活性ガス気流中(Ar:20ml/min)における繊維のDTA-TG曲線についても検討した。ここでは、875°Cに重量変化の伴わな

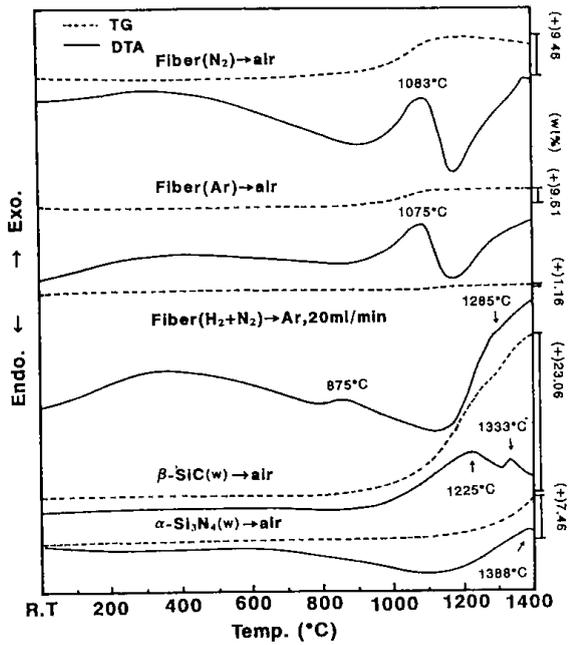
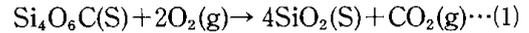


Fig.11 Results of DTA-TG of ceramic fiber.

い発熱ピークと1285°Cに重量増加 (1.18wt %) を伴う発熱反応と考えられるピークが得られたが、これについてはまだ明らかではなく、現在検討中である。しかし、不活性ガス中では1350°Cまでは色、形など殆ど変化を受けないが、これ以上の高温では体積の縮小が認められた。 β -SiCでは1225°Cと1333°Cの発熱反応に伴う重量増加23.06 wt %が得られ、 Si_3N_4 では1200°C付近から徐々に重量増加し、全体で7.46wt %の重量増加を伴う発熱反応 (1388°C) を示し、酸化されていることが分かる。このように、合成した繊維状生成物はSiC及び Si_3N_4 とは明らかに異なるDTA-TD曲線を示し、空気中では1000°C付近から徐々に酸化されることが分かった。さらに、この繊維状物質の炭素量および酸素量を元素分析によって求めた。炭素量は全体の3.52~7.50wt %を、酸素量は、42.50~43.28wt %と大きくバラツキのある値が得られた。しかし、これらの値から平均の炭素および酸素割合を、Si-O-Cの組成に当てはめて推算すると、 $\text{Si}_{1.0}\text{O}_{1.5}\text{C}_{0.25}$ なる組成が推定される。

次に、これらをもとに前記の酸化反応による重量増加について考察する。上記繊維の組成を整数値にし、 $\text{Si}_4\text{O}_6\text{C}$ と仮定すると、酸化反応は次式で示される。



酸化による固体の重量変化は(1)式から、9.06wt %の増加が求められる。一方、合成によって得られた繊維のTG変化から、1400°Cまでの全重量変化が約9.5wt %の増加であり、このことは推定値に近く、推定した物質の組成との相関性が考えられる。

3.4 繊維の生成機構

3.4.1 反応生成物の分析

推定したSi-O-C繊維を合成する場合、その原料組成及びガス雰囲気などがSiC及び Si_3N_4 の合成に近い反応系で進行している。しかし、この繊維を合成するためには原料である SiO_2 中の酸素が、どのような形で反応に関与しているかが、一つの重要な因子となる。そこで、靱殻炭化物を原料として繊維を合成した場合の反応生成ガスについて検討した。

反応条件のうち、反応温度1480°C、 N_2 ガスを閉じ込めた系(STOP)における反応生成ガスの組成

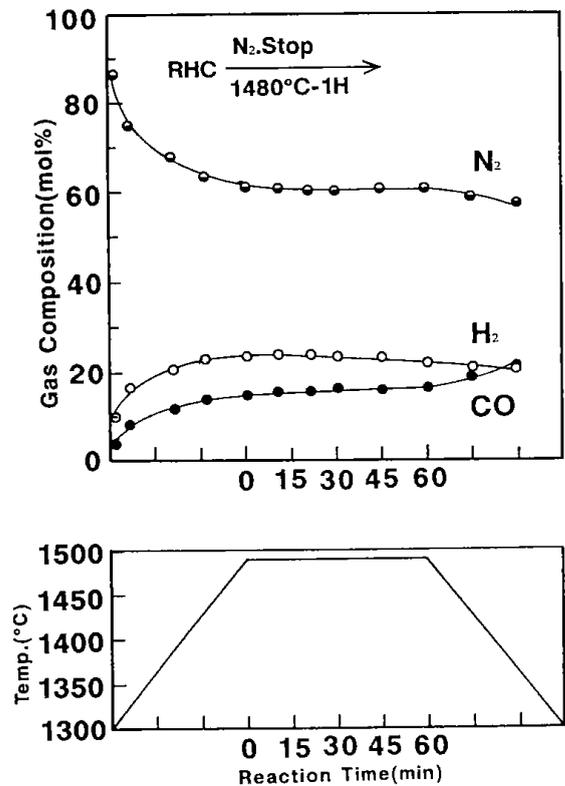


Fig.12 Change of gas composition with passage time at each of reaction temperature.

とその径時変化についての代表例を図12に示した。図は、反応温度を1480℃にして、N₂ガスを閉じ込めた系で行った場合を示した。この時の生成ガスはH₂とCOガスであるが、反応温度が1300℃以上になると、これらのガス組成が増加し、所定の反応温度ではH₂が初期に極大値をとり、以後漸減した。また、所定の反応温度ではCOの増加傾向は小さくなるもののわずかに増加した。しかし、反応を止めるとH₂ガスは殆ど変化しないが、COガスは急に増加する傾向を示した。さらに、N₂ガスは生成ガスとは逆に温度上昇と共に減少し、反応温度域では一定の値を示した。通常、1480℃の高温でSiO₂+CにN₂がある系では、Si₂ON₂、Si₃N₄あるいはSiCが生成する。これに伴ってN₂の濃度が減少し続けるはずであるが、反応温度域では一定の値を示している。このことは、繊維が多量に生成している温度であり、反応系では、SiOとCOも多量に生成しているものと考えられる。しかし、この系では繊維生成量は僅かしか生成していないことから、生成したCOが合成された生成物の再酸化を促進している可能性があり、このことが、N₂との反応を抑制していることに起因しているものと考えられる。また、反応を止め、温度が下降すると共にCOガス組成が増加の傾向にあり、反応温度域では、このCOが消費されていることを示している。このことは、この反応温度領域では反応生成物の間で、ある平衡を保っているものと考えられる。すなわち、この反応条件での繊維生成量が17.6wt%あり、COガスが繊維生成に対し有利に働いているものと考えられる。加えて、この反応の昇温時に微量のCH₄とCO₂および痕跡程度のC₂H₂が認められたが、1000℃以上の温度ではCH₄を除き他は消失した。また、この反応系でのO₂は認められなかった。

次に、反応条件の内、雰囲気ガスをそれぞれ(a)：H₂(stop)あるいは(b)：N₂(stop)で反応した場合の、試料容器内残留物の代表的なX線回折図を図13に示した。(a)のRHC+H₂(stop)では、β-SiCのみが生成し、この時の、繊維生成量は21.6wt%であった。また、(b)のRHC+N₂(stop)での繊維生成量は17.6wt%であるが、この時のXRDの結果から、残留物中にSi₂ON₂、β-SiCおよびα-クリストバライトなどが生成し、Si₃N₄は認められなかった。これまでの反応結果では、反

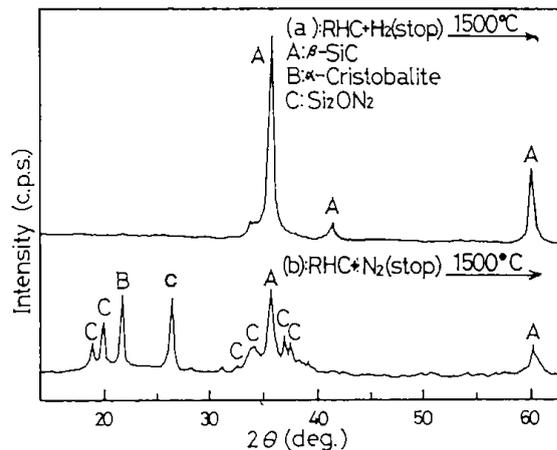
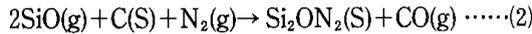


Fig.13 XRD of residual sample;(a) after reaction in H₂(step),(b) after reaction N₂(stop).

応ガスがH₂を含まない場合の試料残留物中には、α-クリストバライトが生成したが、H₂ガス添加の場合は、反応ガスを流通させても、閉じ込めた状態でもα-クリストバライトは生成しなかった。

3.4.2 反応容器による影響

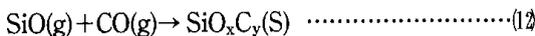
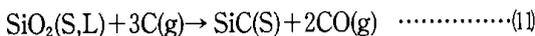
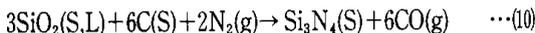
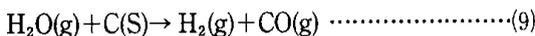
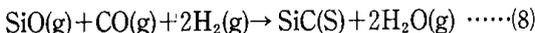
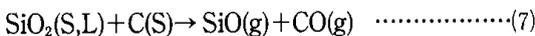
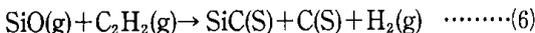
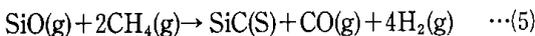
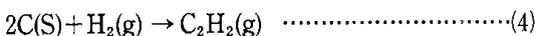
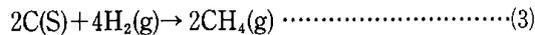
これまでに示した反応に用いた試料容器の材質はムライト質であるが、アルミナ、カーボン及びムライト質などの試料容器の種類によって繊維状生成物の生成量は大きく異なった。例えば、N₂ガス中、1500℃の場合、試料容器をそれぞれ替えたときの繊維生成量は、アルミナ容器で0 wt%、カーボン容器で3.0wt%、ムライト質容器では17.6 wt%であった。このムライト質容器のEPMAによる分析結果では、Ca,Fe,Ti,K,Naなどの微量元素が含まれていることが確認された。また、穀殻中にも微量元素があり、これらの影響により、SiOガスの発生を促進させるケイ酸塩融体が生成している可能性が考えられる。これに関し、Si₃N₄の合成において、ケイ酸塩融体を生成する添加剤を加えたとき、その添加量が多い場合は、α-Si₃N₄は生成せず、Si₂ON₂及びβ-SiCが生成することが指摘されている⁵⁾⁶⁾。また、このケイ酸塩融体が融剤として働くとき、SiO₂とCとの反応を促進させる効果があると言われており、図13(b)で示した反応に、この傾向が顕著に表れていると考えられる。即ち、融体中のSiOガスの濃度が高くなると、(2)式の反応によりSi₂ON₂の生成が導かれる。



逆に Si_2ON_2 の存在から、その原料となる SiO と、反応による多量の CO の生成を示唆している。また、図13(a)の $\text{RHC} + \text{H}_2$ (STOP) のように、原料中に固体炭素(C)と H_2 が存在する系では、 SiC の生成が起きやすくなる可能性がある。しかし、ガスの流通を止めた状態 (STOP) では、反応により生成した CO が、そのまま系内に留まるため、生成した SiO が、この CO ガスによって再酸化されることが考えられる。しかし、 $\text{RHC} + \text{H}_2$ (STOP) の系では、試料残留物中には SiO_2 は生成せず、 β - SiC と系外に多量の Si-O-C 繊維が生成していることから、この H_2 は触媒作用をしているものと考えられ、系内に濃度の高い SiO と CO が生成していたことが推察される。

3.5 標準物質による検討

上記の結果に基づいて、繊維が多量に生成する条件を明らかにするため、生成反応に係わる可能性の高い反応式を以下に示す⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾。



$$(x = 0 \sim 2, y = 1 \sim 0)$$

(3), (4)式は、固体カーボン表面での炭化水素生成反応であり、これから、(5), (6)式のような反応が起きる可能性がある。また、(10)式は SiO_2 の還元窒化の全反応であり、(11)式は還元反応の全反応であるが、(10), (11)式および(7)式のように、いずれの反応系中においても、気相種である SiO や CO を生成する反応である。また、(8)式のように、 H_2O が生成する可能性はあるが、(9)式のように、水性ガス反応によって CO と H_2 にまで進行すると考えられる。これらの反応は複合的に起きるもので、(8), (9)両式から、結果として H_2 は触媒的な働きをしている、また、(10), (11)式のように多量に生成した CO の中で、(7)式で生成した SiO と反応して、

(12)の反応が起き、繊維が生成すると推察される。これらのことから、この SiO_xC_y 繊維が SiO と CO の反応によるものであるか、どうか、あるいは H_2 がこの反応に有利に働いているのかを調べるために、 Si 源を標準試料である SiO に、炭素源を CO からの炭素とし、70% H_2 と30% CO の混合ガスを $10\text{ml}/\text{min}$ で流通させ、反応温度 1480°C の条件下に於ける反応を試みた。その時のガス組成とガス

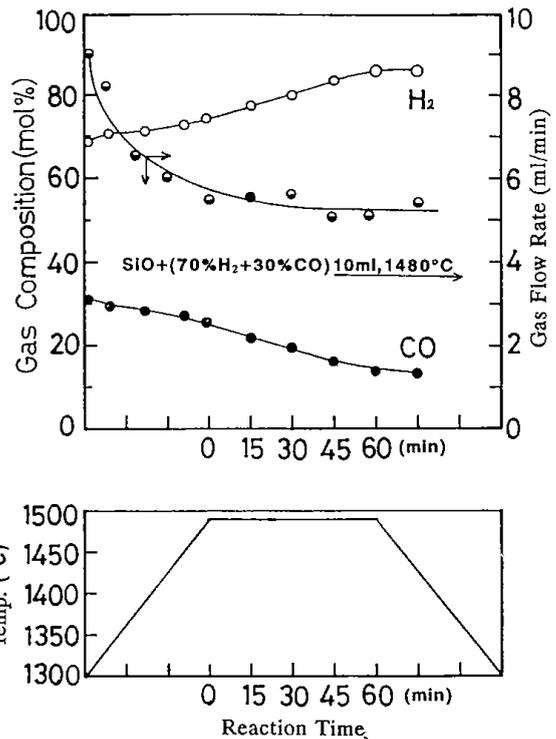


Fig.14 Changes of gas composition and quantity with passage time at each temperature.

量の径時変化を図14に示した。

1300°C から反応温度が上昇すると、 CO ガスの組成は減少し、 H_2 ガスは増加した。また、ガス流量は減少し、反応温度 1480°C を保持した間では、ほぼ一定の値を示した。この場合の混合ガス (70% H_2 + 30% CO) は $10\text{ml}/\text{min}$ の流速で系内に導入しているが、しだいに減少し、 1480°C の所定温度に於けるガス流量は約50%にまで減少し、ほぼ半分が反応に消費されていることを示している。これは、 SiO の酸化と SiO_xC_y 繊維に消費されたものと考えられる。また、この時のガス組成のうち、 H_2 ガスが増加しているが、これは、 CO ガスが消費されて減少した分だけ H_2 ガスが相対的に増加

したもので、実際には、殆ど変化していないことを示している。さらに、この時の試料残留物のX線回折分析結果を図15に示した。その結果、 α -クリストバライトと β -SiCが確認され、SiOの酸化とCOの解離が起きていることを示している。また、図15はSiO+(70% H_2 +30%CO)の反応系

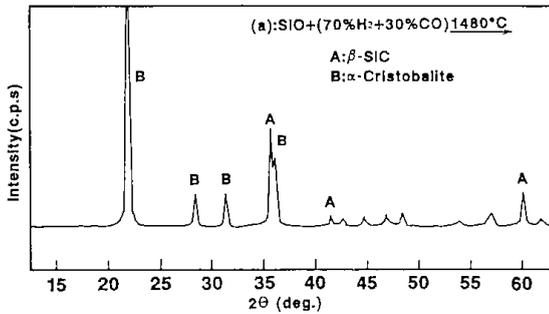
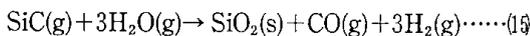
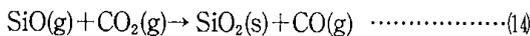
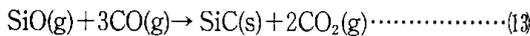


Fig.15 XRD of residual sample after reaction of SiO+(70% H_2 +30%CO) system at 1480 °C.(b) deposits on boat side around sample.

の場合を示したが、SiO+CO反応系のX線回折分析結果でも、同じ傾向を示した。図15の試料残留物のXRDでは β -SiCと α -クリストバライトの相対強度比が30：70であるのに対し、SiO+COの反応系では20：80の値であった。このように H_2 を添加した系のほうが繊維生成量は増加する傾向を示した。これらの反応系において、 H_2 が係わる反応式(8)の他にSiO₂が生成すると考えられる反応式を次に示した。



(8)式ではSiO、CO及び H_2 からSiCと H_2O が生成する。(8)式で得られた H_2O は生成したSiCを再び分解するといわれており、(15)式のように、このSiCがSiOあるいはSiO₂にまで酸化される可能性がある。(13)式はSiOとCOからSiCとCO₂が生成する反応であるが、(14)式のように、さらにCO₂はSiOと反応してSiO₂にまで酸化される可能性があるものと考えられる。また、反応条件や生成物SiOあるいはCOの濃度さらに、炭素の有無によって、これらの反応系も異なってくるが、 H_2 を添加しない反応系では、 α -クリストバライトが多く生成しており、前記反応式に示したよう

な反応が起きていることを示唆している。しかし、図14に示したように、 H_2 を添加した系では H_2 ガスは殆ど消費されておらず、繊維生成の反応過程において、この H_2 は触媒的な働きをしているものと考えられ、同時にSiOおよびSiCなどの再酸化を抑制する効果があるものと考えられる。従ってこのような系では、濃度の高いCO雰囲気の中でSiOと反応してSiO_xC_yが合成されるものと考えられる。また、この系では、固体カーボンが含まれていないためにSiO₂への酸化反応を促進されたものと考えられ、図13(a)に示したX線回折結果では H_2 を添加することによって、SiO₂への転化は殆ど示さなかった。

これらの考えを確認するため、標準試料にケイ素源としてSi、SiO、SiO₂を用い、炭素源として固体カーボン、CO及びCO₂ガスを用いた繊維の合成を行った。この反応で生成した試料容器残留物のX線回折分析結果から、生成物の組成と繊維状生成物の生成量との関係を表1に示した(但し、表中の繊維生成量F.Ewt%の値は、いずれの原料もSiO₂に換算した時の値を示した)。ケイ素源をSi(S)とした場合は、繊維状生成物は、いずれの場合も生成されなかった。SiとCの場合は、直接炭化反応が起こり β -SiCのみが生成し、CO、CO₂ガスの場合は、 α -クリストバライトなどが生成し、酸化反応が起きていることが分かった。ケイ素源をSiOにした場合は、炭素源をCO₂とした場合を除いて、いずれも繊維状生成物が合成された。これらのことは、SiOと反応で生成した、あるいは添加したCOガスとの反応によって、繊維状のSiO_xC_yが生成するものと考えられるが、CO₂ガスのような反応ガスの存在では、系内のSiOは α -クリストバライトにまで再酸化されるものと考えられる。また、ケイ素源をSiO₂にした場合は、固体カーボンを炭素源にした場合を除いて繊維状生成物は得られなかった。固体カーボンを用いた場合は、(7)式のSiO₂+C \rightarrow SiO+COの反応が起きるために繊維状生成物が生成されているものと考えられる。

これらの結果から、原料から気相種として生成したSiOとCOにより気相反応によって、繊維状SiO_xC_yが生成されるものと考えられる。

4. まとめ

Table.1 Relation between results of x-ray diffraction pattern of residual material in sample and amount of formed fiber in each of reaction systems.

System		Gas Feed (ml/min)	Relative Intensity				* F. E (wt%)
			β -SiC (%)	α -Cri, (%)	α -Quartz (%)	Si (%)	
1	Si + C	-	100	-	-	-	0
2	Si + CO	20	94	5	1	Tr	0
3	Si + CO ₂	20	30	70	-	-	0
4	SiO + 2C	-	75	25	-	-	5.7
5	SiO + CO	20	20	80	-	-	20
6	SiO + CO ₂	20	-	100	-	-	0
7	SiO+(H ₂ 70,CO30%)	10	30	70	-	-	25
8	SiO ₂ + C	-	40	60	-	-	17
9	SiO ₂ + CO	20	Tr	99	-	-	0
10	SiO ₂ + CO ₂	20	-	100	-	-	0

*F. E : fiber efficiency = amount of fiber(g)/SiO₂(g)×100

靱殻炭化物から繊維状 SiO_xC_y を多量に合成するための反応条件と生成機構について検討した結果をまとめると、以下のとおりである。

(1) 反応温度が上昇すると、それと共に繊維生成量は増加した。また、Ar 及び N₂ ガスを単独で用いるより、N₂ ガスに H₂ ガスを添加して微量流すことにより、繊維生成量は 2 倍以上に増加した。さらに、N₂ + H₂ の混合ガスでは、反応温度に対し、繊維生成量は低温側から高温側まで比較的ゆるやかな勾配で増加し、繊維生成の温度範囲が広く安定していることが分かった。

(2) いずれのガス雰囲気中で合成した場合も、生成する繊維量は反応時間に対して直線的に増加することが分かった。また、H₂ ガスで 4 時間反応させると、その生成量は原料中の SiO₂ に対して約 85wt % にも達し、また、N₂ + H₂ の混合ガスでも高い値を示した。

(3) 繊維生成量に及ぼすガス流速の影響とし

て、ガスを閉じ込めた場合より Ar 及び N₂ を流通させた方が、生成量は減少した。また、H₂ 及び N₂ + H₂ の混合ガスでは、流通させた方が生成量が増加した。しかし、ガス流速の影響する範囲は狭く、30~40ml/min で極大値を示した。

(4) 1500℃ 以下で得られた繊維はスポンジ状で弾力性に富むが、1520℃ では弾力に欠け、これ以上の反応温度では、得られた繊維表面が輻射熱あるいは反応生成ガスにより一部溶融し、形状変化を受けることが分かった。

(5) 合成反応をいくつかの反応式で考察し、且つ標準試料による反応結果から、得られた繊維状 SiO_xC_y は気相種の SiO と CO によって、SiO + CO → SiO_xC_y の気相反応により合成されるものと考えられる。

参 考 文 献

1) JUNE-GUNN LEE and IVAN B.

- CUTLER, Ceramic BULLETIN., Vol.54, No.2 (1975) 195~198
- 2) N.K.SHARMA and WENDELL S. WILLIAMS, Journal of American Ceramic Society., Vol.69, No.11, (1984) 715~720
 - 3) 岩崎弘通, New CERAMICS., (1988) No.8 p.85~88
 - 4) 下川勝義, 関口逸馬, 鈴木良和, 矢部勝晶, 植田芳信
日本セラミックス協会学術論文誌., 99 [9] (1991)
 - 5) 齊藤 肇, 林 卓, 三浦一則, 日本化学会誌., 1982 (3) P. 401
 - 6) 齊藤 肇, 林 卓, 三浦一則, 日本化学会誌., 1981 (9) P. 1371-77
 - 7) 前田栄造, 船橋敏彦, 内村良治, 日本セラミックス協会学術論文誌., 97 [12] 1505-10 (1989)
 - 8) 安達義幸, 祖父江昌久, S. Shinozaki, J. Hangan, 日本セラミックス協会学術論文誌., 98 [5] 429-38 (1990)

第2節 酸炭化系繊維の性状とその構造

下川 勝義, 関口 逸馬, 鈴木 良和, 矢部 勝昌, 植田 芳信

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、ラセン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、医学関係およ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),2),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、炭素から成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 μ m以上、微結晶質であり、空気中で1100 $^{\circ}$ C以上、不活性ガス中では1300 $^{\circ}$ 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、沸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元素から成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於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モミガラ炭

化物は、粃殻を350 $^{\circ}$ C~400 $^{\circ}$ Cでむし焼き状態にして調整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：56.63wt%，水素：1.82wt%，酸素：7.47wt%，窒素：0.45wt%である。また、工業分析で求めた二酸化珪素値は32.61wt% (dry Ash)である。

繊維合成装置の概略を図1に示した。装置は、

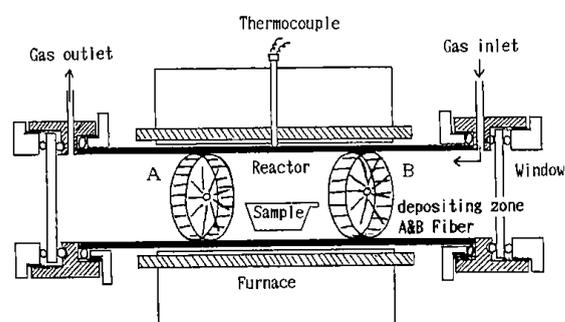


Fig.1 Apparatus of experiment.

通常の横型電気管状炉であり、反応管は内径28mm / m ϕ 、長さ1m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 $^{\circ}$ C付近から離れた1200 $^{\circ}$ 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)の粃殻炭化物を磁製ポートに入れ、キャリアーガスであるArガス、N₂ガスを単独で、あるいはN₂:H₂ (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 (0~50ml/min)のガスを流し、反応温度1480 $^{\circ}$ 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、ガスを流した場合はA位置に析出する。このようにして合成されたSi \cdot O \cdot C繊維は、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 hidrocarbon (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 (HF46%) 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。

このように作成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, XSAM800), 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, 200KV) 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。

さらに、X線回折 (理学電気製 MJ 型) では $\text{CuK}\alpha$ 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 (I.R, 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 (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 $100\mu\text{m}$ 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かる。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がはっきり観察できる部分 (b) と、中心部分が殆ど見あたらない部分 (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成っており、その中心層のある部分では、(b)

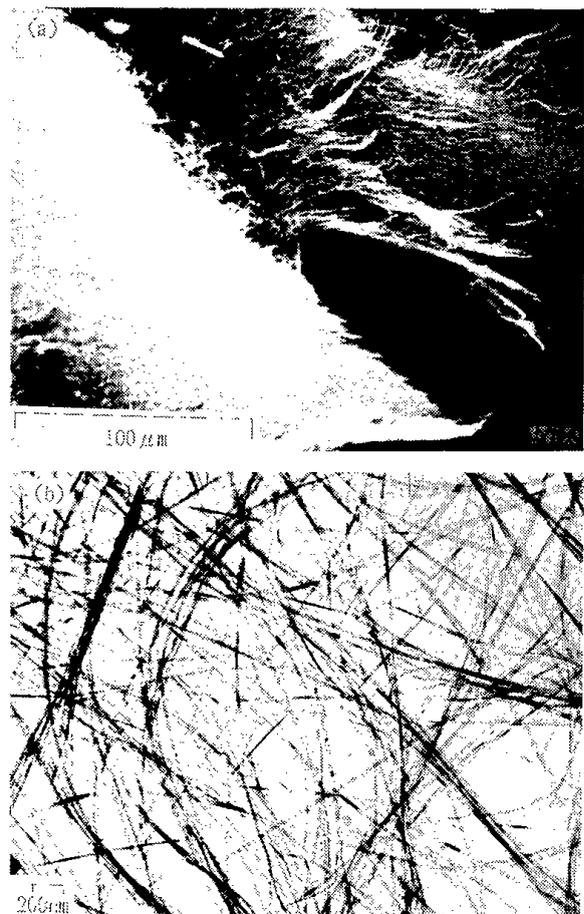


Fig.2 (a) SEM image of fibers treated at room temperature for 120h in acid(HF) solution.
(b) TEM image of fibers in (a).

に示すように、結晶化を示す Debye リングが現れた。しかし、(c) のように中心層がみあたらない部分、あるいは、繊維の外側の層では、その殆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。さらに、この繊維の平均的な太さは $20\sim 40\text{nm}$ (範囲としては $5\sim 100\text{nm}$) であることが分かった。次に、 $\text{HF} + \text{NO}_3$ (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、その時の高分解能 TEM 像を (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 $15\sim 32\text{nm}$ 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かった。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

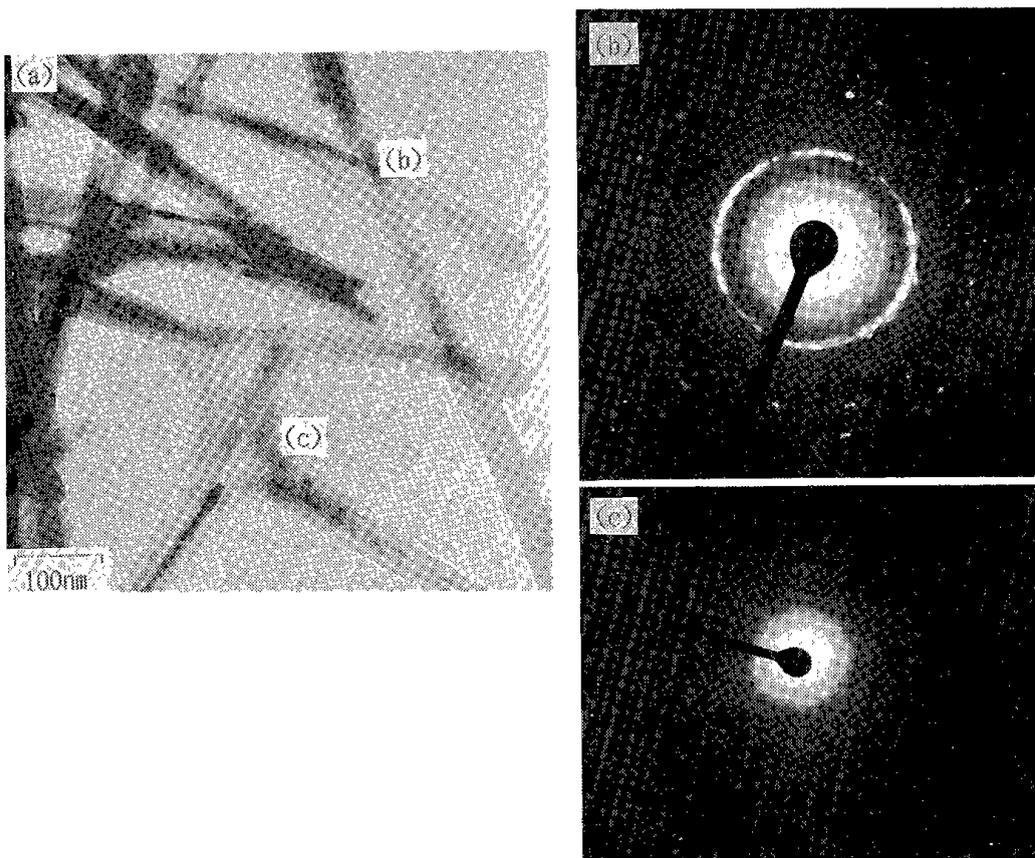


Fig.3 (a) TEM image of fibers synthesized in N_2 .
 (b) Electron diffraction pattern of core of a fiber.
 (c) Electron diffraction pattern of surface layer of a fiber.

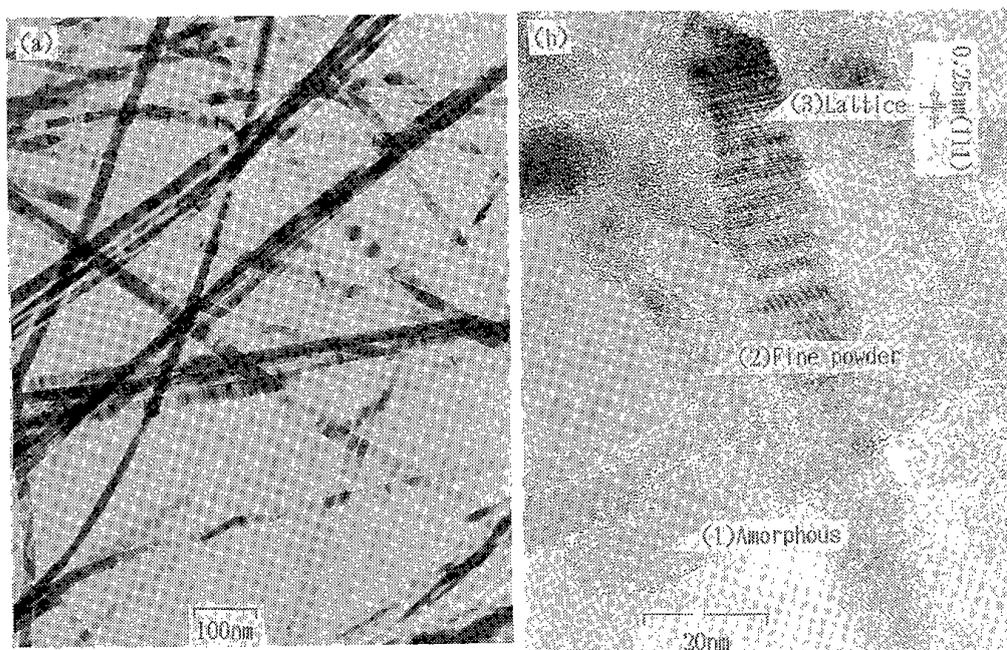


Fig.4 (a) TEM image of fibers treated for 24h in acid($HF+HNO_3$) solution after synthesized in N_2 .
 (b) TEM high resolution image of fibers in (a).

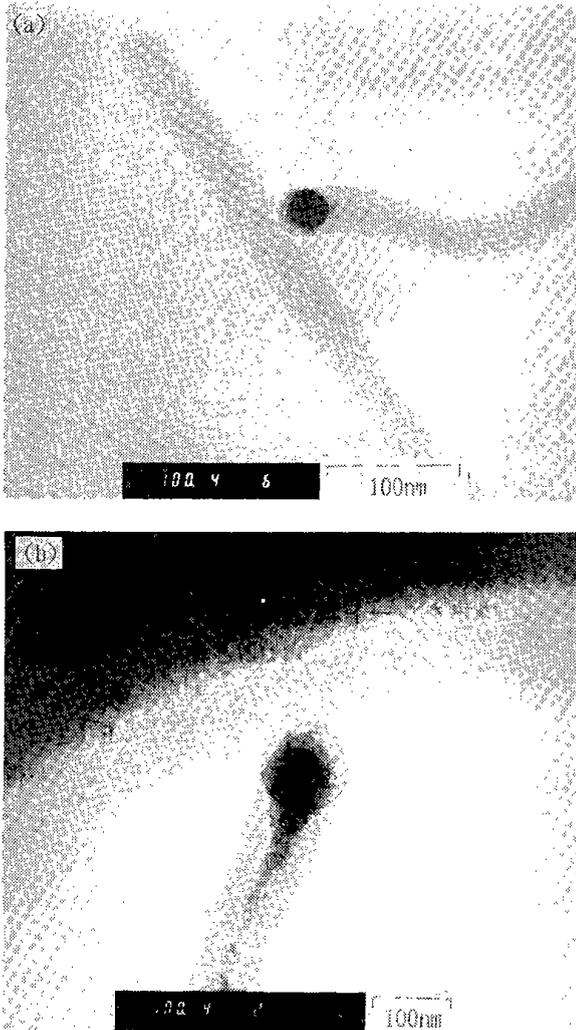


Fig.5 (a) TEM image of fibers synthesized in mixing gas of N_2 and H_2 .
(b) Cross section of a fiber.

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(0.25nm)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。ここで明らかなように、混合ガスで合成した図5(a)では、繊維は3層から成っており、結晶化している中心部分とそれを覆っている中間層をさらに外側の層が覆っていることが分かった。さらに、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 Auger 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。

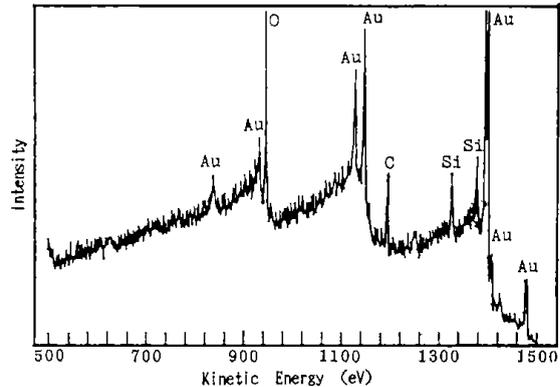


Fig.6 X-ray photoelectron spectra of fibers in long range of kinetic energy.

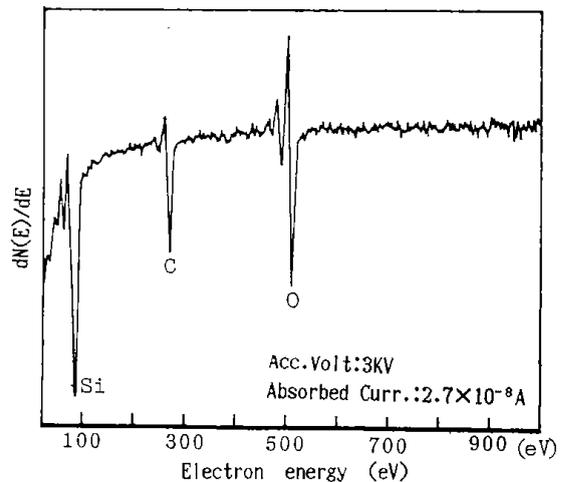


Fig.7 Results of Auger analysis of fibers.

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成っており、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、さら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

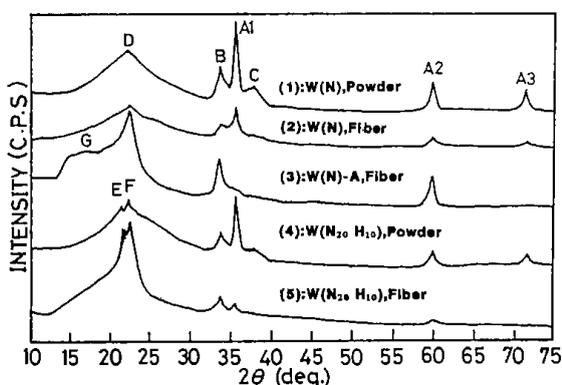


Fig.8 XRD patterns of fibers.

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)を繊維状態のまま酸処理 (HFで40 hrs) したものである。(5): W(N₂₀H₁₀), 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、この種の反応系に於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2θ = 22.3°を示すブロードなピーク

に加えて、B(2θ = 33.8°), C(2θ = 37.9°)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。さらに、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いる位置であるが、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(2θ = 21.8°)とF(2θ = 22.3°)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他に、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、この繊維を粉碎したことにより、(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、さらに、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(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およびGと共にピーク強度が強くなり現れた。

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殆どなく、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)~(3)と標準試料(Refer-

Table.1 Binding energies of fibers by XPS photoelectron spectroscopy.

Sample		Binding Energy (eV)		
		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)		103.1	284.9 282.9 (W)	533.2
	(22)	103.1 100.1(W)	283.2	533.0
(2) W(N ₂ , H ₁ a)		100.0	282.1	533.0
	(10)	103.0		531.5
(3) W(N)-A		100.7	283.6	532.4
	(10)		284.9	

(): Etching time by use of Ar ion. (W): Weak intensity. (N), (N₂, H₁a): Kind of reaction gas. (N)-A: Acid-treated by HF for 40 hours.

ence)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

チングした時の結合エネルギーを示した。前者のSi2Pは103.1eV、C1Sは2本に分かれ、284.9eVと強度の弱い282.9eVの値が得られ、O1Sでは533.2eV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、103.1eVと強度は弱い100.1eVが得られた。さらに、C1Sでは、283.2eVが強く現れ、O1Sでは533.0eV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103.1eV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0.2eV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ことができる。さらに、エッチングによってSiCに相当する100.1eVのSi2Pの値と283.2eV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、100.0eVの値はSiCに相当するが、C1Sの282.1eV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533.0eVと標準試料では得られていない531.5eVの値を示した。すなわち、帰属の明らかな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100.7eVを示し、O1SではSiOに相当する532.4eVの値が得られた。C1SではSiCとfreeCの間である283.6eVとHCに相当する284.9eV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として見ることができる。

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の間には密接な相互作用を持った多層の繊維で

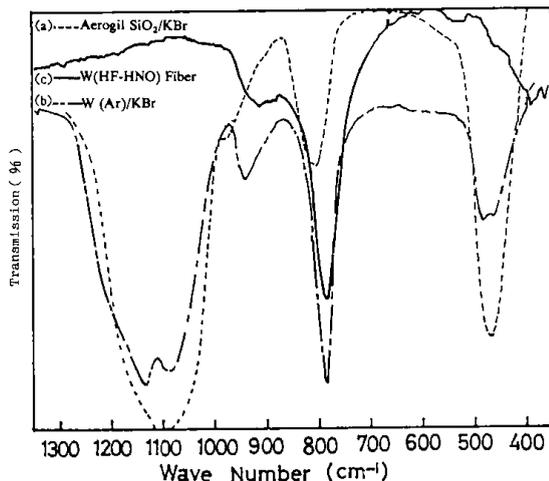


Fig.9 IR spectra of fibers.

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 I・R 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, 480cm⁻¹の吸収スペクトルが得られた。1100cm⁻¹は Si-O による伸縮振動、800cm⁻¹は SiO₂ による変角振動、480 cm⁻¹は Si-O-Si 変角モードに帰属される。(b)の繊維では1135, 1085, 940, 785, 485及び460cm⁻¹に吸収スペクトルを示し、(c)の酸処理した繊維では785cm⁻¹と940cm⁻¹に吸収スペクトルが得られた。

(b)の1085cm⁻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460cm⁻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800cm⁻¹は Si-O の変角振動として見ることができ、1100cm⁻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785cm⁻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800cm⁻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785cm⁻¹は SiOC によるものと考えられる⁵⁾。

SiC は、一般に800~850cm⁻¹に比較的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の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、1100cm⁻¹, 480cm⁻¹の SiO₂ に関する吸収スペクトルは消失し、(b)に示した785cm⁻¹と930cm⁻¹の吸収のみが現れた。また、一般に950cm⁻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を初め、2θ=22.3°, 33.5°, 60°に現れたD, B, A 2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、さら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殆どは 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に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 ~ 0, y = 0 ~ 1) 化合物と考えられる。

4. まとめ

合成した Si・O・C の3元素から成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、さらに、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 から成り強酸で

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 $\beta\text{-SiC}$ 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 $\beta\text{-SiC}$ 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 SiO_2 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 SiOC 系繊維と考えることができる。

参 考 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 P. 753 (1979)
- 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, A. Sartre, J. Mater. Sci,24, 271-275, (1988)
- 5) Zaky H.kafafi, Robert H.Hauge, leif Fredln, and John L. Margrave, J. Phys. Chem., 87, 797-800, (1983)

第3節 酸炭化ケイ素繊維の物性評価

下川 勝義, 鈴木 良和, 関口 逸馬, 植田 芳信, 山口 義明

1. はじめに

本研究で開発したセラミックス繊維は、新しい性質を秘めており、その物性を明かにすることによってさらに幅広い用途開発の道が拓かれる。

本報告では、Si-O-C系のセラミックス繊維の特徴を明らかにするため、物理的な性質として表面特性、光学的及び電気的特性、また、化学的な性質として耐酸性、耐熱性等について検討し、新しい知見が得られた。また、他の市販のセラミックス繊維の物性とも比較しながら検討したので、これらの結果について報告する。

2. 実験方法及び実験

2.1 親水性・親油性

供試料には1480℃で合成された綿状の繊維をそのまま用いた。親水・親油性（灯油： $d_{25} = 0.784 \text{ g/cm}^3$ ）には、その状態を良く観察するために着色した水を繊維に浸し吸収させるか、あるいは油を吸収させた。次に、繊維に吸収させた液体を搾り取り、この繊維を、水と油のエマルジョン層に投入し、その状態を観察した。吸水・吸油量は繊維の生成された緻密さにもよるが、試料重量当り及び体積当りの吸水、吸油量で示した。これには、天秤の下に細いワイヤーで取り付けられた繊維に溶液を吸収させ、吸い上げた溶液重量をもって吸水量、及び吸油量とした。

2.2 カサ密度及び真密度の測定

かさ密度は1 cm程度に切った繊維を200mlのメスシリンダーにいれ、一度、軽く押さえた後、膨張して止まった時の容積と、その時の重量から算出した。真密度には、粉碎した繊維を18mm ϕ の圧縮成型器により760kg/cm²で成形した試料を用いた。測定装置は、Micromeritics Auto Pycnometer 1320型（島津製作所製）でHeガスをを用いて測定した。

2.3 熱特性

分析に用いる熱処理試料は、粉碎した試料を7 mm ϕ のペレットとし、これを密閉型にできる50mm ϕ のアルミナチューブを備えた横型電気炉にて、空気あるいは不活性ガスを流し、所定温度（1150℃、1350℃）で30分間保持した。これらの試料の結晶構造はX線回折装置を用いて粉末法（XRD）によって測定し、熱変化による試料表面は走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。また、熱分析には未処理の繊維を粉碎し、これを示差熱天秤（DTA-TG、理学電気製）により測定した。

2.4 酸・アルカリ処理による特性

耐薬品性については、塩酸（HCl、試薬特級35%）、フッ化水素酸（HF、試薬特級46%）及び水酸化ナトリウム溶液（NaOH、10モル溶液）を用い、Ar及びN₂雰囲気中で合成した繊維の耐食性について検討した。これらの処理には、未処理繊維の約0.5（g）を100mlの原液の入ったテフロン製ビーカーに入れ湿潤し、室温で168時間放置した。これをテフロンフィルターで濾過し、充分水洗いした後乾燥した。また、HNO₃+HFの混酸（1:1）では、1~24時間浸漬した後、前記の方法で処理してIR用などの分析用試料とした。このようにして調整した試料の形状をSEMにより観察し、赤外領域における透光性をFT-IRにより測定した。

2.5 セラミックスフィルターの作製

合成された未処理繊維をアルコールあるいは水に浸した後、吸引濾過し、ディスク状に成形し、その後乾燥するか、あるいはこの未処理繊維を760 kg/cm²程度で加圧成型し、18mm ϕ のディスク状の成形品を調整した。次に、この成形品を電気炉を用いて空気、N₂、ArあるいはH₂ガス雰囲気中で1300℃~1500℃の温度範囲で一定時間焼成して細孔径をコントロールした。この場合は、空气中1400℃で10分間焼成してフィルターを得た。

2.6 電気的特性

合成した繊維を微粉碎し、これを18mmφの成型器にて約150kg/cm²で加圧し、厚さ約1mm程度のディスク状の成形品を作製した。次に、この成形品の上部と下部に約10mmφの銀ペーストを塗布し、その中にリード線を埋め込み電極を形成して測定用の試料とした。また、銀ペーストを塗布する場合、成形品の中に溶媒などが浸透しないように配慮した。さらに、この場合の測定用試料では特に焼成はしなかった。このようにして作製した試料板を図1に示した。測定装置はインピーダンス／

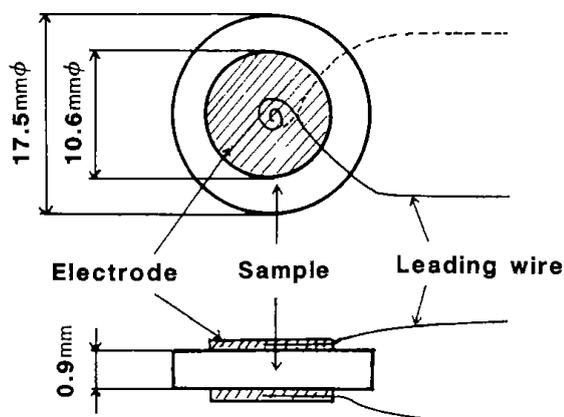


図1 電気的特性測定用試料板

ゲイン・フェーブ アナライザ4194A型（横河・HEWLETT・PACKARD 社製）を用い、図2に示した小容量コンデンサの並列等価回路法によって容量（Cp）、抵抗（Rp）及び実効（Q）をそれぞれ測定した。（但し、L：インダクタンス、C：容量、R：抵抗である）

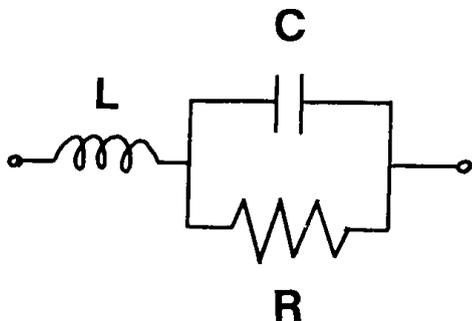


図2 小容量コンデンサの並列等価回路図

2.7 表面積及び細孔分布の測定

繊維を約100μm程度に粉碎したものを測定用試料とした。装置はMicromeritics社製DIGISORB-2500型を用いた。表面積はBET法を用い、細孔分布はBJH法で求めた¹⁾。

3. 結果と考察

表1 Si-O-C繊維の諸特性値

特 性	特 性 値
(1) 真密度 かさ密度	2.31 g/cm ³ 0.02 g/cm ³ (範囲0.01~0.05g/cm ³)
(2) A: 吸水率 B: 吸油率 (灯油) (25°C, d=0.784)	199.8wt% (繊維の重量当り), 0.99g/cm ³ (体積当り) 194.5wt% (繊維の重量当り), 0.97g/cm ³ (体積当り)
(3) 熱特性 耐熱性 (空气中) " (不活性ガス)	1083°C (N ₂), 1075°C (Ar) 1350°C以上まで安定
(4) 耐酸・アルカリ特性 SEMによる表面観察 透光性	表 2参照 図 5参照 図 6参照 2.5~10.5μmまで75~95%の透光率
(5) フィルター	図 8参照 細孔径 1~3μm
(6) 電気的特性	誘電率 (ε): 92 Q 値 : 6
(7) 表面特性 細孔分布 比表面積	図 11参照 260A (範囲100~1000A) 20A以下にも微量有り 58.7m ² /g

Si-O-C繊維の諸特性を表1に示した。この繊維の(1)の真密度の値は2.31g/cm³を示し、高密度は0.02g/cm³ (範囲0.01~0.05g/cm³)の値が得られた。高密度は合成条件によって大きく異なるが、繊維がカラミ合った大きな空気層を持っており、非常に小さな値を示した。一方、これまでの繊維の微細構造などの研究結果から、考えられる物質の密度はそれぞれ、SiC (3.21g/cm³)、Si₃N₄ (3.16~3.19g/cm³)及びSiO₂ (石英ガラス, 2.20g/cm³)の値が知られているが²⁾、繊維ではSiO₂より密度の大きな2.31g/cm³の値が得られた。親水性、親油性の写真を図3(a), (b), (c)に示し、この時の吸水率、吸油率を表1(2)に示した。図3(a)は、水及び油の中に繊維を浸した状態であるが、溶液中では透明感を示し、非常に軽い繊維であることが分かる。図3(b)の、この繊維は親水性、親油性の両性質を持ち、絡み合った繊維の体積よりも、さらに体積が膨張した形で水または油を保有しており、体積当りの水あるいは油の吸収量は、それぞれ0.99g/cm³及び0.97g/cm³の値を示した。また、溶液から繊維を取り出しても保有した液は滴下しなかった。図3(c)では、繊維に一

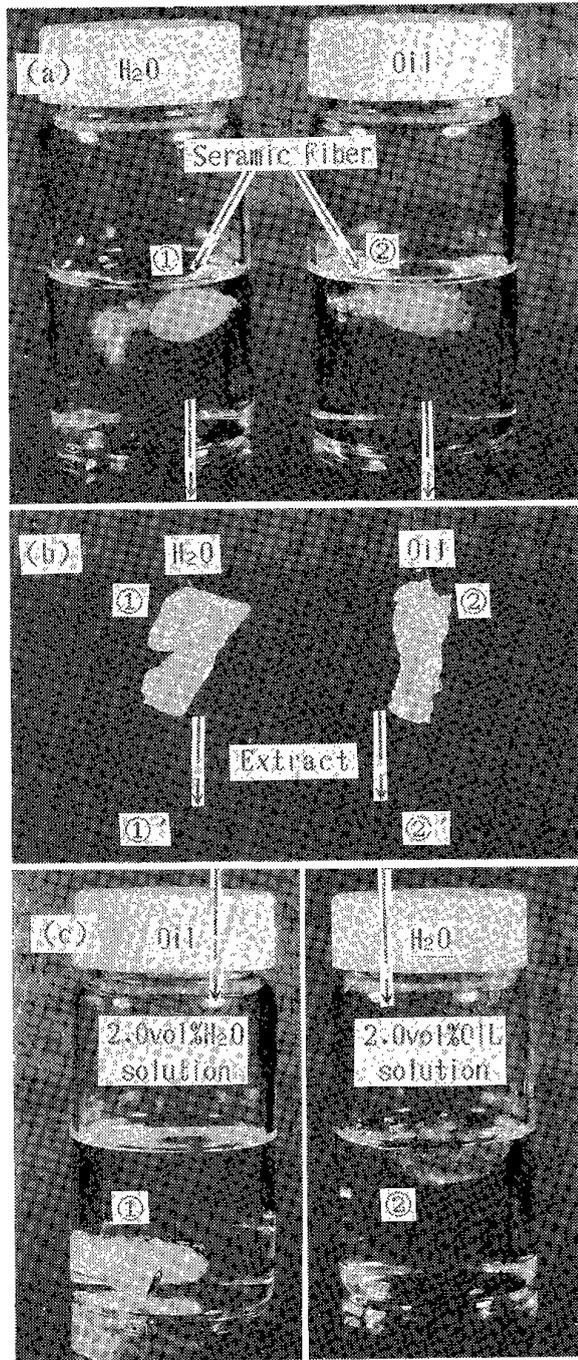


図3 親水性、親油性に関する性質
 (a)水中①及び油中②での繊維の状態、
 (b)水及び油を吸収した繊維を大気中に取り出した状態、(c)エマルジョン層中の水及び油を再び吸収した繊維の状態

度水を吸収させ、その後、繊維の水を絞り取る。これを再び繊維の吸収量に相当する水を加えた水と油のエマルジョン層中に浸すと、油は吸収せず水のみを吸収し保有した。油を一度吸収した繊維では、前記と同様の現象を示し油だけを吸収した。

この現象は、前節で述べたように繊維の表面層が SiO_x から SiO_xC_y 及び SiC に至る傾斜構造によるものと考えられ興味ある特性の一つである。

(3)の熱特性では、第1章第1節、図11に示したように、この繊維は、空気雰囲気中における DTA-TG 曲線から 1075°C (Ar, 合成), 及び 1083°C (N_2 , 合成) に重量増加を示す発熱反応の結果が得られ、空気中ではこれらの温度で酸化さ

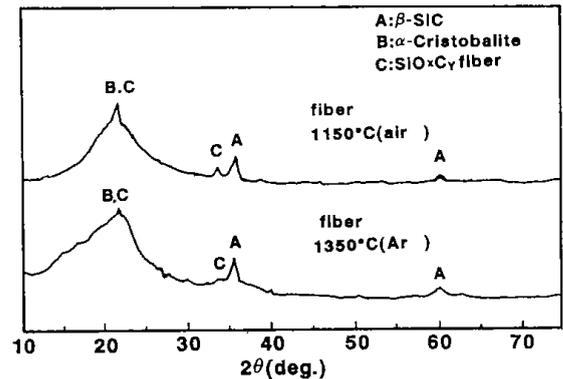


図4 熱処理(空气中及び不活性中(Ar))繊維のX線回折図

れることが分かった。また、図4に空気雰囲気中 1150°C -30分間あるいは不活性ガス(Ar)中 1350°C -30分間熱処理した繊維のXRDの結果を示した。図のように僅かではあるが 1150°C で α -クリストバライトが認められた。一方、第1章第1節図11の不活性ガス(Ar)中に於ける DTA-TG 曲線では 875°C に重量変化を伴わない発熱反応と 1285°C に重量増加(1.16wt%)を伴う発熱反応と考えられるピークが得られたが、これについてはまだ明らかではなく、現在検討中である。また、この繊維は 1300°C 付近までは安定であるが、DTA 分析後の試料では僅かではあるが容積の縮小する現象が見られた。さらに、不活性ガス中における熱処理後のXRDの結果では、 1350°C から α -クリストバライトの生成が認められ、繊維の分解が起きているものと考えられる。

(4)の耐酸・アルカリ特性のうち、Ar と N_2 雰囲気中で合成した繊維の HF, HCl, NaOH による耐薬品性(168時間処理)を表2に示した。数値は試料残量(wt%)で示した。いずれのガス雰囲気中で合成した繊維も HCl には 2.3~6.3wt% 溶解し、HF には 70~75% も溶解することが分かった。NaOH

表2 耐薬品性

Sample	Chemicals		
	HCl (36.46%)	HF (46%)	NaOH(10mol, aq)
fiber(Ar)	93.71	29.66	76.29
fiber(N ₂)	97.67	25.23	27.91

* 数値は試料残量 (wt%)

水溶液では合成時の反応ガスの種類によって溶解差のあることが分かった。また、この時の試料表面のSEM像を図5(a), (b), (c)に示した。これによると、(a) HF と(c) NaOH 処理 (168時間) では、繊維が細くなっており、一本の繊維のいたるところが、しびれ、折れやすくなっているのが分かった。さらに、(b) HCl 処理の場合では、繊維の太さはあまり変化していないが、数多くの切断面が見られ、酸・アルカリに弱い部分のあることが分かった。

HNO₃:HF (1 : 1) の混酸で処理した場合のFT-IRの結果を図6に示した。この混酸処理試料では、これまでの酸・アルカリ処理と異なり、無色透明に近い板状物質で透光性を示した。この時のFT-IRによる透過率は2.5μm~10.5μmまでの範囲で約70-90%の値を示した。また、この板状物質は未焼結の状態であるが、その側面と断面図のSEM像を図7(a), (b)に示した。図7(a)の板状物質の側面では細い繊維がそのまま重なりあっており、(b)の断面図では繊維の切断面がそのまま微粒子状になって観察され、焼結によって得られる結合体にはなっていない。これらのことから、透光性を示したのは、微細な繊維同士が光を乱反射し透過させているものと考えられ、加圧焼結などによってさらにこれらの性質を高めることが可能と考えられる。

(5)のセラミックスフィルターの代表的なSEM像を図8に示した。ここでは、空气中1400℃-10分間熱処理し、細孔径が1-3μmから成るフィルターを得た。また、処理条件によって、例えば、酸処理した繊維、各種ガス雰囲気中に於ける熱処理あるいは、処理温度によって各種細孔径の調整及び、高温に於ける耐酸性用フィルターとしての可能性などを得た。

(6)の電気的特性では、Lが充分小さいのでL=Oとした時の周波数特性について調べた。測定範

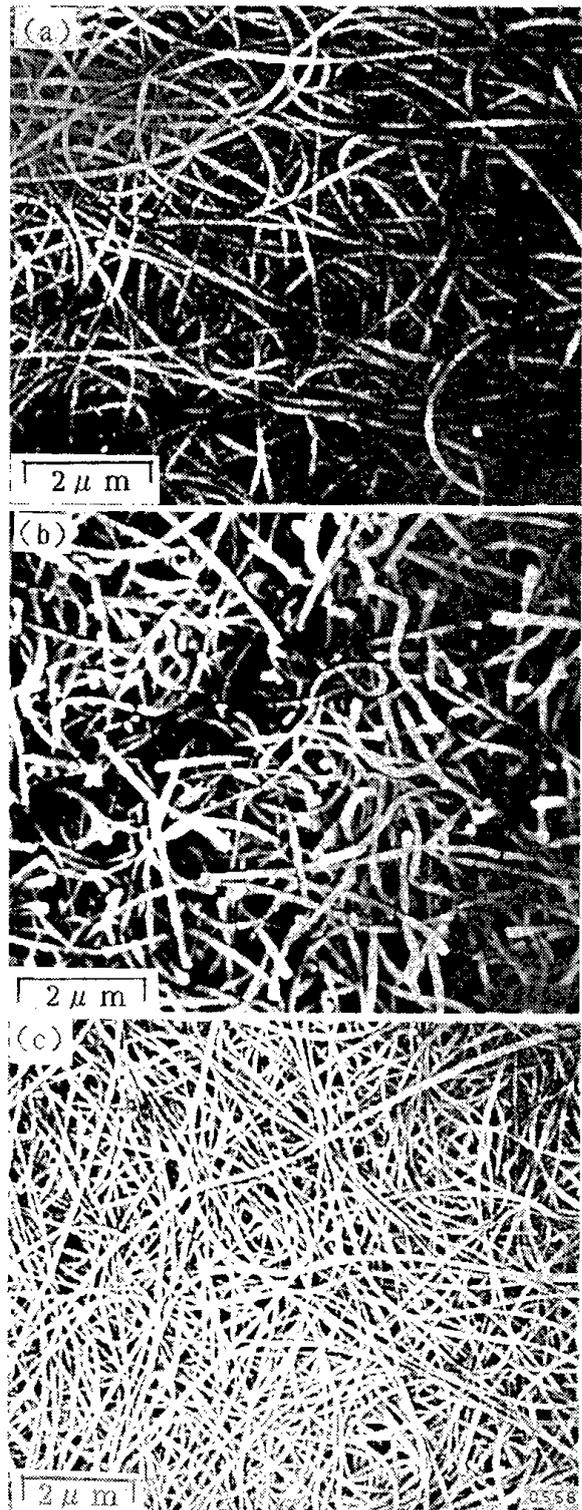


図5 酸、アルカリ処理後の試料表面のSEM像観察
 (a) HF (室温) で192 h 処理した後の繊維
 (b) HCl (室温) で168 h 処理した後の繊維
 (c) NaOH 水溶液 (室温) で168 h 処理した後の繊維

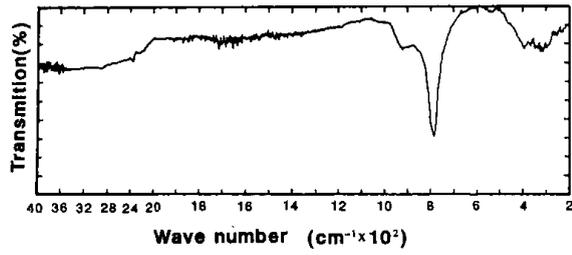


図6 混酸 (HF+HNO₃) 処理繊維の透光性

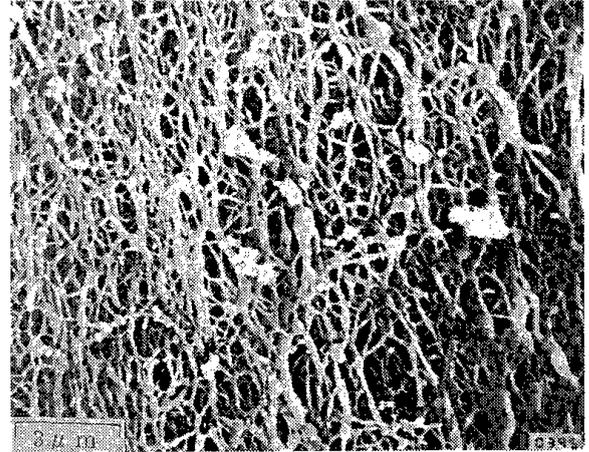


図8 フィルターのSEM像観察

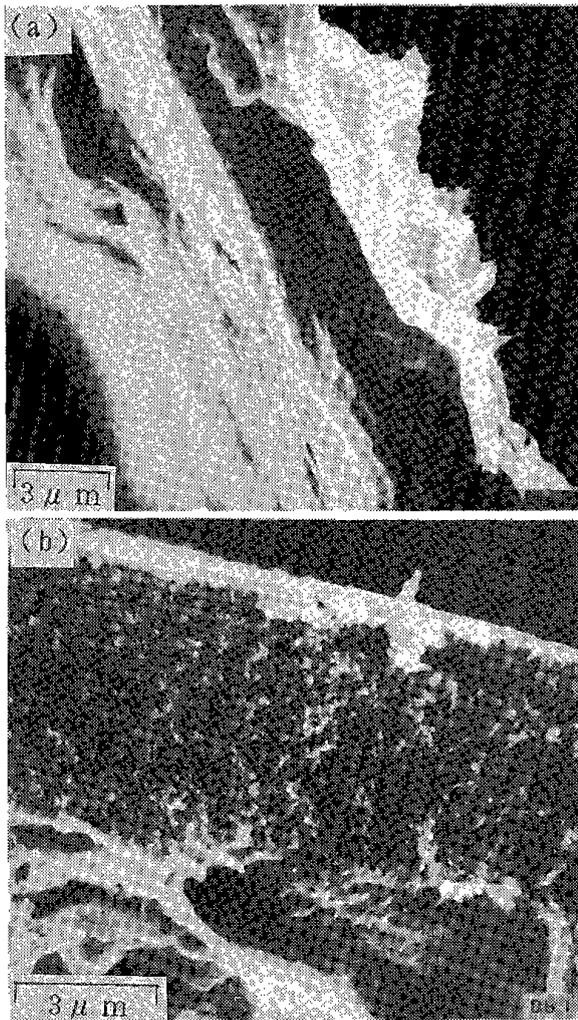


図7 混酸 (HF+HNO₃) 処理繊維のSEM像観察
(a) 繊維の側面図 (b) 繊維の折断面

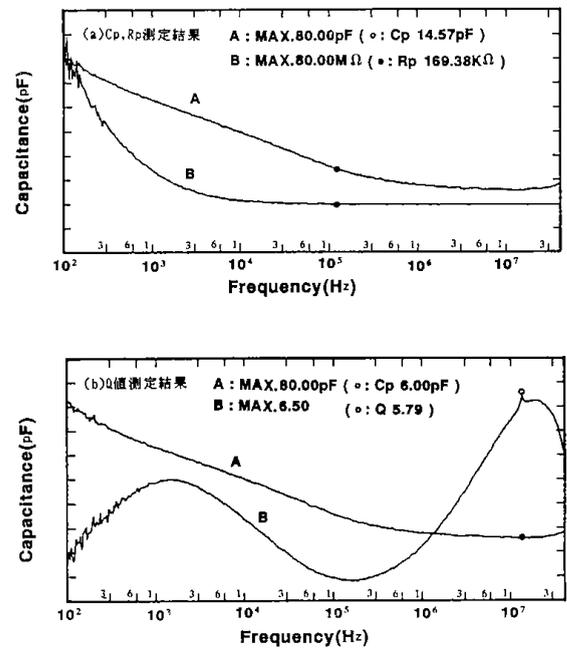


図9 Si-O-C繊維の電気的特性
(a) Cp, Rp 測定結果 (b) Q 値測定結果

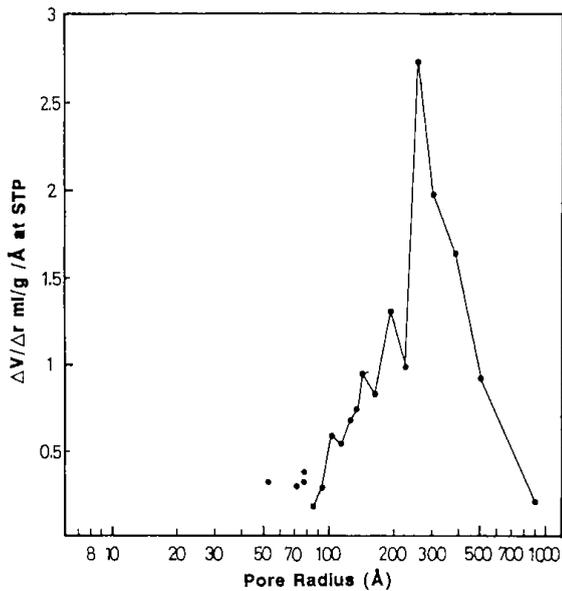


図10 Si-O-C繊維の細孔分布図

100Hz~40MHzの周波数領域に於ける繊維の誘電的性質の測定結果を図9及び図10に示した。図9(A)では、試料の容量(C_p)は80pFから14.57pF(○:マーカの位置)、試料の抵抗(R_p)は80MΩから169.38KΩと低下しているが、ある周波数における急激な変化、特に C_p の急激な低下は見られなかった。これは、全周波数領域においてコンデンサーとして使用出来ることを意味している。また、表1に示した誘電率(ϵ)では92の値が得られた。さらに、図10の試料のQ値では一般的な値よりも低い値を示したが、これは、焼結をしていないためと考えられる。また、このQ値には極大値が二つ存在し、2種類の物質によると考えられる特異な値が得られた。これは、前節で述べたように、傾斜構造を有して変化した成分の共存する繊維が焼結されない状態にある為、このような値を示したものと考えられる。すなわち、これらのことは、典型的なインピーダンス位相の周波数特性例のいずれにも合わず、この物質が複雑で特異な構造を有するセラミックスコンデンサとして今後の研究に期待される。

比表面積を表1(7)に、細孔分布を図11に示した。通常、SiC粉体の表面積では15m²/g程度であるが、この繊維では58.7m²/gと比較的大きな値が得られた。細孔分布では量的には少ない20Å以下と、その殆どを占める260Åを中心とする100-900Åに細孔分布を示す値が得られた。これらのこ

とから、この繊維は耐熱性であることを加味し自動車の排ガス用触媒担体あるいは細孔分布が260m²/gと大きいことから液体中に於ける触媒担体として、あるいは、これまでの化学的性質を加味し菌体固定化用担体等に利用できる可能性なども考えられる。

4. まとめ

この繊維の用途開発を行うために、物理的、化学的、光学的及び電気的特性などの諸物性について検討し、次の結果を得た。

(1) 繊維の真密度は2.31g/cm³の値が得られ、嵩密度では0.02g/cm³(範囲0.01~0.05g/cm³)の値を示した。

(2) 繊維の吸水率では、199.8wt%(繊維の重量当り)、0.99g/cm³(繊維の体積当り)及び吸油率(灯油:25℃, d=0.784)では、194.5wt%(繊維の重量当り)、0.97g/cm³(繊維の体積当り)の値が得られた。また、一度、水あるいは油を吸収させた繊維から、水あるいは油を絞り取り、これを水と油のエマルジョン層に再び投入すると、選択的に、水を吸収した繊維は水を、油の場合は油を吸収することが分かった。

(3) 熱特性のうち、この繊維は空気雰囲気中で1075℃(Ar, 合成)あるいは1083℃(N₂, 合成)で酸化されることが分かった。不活性雰囲気中では、1350℃付近からα-クリストバライトの生成が認められ、繊維の分解が起き始めているものと考えられる。

(4) 耐酸・耐アルカリ特性のうち、Ar, N₂のいずれのガス雰囲気中で合成した繊維もHClには2.3~6.3wt%溶解し、HFには70~75wt%も溶解することが分かった。NaOH水溶液では合成時の反応ガスの種類によって溶解差のあることが分かった。また、酸、アルカリ処理後の繊維の表面観察では、繊維の積層状に成長した弱い部分が攻撃され、細くなったり、切断されたりしているのが分かった。HFとHNO₃の混酸で処理した繊維では透光性を示し、2.5μm~10.5μmまでの範囲で透過率70~95%の値を示した。

(5) 細孔径が1-3μmから成るフィルターを得た。また、各種の細孔径のもの、あるいは、耐熱、耐酸性用フィルターとしての可能性などを得た。

(6) 100Hz~40MHzの全周波数領域においてコ

ンデンサとして使用出来ることが分かった。また、Q値には、極大値が二つ存在し、この物質が複雑で特異な構造を有するセラミックスコンデンサとして見る事が出来る

(7) 繊維の表面積では $58.7\text{m}^2/\text{g}$ を示し、細孔分布では 260\AA を中心とする $100\text{-}900\text{\AA}$ の分布を示す値がえられた。また、これまでの結果から、触媒の担体あるいは菌体固定化用担体等に利用できる可能性などを得た。

参 考 文 献

1) 米田幸夫, “触媒基礎測定法”触媒工学講座 4

触媒学会 P. 50~83 地人書館 (1967)

2) 宇田川重和, 柳田博明, 須藤儀一, “ファインケミカルズとしての無機ケイ素化合物” P. 65, P. 73, P. 295, 講談社 (1982)

謝 辞

本研究の諸特性測定に当り、ICP化学分析では当試験所、応用化学部、分析化学課、緒方敏夫氏に、表面特性については、資源エネルギー工学部、山本光義氏及び電気的特性では材料開発部、外岡和彦氏に適切な助言を頂きました、心から感謝申し上げます。

第2章 酸化系ガラスの製造とその物性

第4節 オルソケイ酸エチルとヘキサメチルジシロキサンからのシリカガラス繊維の調整

鵜沼英郎, 鈴木良和, 作花濟夫*

(*京都大学化学研究所)

1. 緒言

作花ら¹⁻⁵⁾は金属アルコキシドのひとつであるオルソケイ酸エチル(TEOS)を加水分解, 重合させてシリカゲル繊維を調整し, それを500°Cから800°Cの温度で熱処理することによりシリカガラス繊維を得た。シリカゲル繊維は数十ポアズ以上の粘性をもつゾル溶液から得られる。太田⁶⁾は作花らの方法を発展させ, TEOS から得られるシリカガラス繊維は天然石英を溶融紡糸したものよりも優れた性質を持つことを見いだした。神谷ら⁷⁾はメチルトリエトキシシランからSi-O-Nオキシナイトライドガラス繊維を調整した。これらの金属アルコキシドからの紡糸についての物理および化学的な研究は, 作花ら⁸⁻¹⁰⁾およびBrinkerとScherer¹¹⁾によって研究されている。金属アルコキシド以外の原料を用いる他の方法も検討されている。阿部ら¹²⁾はケイ酸ナトリウムから得たケイ酸(silicic acid)を用い, 柳沼ら¹³⁾は水ガラスを用いている。

しかしながら, 上に述べた方法には紡糸中にゾル溶液の粘度が急速に上昇し, やがてうまく紡糸できなくなるという問題がある。雰囲気中からの水蒸気の混入は最小限にとどめなくてはならない。この点に関してLacourseら¹⁴⁾は紡糸可能溶液をエタノールで希釈することにより, また, 太田⁶⁾は紡糸溶液を室温以下に冷却することにより, 紡糸時間の延長を図った。

本研究は紡糸時間の延長と, ゾル溶液の水分に対する安定性向上を目的として, TEOS とヘキサメチルジシロキサン(HMDS)の混合溶液からのシリカガラス繊維の調整について報告するものである。曳糸性を示す組成領域に対するHMDSの影響について調べ, 得られるゲル繊維の構造について考察した。

2. 実験

2.1 溶液とゲル繊維の調整

表1に本研究で用いた溶液の組成を示す。各バッチ中のシリコン原子の量は0.1molで一定とした。この際1molのHMDSは2molのシリコン原子を含むことを考慮に入れた。全シリコン量に対するHMDS由来のシリコンの比 r は0から0.667とした。全シリコンに対して加えられる水の量は0.7~15とした。TEOS(キシダ化学)とHMDS(信越化学工業)を, 100mlのビーカー内で99.5%のエタノールに希釈し, これを激しく攪拌しながら, エタノール希釈した蒸留水と硝酸を滴下して加えた。硝酸の量は, 全シリコンに対して0.001倍である。エタノールの量は曳糸性に影響しないので, 溶液の不混和が避けられるような適当量とした。溶液調整後, 蒸発を避けるためにビーカーを塩化ポリビニリデンフィルムで覆い, 溶液を室温で1時間攪拌した。その後覆いを取り, 加水分解・重合反応を促進させるためにオープンの中にビーカーを移した。オープンの温度と相対湿度は, それぞれ50°C, 20%とした。溶媒であるエタノールの蒸発が速すぎると, 特にHMDSの覆い溶液では不混和が起りやすくなるので, 溶媒の蒸発速度はビーカーを穴の開いたアルミ箔で適度に覆って制御した。溶液の粘度が上昇してきたとくに, ポリプロピレン棒を溶液に浸漬して手で引き上げることによって曳糸性を調べた。紡糸は室温で行なった。

2.2 ゲル繊維の熱処理

ゲル繊維は電気炉中で600, 700および800°Cで1時間焼成した。

Table.1 Composition and spinnabilities of TEOS-HMDS-H₂O-C₂H₅OH solutions.

No.	TEOS (mol)	HMDS (mol)	r	H ₂ O* (mol)	C ₂ H ₅ OH (g)	Spinnability	Duration for drawing (h)	Max. length of a fiber (cm)
0-1				0.1	12	no ^{a)}	-	-
0-1.2				0.12	12	no ^{a)}	-	-
0-1.5	0.1	0	0	0.15	12	yes	0.3	20
0-2				0.2	12	yes ^{b)}	0.2	10
0-4				0.4	12	no ^{b)}	-	-
25-0.7				0.07	12	no ^{a)}	-	-
25-1				0.1	21	yes	3	60
25-1.2				0.12	15	yes	2	50
25-1.5	0.075	0.0125	0.25	0.15	21	yes	2.5	60
25-3				0.3	21	yes	2	50
25-6				0.6	26	yes ^{b)}	1.5	30
25-10				1.0	44	no ^{b)}	-	-
30-0.7	0.07	0.015	0.3	0.07	12	no ^{a)}	-	-
30-1				0.1	15	yes	1.5	40
40-1	0.06	0.02	0.4	0.1	15	no ^{a)}	-	-
40-2				0.2	21	yes	2.5	60
50-2				0.2	22	no ^{a)}	-	-
50-3				0.3	21	yes	2	70
50-4				0.4	21	yes	2.5	60
50-6	0.05	0.025	0.5	0.6	31	yes	3.5	60
50-10				1.0	36	yes ^{b)}	2	40
50-15				1.5	53	no ^{b)}	-	-
60-2				0.2	22	no ^{a)}	-	-
60-5	0.04	0.03	0.6	0.5	26	yes	4	150
60-8				0.8	46	yes ^{b)}	1.5	70
60-15				1.5	54	no ^{b)}	-	-
66.7-3				0.3	21	no ^{a)}	-	-
66.7-6	0.0333	0.0667	0.667	0.6	40	no ^{a)}	-	-
66.7-10				1.0	53	no ^{a)}	-	-
MTES-2	0.1 ^{c)}	-	-	0.2	21	yes	0.3	20

* Added water contains 0.001mol of HNO₃.

a) The solution does not solidify (not-gelling).

b) The solution solidifies without exhibiting spinnability (not-spinnable).

c) Amount of methyltriethoxysilane.

3. 結果

3.1 組成と曳糸性との関係

図1に組成と曳糸性の関係を示す。HMDSは(CH₃)₃SiO_{1/2}として表されている。●は曳糸性のある組成を示す。水の量が多すぎる組成(○)では溶液は曳糸性を示すことなくゲル化した。水の量が不足している組成(□)では、溶液が実験質的な時間内において固化せず、繊維が得られなかった。紡糸可能時間と、繊維の最高長さが表1に示されている。曳糸性を示す溶液を得るために加えることのできる水の量の範囲は、rの増加とともに広がる。曳糸性が現れるのに必要な水の最

小量(MIW)はrが0から0.25の範囲ではまず少なくなり、その後rが0.25から0.6に増加するにつれて多くなる。曳糸性を発現できる水の最大量(MAW)は、rの増加とともに単調に増加する。曳糸性が発現するrの限界値は0.6から0.667の間にある。紡糸可能な溶液の粘度の上昇がrの増加とともに緩やかになるので、紡糸可能時間および紡糸された繊維の長さはrの増加とともに改善されることがわかる。rが0.25から0.6の間では、ほとんどすべての溶液を繊維に紡糸することができた。対照的に、r=0の溶液では、少量の繊維が紡糸できただけであった。比較のためにメチルト

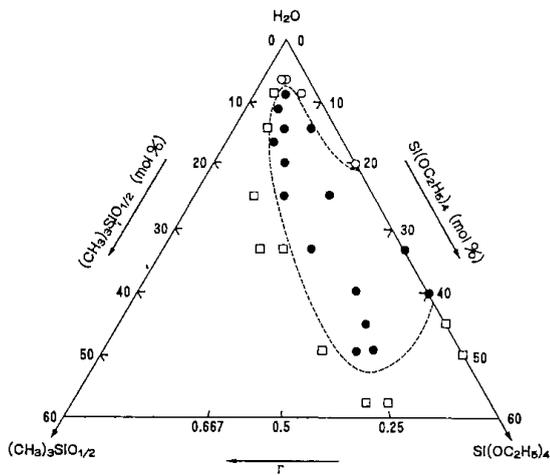


Fig.1 Relation between spinnability and composition of TEOS-HMDS-H₂O-HNO₃-C₂H₅OH solutions with [HNO₃] / [total Si] = 0.01 hydrolyzed at 50°C and 20% relative humidity; (●) spinnable, (□) not-gelling and (○) not-spinnable. HMDS is represented as (CH₃)₃SiO_{1/2}. The amount of C₂H₅OH is not shown since it does not affect spinnability.

リエトキシシラン (MTES) の結果を併せて示す。MTES は TEOS と同様の曳糸挙動を示す。

3.2 ゲル繊維の熱処理

$r \leq 0.5$ の溶液から得たゲル繊維は熱処理によってガラス繊維にすることができた。繊維を 600°C まで急速に加熱することにより、無色透明なガラス繊維が得られた。ゲル繊維は 700°C、あるいは 800°C まで急速に加熱すると繊維は黒く着色した。繊維を一旦 600°C まで熱処理しておくこと、800°C まで急速加熱しても着色は起こらなかった。 $r = 0.6$ の溶液から得たゲル繊維は、加熱中に熔融し多孔質のシリカの塊になってしまい、ガラス繊維に変えることはできなかった。

No.50-10 の溶液から得たゲル繊維を 700°C 1 時間熱処理して得たガラス繊維の写真を図 2 に示す。直径 5 ~ 300 μm のガラス繊維が得られた。HMDS を用いて得たガラス繊維の断面の形状はほぼ円形である。

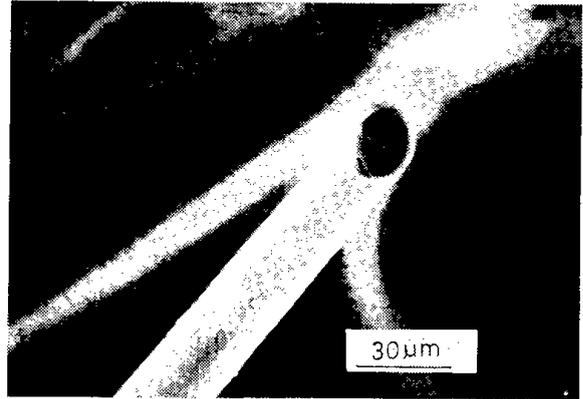
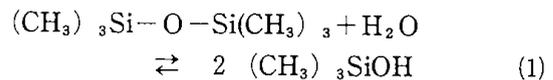


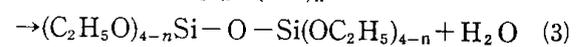
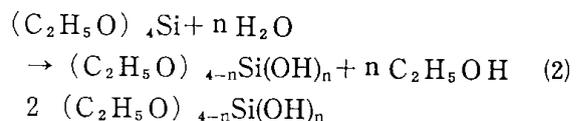
Fig.2 A picture of silica glass fibers prepared from No.50-10 solution; heat-treated at 700°C for 1 hour.

4. 考 察

HMDS は次式の様に加水分解を受ける

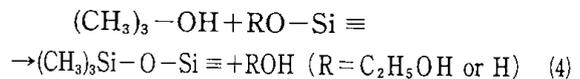


TEOS は次式に従って、加水分解され重合する。



TEOS に対する水の量が 1.5 から 4 のときには、直鎖状ポリマーが生成するために、曳糸性が現われる^{1,5,8,9,11}。

HMDS の加水分解生成物であるトリメチルシラノールは、Si-OH および Si-CH₃ と反応、それ以上の重合が起こらなくする。これはトリメチルシリル (TMS) 化と呼ばれる。



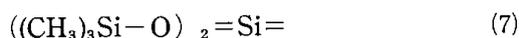
強酸、大過剰 HMDS 存在下では、TMS 化は定量的に進行し、TEOS の重合は事実上抑えられる¹⁶。しかし、本研究のように弱酸性下では(1)から(4)の反応が同時に進行するであろう。(4)の反応が進行するにつれて、(1)式の平行が右に移動し、HMDS の加水分解は完全に進行するであろう。その結果、部分的に TMS されたオルソケイ酸塩ユニット(5)が生じ、このような化学種がポリマーを形づくとと思われる。



部分的に TMS 化されたユニットのタイプは r の値に存在するであろう。統計的には、 r が 0.5 より小さいときには主たる成分は TMS されていないオルソケイ酸塩ユニットと一ヶ所 TMS されたオルソケイ酸塩ユニットである(6)。

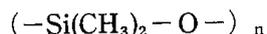


r が 0.5 のときには(6)が主たる成分である。 r が 0.5 を越えると、二ヶ所 TMS 化されたオルソケイ酸塩ユニット(7)が増加し、 r が 0.667 になると(7)が主要な成分になる。



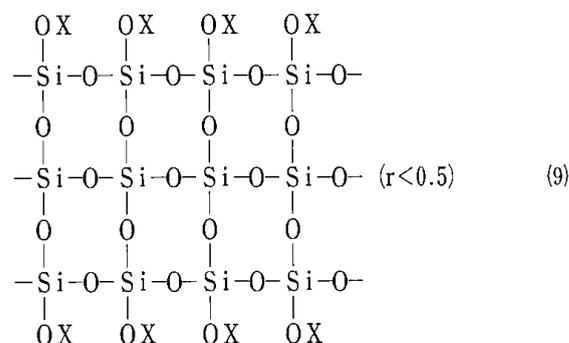
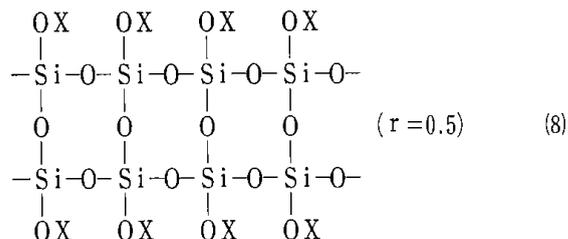
r が 0.667 よりも大きくなると、(7)と三ヶ所 TEOS されたオルソケイ酸塩ユニットが主要成分になると考えられるが、明らかに三ヶ所 TMS 化されたユニットは直鎖状ポリマーを形成し得ないものである。

TEOS と MTES からの紡糸の場合には、それぞれ三重と二重のシロキサン結合からなる直鎖状高分子が生成される^{8, 7)}。作花ら⁸⁾は MTES およびジメチルジエトキシシラン (DMDES) から調整された溶液の曳糸性について研究し、前者を用いた溶液は曳糸性を示すのに対し、後者を用いた溶液は曳糸性を示さないことを見出した。彼らはその原因を、DMDES から誘導される一重シロキサン結合からなるオリゴマー (下図) はフレキシブルであって、曳糸性の発現に必要な直鎖状ポリマーを形成できないためであるとしている。



上記(6)、(7)はそれぞれ 3 および 2 個の官能基を持っていることになるので、それぞれ MTES と DMDES に構造上対応することになる。本研究において、 r が 0.667 よりも、小さい場合にのみ曳糸性が現れたという実験結果は、作花ら⁸⁾の結果と類似している。

曳糸性の発現する r の限界値が 0.667 であることを考慮すると、本研究の系から得られる繊維の構造もまたトリメチルシリル基でキャップされた三重および二重シロキサン鎖であろうと考えられる。三重であるか二重であるかは r の値に依存する。



ここで X はトリメチルシリル基を表す。 r が 0.5 よりも大きい場合には(7)のユニットが(8)の鎖の末端となり、鎖の長さを短くする。それが起こると鎖の構造が弱まることになる。 $r=0.6$ の組成の溶液から得られた繊維が熱処理によってガラス繊維に変えることができなかったという実験結果は、この考察を支持するものである。

HMDS の添加によって溶液の粘度上昇が緩やかになるのは、TMS 化の影響である。すなわち、トリメチルシリル基がそれ以上の重合を停止させるために、三次元のシロキサンネットワークの形成が遅らされる。MTES は重合に寄与できないメチル基を一個持っているのにもかかわらず、 $r=0.5$ の溶液とは異なって特に紡糸時間が長くならなかったのは注目すべきことである。 $r=0.5$ の溶液では、かさ高いトリメチルシリル基の立体障害の効果も三次元ネットワークの形成の遅れ、すなわち紡糸時間の延長に寄与していることが考えられる。

次に水の量の影響について考察する。 $0 < r < 0.25$ の範囲での MIW の減少は、化学量論の考えで説明できる。つまり、加水分解を受けるサイトの数が r の増加とともに減少するためである。しかし、 $0.25 < r < 0.6$ の範囲での MIW の増加と $0 < r < 0.6$ の範囲での MAW の増加は化学量論からでは説明できない。例えば、 $r=0.5$ においては量論よりも多い水が加えられたときにのみ曳糸性が現れる (TEOS と HMDS を完全に加水分解するためには 0.225 mol の水があれば足りる)。水

の量は TMS されたユニットの構造にも影響する
ということが考えられる。例えば、両端が TMS 化
された三重体 (図 3, (a)) は直鎖状に重合できる

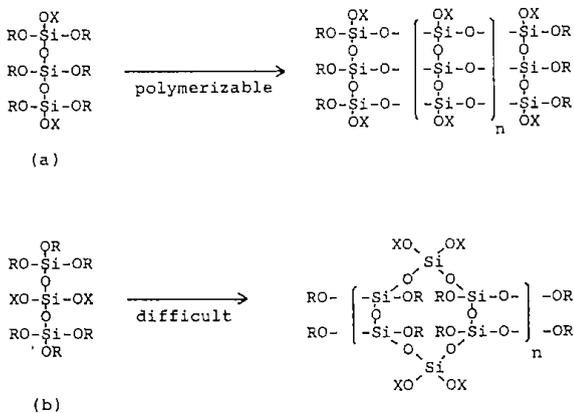


Fig.3 A schematic representation of the difference of the formation of oligomers depending on the amount of added water. Oligomers of type (a) can polymerize to form linear polymeric particles while of (b) have difficulties in the formation of linear polymeric particles.

のに対し、中央のシリコンが TMS された三重体
(図 3, (b)) はそのような直鎖状ポリマーを形成
することが困難である。過剰の水の存在下では、
(a)のタイプのオリゴマーが優勢に形成されることが
考えられる。一旦これらのオリゴマーが形成され
たあとでは、水はとくに影響を及ぼさないのでは
ないかと思われる。しかし、この考察点につい
てはさらなる実証が必要である。

5. 結 論

(1) TEOS と HMDS からのシリカガラス繊維
の調整について研究した。HMDS の添加によって
紡糸可能時間が長くなり、繊維長さも長くなった。
全シリコンに対する HMDS 由来のシリコンの
比, r , が大きくなるにつれて曳糸性の発現のため
に加えられる水の量の範囲が広がった。

(2) 曳糸性のある溶液は, r が 0.667 よりも小
さいときに得られた。

(3) HMDS によって三次元的なシロキサン
ネットワークの形成が遅らされる。

(4) 本研究の方法で得られたゲル繊維はトリメ
チルシリル基でキャップされた三重および/また

は二重のシロキサン鎖からなる。

(5) $r \leq 0.5$ の溶液から得られたゲル繊維は
600°C 以上の熱処理によってガラス繊維になった。

謝 辞

実験設備の製作と安全管理に貢献を頂いた北海
道工業開発試験所笹森政敬氏, 三浦健一氏に感謝
します。

引 用 文 献

- 1) S.Sakka, *Am. Cer. Soc. Bull.*, **64**, 1463-66 (1985)
- 2) S.Sakka and K.Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 403-22 (1980)
- 3) *Idem., ibid.*, **48** 31-46 (1982)
- 4) 神谷, 作花, 水谷, 窯業協会誌, **86**, 552-59 (1978)
- 5) 神谷, 横尾, 作花, 窯業協会誌, **92**, 242-47 (1984)
- 6) hta, "Proceeding of First International of New Glass Industries, Tokyo (1987) pp. 27-34"
- 7) K.Kamiya, M.Ohta and T.Yoko, *J. Non-Cryst. Solids*, **83**, 208-22 (1986)
- 8) S.Sakka, Y.Tanaka and T.Kokubo, *ibid.*, **82**, 24-30 (1986)
- 9) H.Kozuka, H.Kuroki and S.Sakka, *ibid.*, **100**, 246-30 (1988)
- 10) 作花, 神谷, 加藤, 窯業協会誌, **90**, 555-56 (1982)
- 11) C.J.Brinker and G.W.Schere, *J. Non-Cryst. Solids*, **70**, 301-22 (1985)
- 12) Y.Abe, N.Shintani and T.Misono, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3759-3769 (1984)
- 13) 柳沼, 伊藤, 多田, 日本化学会北海道支部 1988 年夏期大会講演要旨集, (1988) pp. 20
- 14) W.C.LaCourse, S.Dahar and M.M.Akhtar, *J. Am. Cer. Soc.*, **67**, C220-01 (1984)
- 15) 牧原, 守屋, 窯業協会誌, **92**, 328-33 (1984)
- 16) 牧原, 守屋, 大工試季報, **35**, 1-6 (1984)
- 17) M.F.Bechtold, R.D.Vest and L.Palmbeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**: 17 4590-98 (1968)

第5節 メチル基を含むシリカゲルのアンモノリシス

鵜沼 英郎, 鈴木 良和, 山本 光義, 作花 済夫*

(* 京都大学化学研究所)

1. 緒 言

オキシナイトライドガラスは対応する組成の酸化ガラスよりも化学的耐久性, 耐熱性, 弾性率, 密度, 屈折率および硬度が高く熱膨張係数や分相傾向が低いという性質を持っているために, 有望な素材として注目も集めている。¹⁻⁵⁾ 通常オキシナイトライドガラスは窒化物を含むガラス原料を不活性雰囲気中で溶融して作られる。この方法によると 5 wt % 程度以上の窒素をガラス中に導入することができる。しかし, 窒化物を含むガラス原料を溶融するにはかなりの高温 (1600~1700°C) が必要なため, しばしば窒化物の熱分解や金属シリコンの析出が起こることがある。もうひとつの方法は, 多孔質ガラス⁶⁾, 酸化物ゲル^{7,8)}, 無定形シリカ微粒子⁹⁾などをアンモニア中で焼成する方法 (アンモノリシス) があり, これによって Na-Ba-Al-Si-O-N⁷⁾, Si-O-N^{8,9)}系のオキシナイトライドガラスが作られている。しかしながら, 一般的には塊のゲルをアンモノリシスした場合には高々 1~2 wt % 程度した窒素を導入することができない。Kmiya ら¹⁰⁾はオルソケイ酸エチル (TEOS) とメチルトリエトキシシラン (MTES) から得たシリカゲル繊維のアンモノリシスを比較し, 前者にはわずか 0.4wt % しか窒素が入らなかったのに対し, 後者には約 6wt % の窒素が導入されることを見いだした。この場合にはシリコン原子に直接結合しているメチル基が, アンモニアとシリコンとから Si-NH₂ができる反応

のサイトとして働く。このことはメチル基を含むシリカゲルはオキシナイトライドガラスのための良い前駆体となることを示している。

シリカゲルにメチル基を導入することによって, ケイ酸エステルの重合反応を制御することも可能になる。たとえば繊維の紡糸に適当な直鎖状ポリマーが容易に得られるようになり¹¹⁾, シリカをベースとした薄膜の成形性も良好になる¹²⁾。これらのことは, シリカゲルにメチル基を導入してそれをアンモノリシスすることによって種々の形状のオキシナイトライドガラスや結晶化ガラスが得られる可能性を示すものである。

本研究では, メチル基を含む三種類のシリカゲルを異なった出発原料から調製し, それらをアンモノリシスした。アンモノリシス後のシリカゲルの窒素含有量, 比表面積, 細孔径分布を測定し, 熱重量分析と FT-IR 光音響分光法によって窒素導入の過程を調べた。

2. 実 験

2.1 シリカゲルの調製

メチルトリエトキシシラン (MTES, CH₃Si(OC₂H₅)₃), ジメチルジエトキシシラン (DMDES, (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂), ヘキサメチルジシロキサン (HMDS(CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃) (以上 信越化学工業) とオルソケイ酸エチル (TEOS, Si(OC₂H₅)₄) を出発原料とした。シリカゲル調製用の溶液組成を表 1 に示す。MTES, DMDES+TEOS および

Table.1 Composition of solutions for methyl-group-containing silica gels.

starting material	molar ratio	CH ₃ /Si	H ₂ O/Si	HNO ₃ /Si	C ₂ H ₅ OH/Si
MTES	-	1	4	0.01	0.45
DMDES + TEOS	1:1	1	4	0.01	0.45
HMDS + TEOS	1:4	1	4	0.01	0.45
TEOS	-	0	4	0.01	0.45

HMDS+TEOS から得られたゲル (それぞれ MTES-, DMDES-, HMDS ゲルと呼ぶ) の中ではメチル基とシリコンの比は 1 : 1 で一定であるが、メチル基の結合の様子が異なっている。すなわち、MTES-, DMDES-, HMDS ゲル中ではメチル基はそれぞれシリコン原子に対して $\text{CH}_3\text{-Si} \equiv$, $(\text{CH}_3)_2\text{=Si=}$ および $(\text{CH}_3)_2\equiv\text{Si-}$ という状態で結合している。比較のために、メチル基を含まないシリカゲルも TEOS から調製した。表 1 の出発原料を 100ml ビーカー内でエタノールに希釈し、硝酸を触媒とし加水分解した。

得られたゲルは均一であった。乾燥ゲルを、ゲル全部が $44\mu\text{m}$ のふるいを通るまで粉碎した。

2.2 シリカゲルのアンモノリシス

粉碎したゲル粉末を図 1 に示す垂直型のシリカ

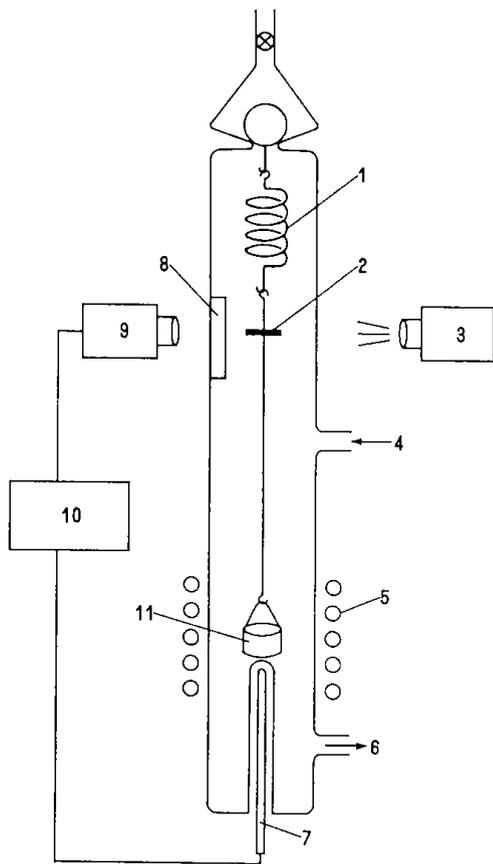


Fig.1 Apparatus for ammonolysis of gels.1: spring (silica glass),2:marker(silica glass),3:light,4:gas inlet,5:heater,6: gas outlet,7:thermocouple,8: screen(tracing paper),9:CCD camera, 10:computer and 11:sample vessel(silica glass)

ガラス反応管内でアンモニアと反応させた。反応管は熱重量分析を同時に行なえるようにしてある。約400mgシリカゲル粉末をシリカガラス容器 (10mm ϕ x 7mm) に入れ、その容器をバネ定数が既知のシリカガラスばねで吊るした。無水アンモニアを50ml / min の速度で流し、 $3^\circ\text{C} / \text{mic}$ の昇速温度で600, 800または1000 $^\circ\text{C}$ まで升温した。所定温度に到達したら、炉の出力を停止して反応管内にアルゴンガスをフラッシュしてアンモノリシスを終了させた。1000 $^\circ\text{C}$, 1時間のアンモノリシスも行った。アンモノリシス中に重量変化によって容器が10mmほど移動したが、温度は $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲で制御された。

アンモノリシス中のシリカゲルの重量変化を、微小変位測定システム (KONA Sapporo Co. KNS-053A) で測定した。容器とばねの間のシリカガラス棒のマーカの変位を CCD カメラで監視し、マーカ的位置と熱電対温度のデータを60秒おきに取り込み、重量変化をコンピューターで計算した。重量変化の測定誤差は0.3% (約0.1mg) であった。

2.3 アンモノリシスしたゲルのキャラクターゼーション

アンモノリシス後のゲル中の窒素含有量を Kjeldahl 法で定量した¹⁰⁾。ゲルの構造を FT-IR 光音響分光法 (PAS, BIORAD Co. 9) で調べた。測定波長領域は $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ である。BET 法で比表面積を測定し、窒素の吸着-脱着等温線から $8 \sim 200\text{A}$ の範囲の細孔径分布を計算した (Micromeritics Co., Digisorb-2500)。

3. 結 果

3.1 アンモノリシス後のゲル窒素含有量

図 2 にゲル中の窒素含有量に対する温度の影響を示す。温度の上昇とともに窒素含有量は増加する。窒素含有量が際立って増加する温度領域はゲルによって異なる。すなわち、MTES ゲルでは $600 \sim 800^\circ\text{C}$, DMDES ゲルでは $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ そして HMDS ゲルでは 1000°C においてである。1000 $^\circ\text{C}$ で 1 時間アンモノリシスすると、MTES ゲルでは窒素含有量が減少し、DMDES ゲルではほとんど変化がなく、HMDS ゲルでは増加する。すべての温度において、窒素含有量は HMDS- $<$

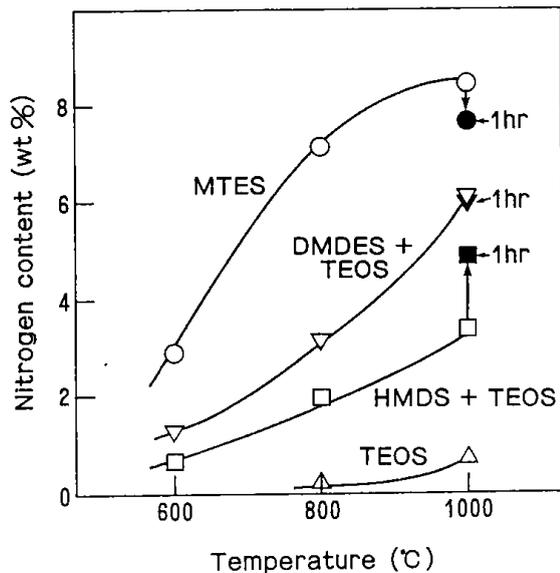


Fig.2 Change of nitrogen contents of ammonolyzed gels as a function of temperature.

DMDES-<MTESゲルの順に多くなっている。1000°Cまでアンモノリシスしたあとでは、すべてのゲルは無色であった。1000°C、1時間のアンモノリシスで、MTESゲルには7.6wt%の窒素が導入された。

3.2 ゲルの熱重量分析

図3にゲルの熱重量曲線を示す。150°Cまでの重量減少は、吸着水の脱離に帰属される。この重量減少はMTES-<DMES-<HMDSゲルの順に大きくなるが、これは、この順にSi-OHの量が

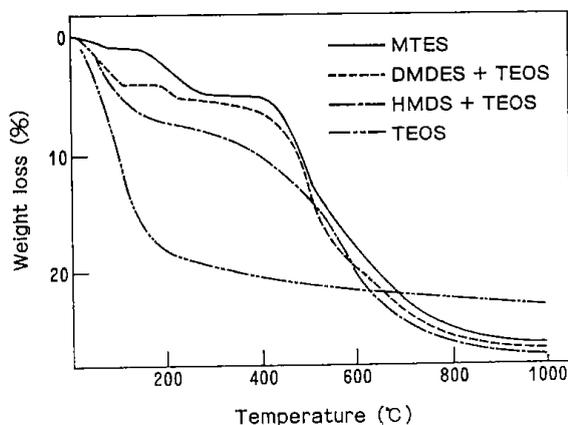


Fig.3 Thermal gravimetric analysis (TGA) curves of gels in ammonia.

多くなることに対応している。400-800°Cの温度範囲ではすべてのゲルにおいて大きな重量減少が見られる。MTESゲルとDMDESゲルでは同様な20%程度の重量減少が見られるが、HMDSゲルの重量減少は17%と少し小さく、やや低温の250°Cあたりから重量減少が始まっている。800°C以上ではさらなる重量変化はない。

3.3 FT-IR スペクトル

図4, 5, 6および7にはそれぞれ600, 800, 1000°Cまでおよび1000°Cで1時間アンモノリシス

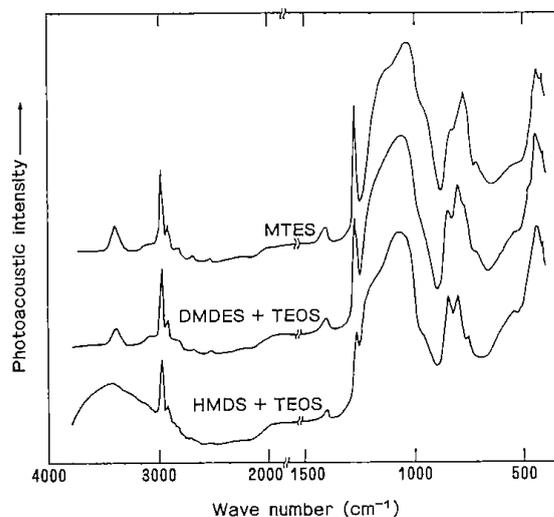


Fig.4 FT-IR photoacoustic spectra of gels ammonolyzed during heating up to 600°C.

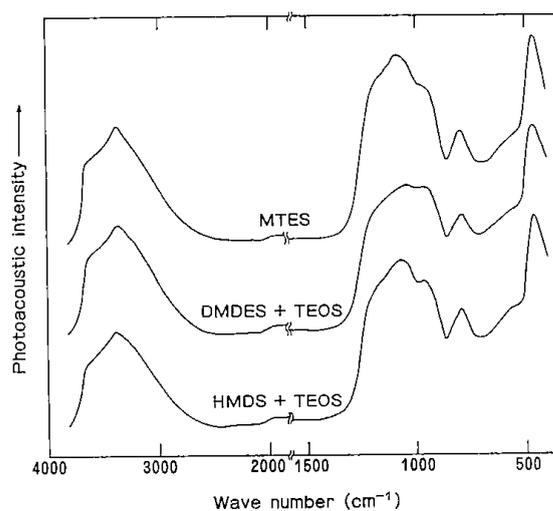


Fig.5 FT-IR photoacoustic spectra of gels ammonolyzed during heating up to 800°C.

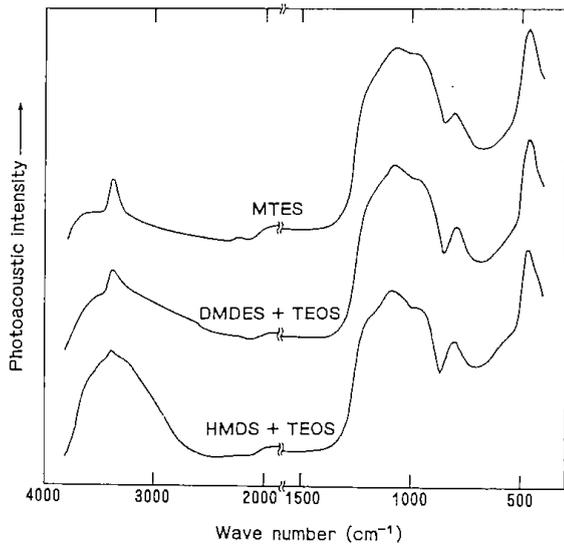


Fig. 6 ET-IR photoacoustic spectra of gels ammonolyzed during heating up to 1000°C.

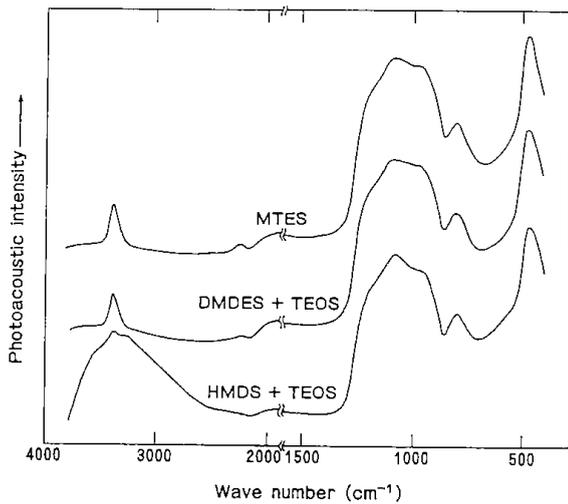


Fig. 7 ET-IR photoacoustic spectra of gels ammonolyzed during heating at 1000°C for 1 hour.

した後のゲルのPASスペクトルを示している。図4に見られるように、600°Cまで昇温したゲルには1270, 1400および2950 cm^{-1} に鋭いピークが見られる。これらのピークはゲル中に残っている $-\text{CH}_3$ 基に帰属される。これらのピーク強度は、MTES \rightarrow DMDES \rightarrow HMDSゲルの順に小さくなるが、これはこの順に留意している $-\text{CH}_3$ の量が小さくなっていることに対応する。図5に見られるように、800°Cでは $-\text{CH}_3$ に起因するピークは消失し、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基に帰属される2500-3800

cm^{-1} の幅広いバンドが現れる。この $\text{Si}-\text{OH}$ 基はシロキサン Si-O-Si の4員環の開裂によって生じるものと思われる¹³⁾。図6に見られるように、1000°Cでは、 $\text{Si}-\text{OH}$ による幅広いバンドの強度が低下し、 $\text{Si}-\text{NH}_2$ に帰属される3400 cm^{-1} のピークが幅広いバンドに重なってみられるようになる。残留している $\text{Si}-\text{OH}$ の量は、HMDS \rightarrow DMDES \rightarrow MTESゲルの順に小さくなる。図7に示すように、1000°Cで1時間アンモノリシスすると、MTESゲルでは $\text{Si}-\text{OH}$ 基のバンドは消失するが、HMDSゲルでは依然としてそれが残っている。2200 cm^{-1} の小さなピークは $\text{Si}-\text{H}$ 基に帰属されるものである。

3.4 アンモノリシス後のゲルの比表面積と細孔径分布

ゲルの比表面積は600°Cにおいて400-600 m^2/g にまで上昇し、その後800°Cで10 m^2/g にまで急激に減少する。ゲル間で比表面積と細孔径分布には事実上の差は見られない。

4. 考 察

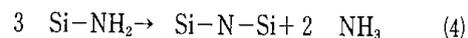
Kamiyaら^{10,13)}は、MTESから得られたゲルにおける窒素導入の機構を提唱した。彼らは1式で示されるように、アンモニアが700°C前後の温度で $\text{Si}-\text{C}-\text{H}_3$ 基と直接反応し、 $\text{Si}-\text{NH}_2$ 基を生成すると示唆している。これを過程1と呼ぶことにする。



アンモニアは、2式で示されるように $\text{Si}-\text{OH}$ 基と、および3式で示されるように $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合と反応すると示唆されている。これらをそれぞれ過程2, 3と呼ぶことにする。



$\text{Si}-\text{O}-\text{Si} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{Si}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (3, 過程3)
生成した $\text{Si}-\text{NH}_2$ 基は高温で4式で示されるように縮合し、ナイトライド結合を作ると思われる。

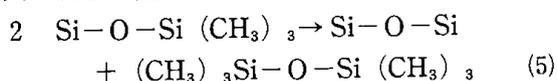


過程2と3は過程1よりも高温で進行する。過程2と3の反応速度は1000°C程度の高温でも非常に遅く、これらの過程で導入される窒素の量は非常に少なく1.2wt%以下である^{7,9,14)}。本研究でせ、TEOSのみから得られたゲルにはわずか0.7wt%の窒素が導入されたにすぎない(図2)。

MTES ゲルでは600℃から800℃にかけて窒素含有量が著しく増加すること、また800℃では CH_3 基が残留していないことを考えると、このゲルでは窒素はやはり主として過程1で導入されると考えられる。800℃から1000℃にかけてのわずかな窒素含有量の増加は過程2に帰することができる。1000℃で1時間アンモノリシスする間の窒素含有量の減少は、4式の縮合反応に対応しているものと思われる。MTES ゲルの構造単位が $(\text{SiO}_3\text{CH}_3)$ であることを考えると、このゲルから得られるオキシナイトライドガラスは (SiO_3N) ユニットから成っており、窒素のロスがまったく無ければ窒素含有量は8.2wt%になるであろう。7.6wt%という実験値はこの計算値に近い。

一方、DMDES-およびHMDSゲルの窒化挙動はMTESゲルのそれとは異なっている。すなわち、窒素含有量が著しく増加する温度領域が高温側にシフトしており、またどの温度においても、出発原料中の CH_3/Si の比が同じなのに窒素含有量はMTESゲルよりも少ない。従って、これらのゲル中の窒素含有量が少ないことは、DMDES-およびHMDSゲルではMTESゲルに比べて過程1がさほど進まず、過程2、3が進みやすいと考えることで説明される。このことは図4のPASの結果とも一致する。すなわち、600℃においてはDMDES-およびHMDSゲル中には過程1の進行に必要な $\text{Si}-\text{CH}_3$ 基の量がMTESゲルに比べて少ない。600℃でのゲルの表面積は三者ともあまり差がないことから、600℃-800℃での窒素の導入は、ゲルの比表面積には影響されない。

DMDES-およびHMDSゲルにおけるメチル基のロスは、吸着水の脱離あるいはシラノールの縮合によって生じる水によって、メチル基が酸化されることによると思われる。このことは、ゲル中のシラノールの量が熱重量曲線や600℃処理後のPASスペクトルからわかるように、MTES<DMDES<HMDSゲルの順に多くなっていることから言える。HMDSゲルに関しては、(5)式で示されるような250℃以上でのトリメチルシリル基の熱分解によっても一部のメチル基が失われる可能性がある。



過程2は $\text{Si}-\text{OH}$ 基の量が多いほど進行しやすいであろう。図5から7に見られるように、DMDES-及びHMDSゲルにはMTESゲルよりも多量の $\text{Si}-\text{OH}$ 基があり、そのためそれだけ過程2が進行しやすいと思われる。

過程3は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合に引っ張り応力がかかっているほど進行しやすいと思われる。それはちょうど、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ と水が反応して $\text{Si}-\text{OH}$ ができる反応が、引っ張り応力がかかっている箇所でもっとも進みやすいこと¹⁵⁾から類推されるものである。 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合への引っ張り応力の発生は、以下に考察するように $\text{Si}-\text{OH}$ や $\text{Si}-\text{NH}_2$ 基から $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}$ やナイトライド結合ができる縮合反応の起こり易さと関連づけられる。

MTES-およびHMDSゲルの縮合反応の模式図を図8に示す。図8(a)に示すように、MTESゲルではそれぞれのシリコンにただひとつの $-\text{NH}_2$ 基があるのみなので、隣り合った三つの $\text{Si}-\text{NH}_2$ 基がナイトライド結合に縮合する反応は容易に進行しやすいであろう。頂点共有した (SiO_3N) ユニットの生成はMTESゲルでは容易である。一方、HMDSゲルには、シリコン原子に三つの $-\text{NH}_2$ および/または $-\text{NH}$ 基がある(図では $-\text{X}$ として示してある)。図8(b)に示すように、二つまたは三つの隣接基の縮合は、稜または面を共有した $(\text{SiO}_{4-x}\text{N}_x)$ ユニットを作ることになるが、このような縮合は容易に起こりそうにはない。頂点共有したユニットを作るためには、図8(c)に示すように、遠く離れた $\text{Si}-\text{X}$ 同士が重合しなくてはならない。その時には、DMDES-およびHMDSゲルの中のそのような $\text{Si}-\text{X}-\text{Si}$ 結合には引っ張り応力が発生し、この引っ張り応力のかかった結合が過程3にしたがってアンモニアと反応するであろう。したがって、DMDES-およびHMDSゲル中の $\text{Si}-\text{X}$ の完全な縮合は困難であり、このことはこれらのゲル中の $\text{Si}-\text{OH}$ 基が1000℃までも残留していることを説明するものであろう。

5. 結 論

窒素の導入には三つの異なった過程があり、これらの過程はゲルの出発物質に依存する。すなわち、MTESゲルでは600℃から800℃でのアンモニ

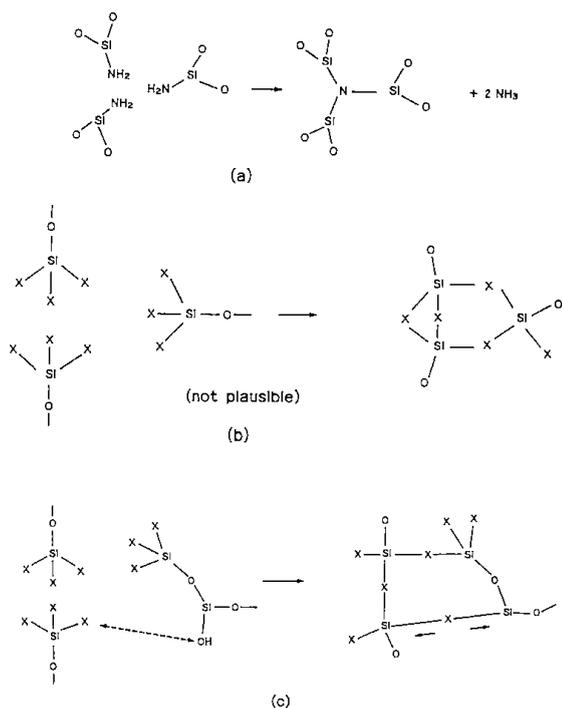


Fig.8 Schematic representation of condensation of (a) METES- and (b) HMDS derived gels, and (c) creation of a tensile stress on a Si-X-Si bond. -X and -X- denote a -OH or -NH₂ group and a Si-O-Si or Si-NH-Si bond, respectively.

アとメチル基との直接の反応, DMDDES-及びHMDSゲルでは800℃以上でのアンモニアとSi-OH基およびSi-O-Si, Si-NH-Si結合と反応が支配的である。出発物質への窒素導入過程の依存性は, as-preparedゲル内のSi-OH基の量, メチル基の熱的安定性およびゲル中におけるSi-O-Si, Si-NH-Siそれにナイトライド結合を作る縮合反応の起こり易さに帰することができる。

謝 辞

著者等は本研究に対して有益な後示唆をくださった三重大学工学部, 神谷寛一教授に感謝します。

また実験器具の作成と安全管理に貢献下さった北海道工業開発試験所, 笹森政勝氏, 三浦健一氏に感謝します。

引用文献

- 1) R.E.Loehman, *J.Non-Cryst. Solids*, **56**,123-23 (1983)
- 2) D.R.Messier, *Rev.Chim.Miner.*, **22**,518-33 (1985)
- 3) S.Sakka, *Ann.Rev. Mater.Sci.*, **16**,29-46 (1986)
- 4) T.M.Shaw, G.Thomas and R.E.Loehman, *J. Am.Cer.Soc.*, **67**,643-47 (1984)
- 5) H.Unuma, Y.Suzuki, T.Furusaki, Y.Ishizuka and K.Kodaira, *J.Cer.Soc.Japan*, **97**,376-79 (1989)
- 6) T.H.Elmer, M.E.Nordberg, *J.Am.Cer.Soc.*, **50**,275-79 (1967)
- 7) C.J.Brinker, D.M.Haalnd and R.E.Loehman, *J.Non-Cryst. Solids*, **56**,179-84 (1983)
- 8) R.K.Brow and C.G.Pantano, *Mat.Res.Soc. Symp.Prpc.*, **32**,361-67 (1984)
- 9) J.Schroeder and J.J.Jarek, *J.Non-Cryst. Solids*, **102**,181-95 (1984)
- 10) K.Kamiya, M.ohta and T.Yoko, *ibid.*, **83**,208-22 (1986)
- 11) H.Unuma, Y.Suzuki and S.Sakka, *J.Cer. Soc. Japan.*, **97**,208-12 (1989)
- 12) M.Nurakami, K.Izumi, T.Deguchi, A.Morita, N.Tohge and T.Minami, *ibid.*, **97**, 91-94 (1989)
- 13) K.Kamiya, T.Yoko.Tanaka and M.Takeuchi, *J. on-Cryst. Solids, in press*
- 14) H.O.Mulfinger, *J.Am.Cer.Soc.*, **49**,462-67 (1966)
- 15) S.M.Wiederhorn, *ibid.*, **50**,407-14 (1967)

第3章 複合材料の製造とその物性

第6節 ゾルゲル法による炭化ケイ素ウイスキー ／シリカガラス複合材料の製造

鵜沼 英郎, 鈴木 良和, 尾形 聡, 山本 強*

(*北海道工業大学機械工学科)

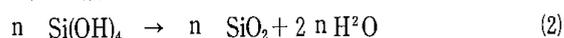
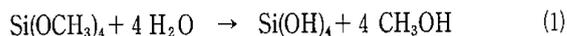
1. 緒 言

セラミックスの高破壊靱性を目的として、各種の単繊維や長繊維で補強したセラミックス複合材料の研究が行なわれている。これらの中で、ガラスをマトリックスにしたものは、ガラスの持つ低熱膨張性や化学的耐久性を生かしながら、かつ良好な機械的性質を持たせ得るものとして期待がもたれている。ガラスをウイスキーで補強した複合材料の製造方法としては、ガラス粉末とウイスキーを混合して焼結する方法^{1,2)}、ウイスキー、ガラス粉末とコロイダルシリカを混合したものもちいる方法³⁾、ウイスキーの表面を水熱酸化したものを焼結する方法⁴⁾等が報告されている。

上記の他に、マトリックスをゾルゲル法で調製することによって、焼結性にすぐれたゲルマトリックス中にウイスキーを容易にかつ均一に分散させることが可能になり、ウイスキーの損傷も最小限になると期待される。しかし、均質なガラスやセラミックスを調製する場合と異なり、ウイスキーなどを分散させたゲルの調製については、ウイスキーの分散、乾燥および焼結等に関する研究データが少ない。本研究では、ゾルゲル法とHIP焼結によって炭化ケイ素ウイスキー (SiCw) /シリカガラス複合材料を作製する際のゲル調製および焼結条件について検討を行なった。また、得られた複合材料の密度、破壊靱性および熱膨張係数について調べた。

2. 実 験

シリカガラスの原料として Tetramethylorthosilicate (トリケミカル製、以下 TMOS)、シリカ微粒子 (日本アエロジル製) を用いた。TMOS は以下のような加水分解・重合反応を経て焼結性の良いシリカゲルとなる⁵⁾。これは800℃程度で焼結することにより、シリカガラスになる。



TMOS は室温では液体であるが、重合の進行につれて次第にその粘度を増し、重合がある程度進んだところで急速に固化 (ゲル化) する。ゲル化の時点で SiCw が均一に分散していればその後の焼結過程を経ても SiCw の分散状態が保たれると考えられる。そのためには、TMOS の加水分散の開始からゲル化までの間に SiCw を均一に分散させるための適当な時間間隔があり、その後 SiCw の再凝集や沈澱が起こらないうちに速やかにゲル化が起こることが望ましい。本研究では、実験室的に TMOS のゲル化時間が約20分になるように出発溶液を調節した。また、ゲル化後にゲル中に含まれる溶媒を除去 (乾燥) する際にゲルに亀裂が入らないように工夫した。

具体的には、100ml ビーカー中で TMOS15.2g とシリカ微粒子0.6g を16g のメタノールに加え、これに10, 15, 17.2, 20および25体積%となるように SiCw (東海カーボン製、β型) を加えて超音波分散した。これをマグネティックスターラーで攪拌しながら20ml の0.04%アンモニア水溶液を滴下して加え、再度超音波分散を行なった。約20分後、分散後が粘調になってくるのを確認したのちに超音波分散を終了した。ゲル化後にビーカーをアルミ箔で覆い、ピンホールを数個あけて12時間室温に放置して熟成したのち、60℃のオーブンでゲルの乾燥を行なった。乾燥を急激に行なうとゲルに亀裂が入るが、本研究では溶媒の逸散が起こりやすいように原料にシリカ微粒子を加えることにより、また室温で熟成してゲル構造を強くすることにより亀裂の発生を抑えた。ゲルの重量減少が見られなくなった時点を乾燥の終了とした。乾燥によりゲルの見かけの体積はゲル化直後の1/5から1/10になった。SiCw の含有量が多いほど体

積減少が少なかった。

乾燥後のゲルを大気中 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で $500\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温し 24 時間保持することにより、残留有機物を除去した。その後アルゴン中で $1100\text{ }^\circ\text{C}$ または $1200\text{ }^\circ\text{C}$ まで $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し 3 時間保持して予備焼結を行なった。予備焼結後の試料を白金箔で包み、パイレックスガラスに真空封入し、 $1000\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $20\sim 40\text{ MPa}$ 、 $1\sim 4$ 時間の種々の条件下で HIP 焼結した。圧力容器の制約上試料サイズは直径約 10 mm 、高さ約 20 mm である。本研究ではマトリックスが完全に非晶質である複合材料の作製を目的としているので、HIP 後の試料の一部を X 線回折に供し、マトリックスの結晶化の有無を調べた。マトリックスが結晶化していない試料について密度 (JIS Z 2505)、IM 法 (49 N 、 30 秒) による破壊靱性および熱膨張係数を測定した。破壊靱性の算出には Niihara の Palmqvist crack の式⁶⁾を用い、それに必要なヤング率は Marshall の方法⁷⁾で求めた。

3. 結果と考察

図 1 に予備焼結後 (○) および $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、 30 MPa 、2 時間 HIP 焼結後 (●) の試料の、理論密度に対する相対密度を示す。SiCw 含有量が増すにつれて焼結性が低下するが、SiCw 15 体積%まで緻密な焼結体を得られた。マトリックスが結晶化することなしにもっとも緻密化する HIP 条件は、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、 30 MPa 、2 時間が最適であった。この条件を越えると SiCw 含有量にかかわらずシリカガラスの一部または全部がクリストバライトに結晶化した。本系の場合、他の研究例よりもシリカガラスの結晶化が起こりやすいようである。例えば吉村ら⁴⁾は窒化ケイ素ウィスカー/シリカガラス複合体を $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 35 MPa の条件下で緻密にホットプレス焼結したが、結晶化が起こらなかった。図 2 に SiCw 15 体積%の試料の破断面をエッチングしたのちの SEM 写真を示す。SiCw は均一かつ特定の方向への配向なしに分散していることがわかる。

図 3 に試料のビッカース硬さと破壊靱性 (K_{Ic}) を示す。両方の値とも試料中の SiCw 含有量よりは相対密度に大きく依存する。緻密に焼結した SiCw 15 体積%の試料は $2.3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の破壊靱性値を示した。これはマトリックス自体のその 3

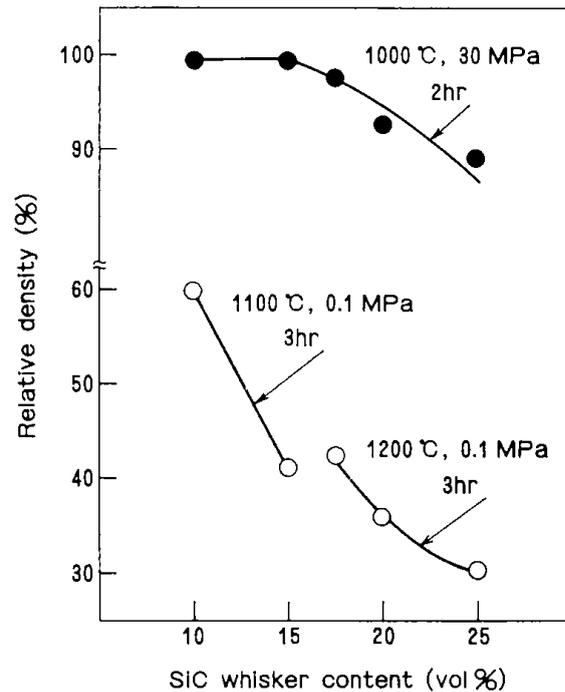


Fig.1 Change of the relative density of the specimens before (○) and after (●) HIP sintering as a function of the SiCw content.

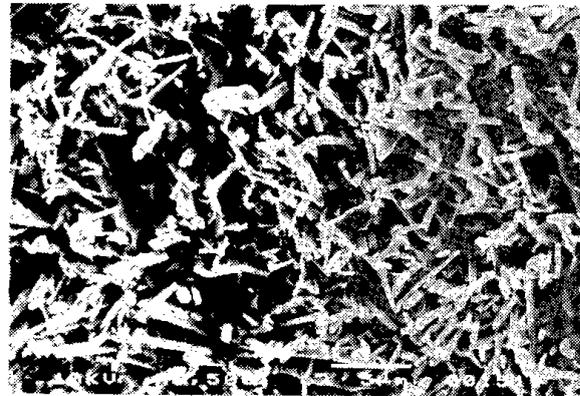


Fig.2 A SEM picture of the etched surface of the specimen containing 15vol% SiCw.

倍強の値である。ウィスカー強化ガラスの高靱化の機構について、Enoki ら⁸⁾は Si_3N_4 ウィスカー強化ホウケイ酸塩ガラスではマイクロクラッキングが寄与していることを述べている。ガラス系材料をウィスカーで強化した材料の K_{Ic} は $2\sim 4.5\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の範囲にあり^{1,2,4,8-11)}、本研究のものもその範囲内の値を示す (Table 1)。ビッカース硬さには著しい向上は見られなかった。

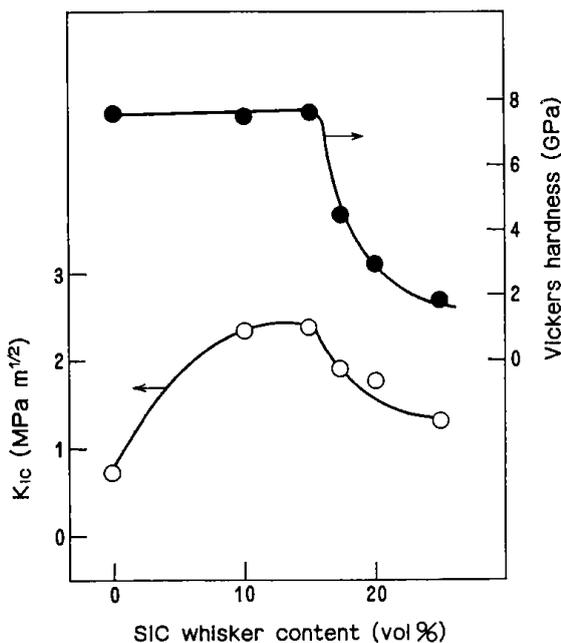


Fig.3 Change of the Vickers hardness and the fracture toughness as a function of the SiCw content.

図4に熱膨張係数に対するSiCw含有量の影響を示す。シリカガラスとSiCwとの間になんら相互作用がないと仮定した場合、熱膨張係数は個々の成分の熱膨張係数に体積分率を乗じたものの和(図中点線)になるはずであるが、実際にはそれよりも大きな熱膨張係数を示している。

謝 辞

実験器具の作製と安全管理に貢献して頂いた北

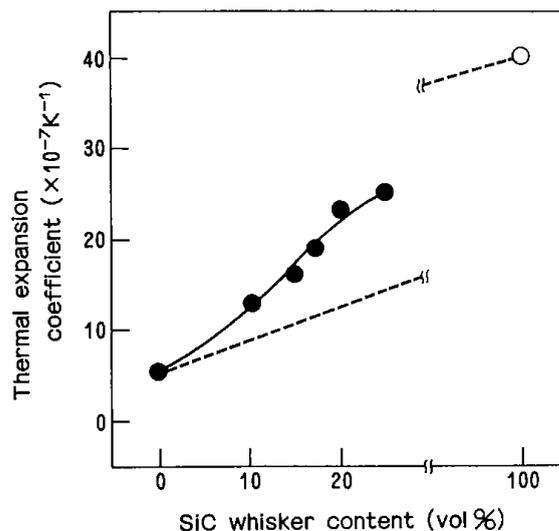


Fig.4 Change of the thermal expansion coefficient as a function of the SiCw content.○ represents that of SiC.

海道工業開発試験所，笹森政敬氏，三浦健一氏に感謝します。

引用文献

- 1) K.P.R.Reddy and K.P.Gadkaree, *Coll.Pap. XIV Int.Congr. Glass*, 3, 270-77 (1986)
- 2) K.P.Gadkaree and K.Chyung, *Am.Cer.Soc. Bull.*, 65, 370-76 (1986)
- 3) 高田，香川，宇都宮，今泉，窯業協会昭和62年年会講演予稿集，1E08 (1987)
- 4) 吉村，野間，小笠原，宗宮，日本セラミックス協会 1988年秋季シンポジウム講演予稿集 3-2C20 (1988)

Table.1 Comparison of K_{1c} of Wisker/glass composites.

Matrix glass	whisker	wisker vol%	K _{1c} (MPa·m ^{1/2})	ref.
Corning #1723	SiC	25	3.15	1
Corning #1723, #7052, #7740など	SiC	30	2.1-4.5	2
SiO ₂	α-Si ₃ N ₄	20-30	2.2-2.9	4
Corning #7740	β-Si ₃ N ₄	20	2.1	8
Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	SiC		2 - 3	9
Corning #7740	SiC	20	2.6	10
Corning #7740	SiC	20	3.6-4.2(Kc)	11
SiO ₂	SiC	15	2.3	present study

- 5) S.Sakka, *Am.Cer.Soc, Bull.*, 64,1463-66 (1985)
- 6) K.Niihara, *J.Mater. Sci.Lett.*, 2,221 (1983)
- 7) D.B.Marshall, T.Noma and A.G.Evans, *J. Am.Cer.Soc.*, 65,C-174-76 (1982)
- 8) M.Enoki, T.Kishi and Y.Kagawa, *Proc. "Sintering '87,Tokyo"*, (1988) pp.837-43
- 9) 安田, 松浦, 赤津, 田辺, 松尾, 日本セラミックス協会 1989年会講演予稿集, 2G 31 (1989)
- 10) Y.Kogo and Y.kagawa, *J.Mater. Sci. Lett.*, 8,44-46 (1989)
- 11) 向後, 香川, 鉄と鋼, 75, 1769-76 (1989)

第7節 酸炭化系繊維の複合材への用途開発

鈴木良和 下川勝義 鷗沼英郎
植田芳信 河端淳一

1. 緒言

材料開発研究では、科学技術の進歩に伴い材料に対して過酷な条件に耐え得る性能が求められ、monolithic 材料から複合材料へと対象が移行しているのが現状である。このことは、金属系及び無機系のセラミックス材料においても同様で、複合材料の著しい高性能化とともに新しい機能や性能を付加することが試みられている。¹⁾

本研究では、前章で述べたように本研究の中で製造法を確立したセラミックス繊維²⁾の用途開発を目指し、マトリックスに前章で開発したゾルゲル法によるシリカガラス並びに市販の金属アルミニウムを用いて複合化を試み、その製造法の検討と得られた複合材の物性を評価し、貴重な知見が得られたのでここに報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

使用したセラミックス(Si-O-C)繊維は、第1章第1節で述べた製造法によるものでその形状、大きさ及び分析結果については前記の通りであり、詳細については省略する。なお、SiC ウィスカーは市販のもの(東海カーボン製)を用いた。マトリックスに用いた原料はテトラメトキシシランとシリカ微粒子及びアンモニア水とメタノール等であり、ゾルゲル法により第3章第6節で述べた手法でゲル化した。また、金属アルミニウムは市販のアトマイズ粉で純度は99.8%A 1, 0.15% O₂, 粒径分布: 14.4% > 80 μ m, 35.6% = 80~40 μ m, 50.0% < 40 μ mのものを用いた。

2.2 製造方法

2.2.1 セラミックス繊維/シリカガラス複合材

マトリックスとなるシリカガラスは、ゾルゲル法により前節で述べた要領で準備した。シリカガラス製造初期のゾルに、Si-O-Cセラミックス繊維を粉碎して混合し、複合化した乾燥ゲルを得

た。繊維の混合量は、10, 15, 20vol%の3種類とした。これら複合体の乾燥ゲルの外観を Fig. 1 に示す。繊維の増加に伴い不均一な分散になり易く、内部に生じた歪みによる亀裂の発生が見られる。

次に、HIP 処理前の試料として、乾燥ゲルを電

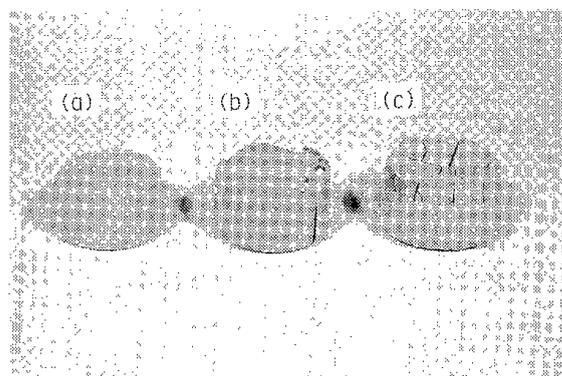


Fig.1 Si-O-C fiber/SiO₂ glass composite;
(a) 10vol% Si-O-C fiber,
(b) 15vol% Si-O-C fiber,
(c) 20vol% Si-O-C fiber.

気炉で大気中毎分1 $^{\circ}$ Cの昇温速度で500 $^{\circ}$ Cまで加熱し、12時間保持した。さらに、反応管内をArガスで置換後、毎分1 $^{\circ}$ Cの昇温速度で1200 $^{\circ}$ Cまで加熱し、3時間保持して焼成試料を準備した。

上記焼成試料をHIP処理するため、あらかじめタンタル箔で包み、ガラス管に真空封入した。HIPによる焼結は、1000 $^{\circ}$ C、300kg/cm²まで1時間で昇温、昇圧し、さらに1時間保持して行った。

2.2.2 セラミックス繊維/金属アルミニウム複合材

マトリックス材として市販のアルミニウム粉末を用いこれにSiCの場合は30vol%まで、Si-O-Cは42vol%まで混合した。これらをより均一に分散させるため、さらに擂潰機で30分間粉碎混合した。これら混合粉体を圧縮成形し、18mm ϕ \times 10mm hの圧粉体とした。これをAr中550 $^{\circ}$ Cで20min 仮焼し、カーボン製の成形器に挿入して一軸方向で加圧しながら外熱を加え、熱間成形を行

った。

2.3 物性評価法

2.3.1 試料断面の観察と分析

試料断面をいずれもエミリー紙で研磨した後、クロム及びアルミナの懸濁液で琢磨し仕上げ、EPMA (X線プローブマイクロアナライザー) で2次電子線像による観察とX線によるマッピングおよびスポットによる分析を行った。

2.3.2 密度測定

試料の重さを大気中と水中で計った重量差から、比重法により見掛け密度を得、さらに相対密度を求めた。

2.3.3 硬さ

(1) ヌーブ硬さ

シリカガラスをマトリックスとする試料について、対向する稜が172.5°及び130°の4つの錘面からなる圧子を1kg fの荷重で30sec圧入して得られる菱形の圧痕の、長軸の長さaと荷重Pから(1)式によりヌーブ硬さを求めることができる。

$$H_k = P / (0.07028 \times a^2) \dots\dots\dots(1)$$

(2) ビッカース硬さ

対向角度136°の正四角錘面からなるダイヤモンド製からなる圧子を1kg fで試料に30sec圧入し、得られたくぼみの対角線の長さの平均値をd、荷重をPとすると、(2)式によりビッカース硬さが求まる。なお、(1)、(2)式から求まる数値はいずれも表にまとめられている。

$$H_v = \{ 2 P \sin (136/2) \} / d^2 \dots\dots\dots(2)$$

2.3.4 ヤング率と破壊靱性

シリカガラスをマトリックスとする試料の破壊靱性値 (K_{Ic}) については、Evansら³⁾によって与えられている(3)式を用い、さらに K_{Ic} と圧子の荷重に依存する幾何学形状の異なる2種類のクラック(Pc, Mc)の発生を考慮した新原³⁾, Lawnら³⁾の(4), (5)式を用いて算出し前者と比較した。

$$(K_{Ic} \phi / H\sqrt{a})(H/E \phi)^{0.4} = 0.055 \log(8.4 a / c) \dots\dots(3)$$

(Pc) の場合 :

$$(K_{Ic} / H\sqrt{a})(H/E)^{0.4} = 0.018 (1/a)^{-0.5} \dots\dots(4)$$

(Mc) の場合 :

$$(K_{Ic} / H\sqrt{a}) = 0.203 (c/a)^{-1.5} \dots\dots\dots(5)$$

ここでHは硬さ、Eはヤング率、 ϕ は拘束係数($\cong 3$)であり、5kg fの荷重を試料に30秒加えて得られたビッカース圧子圧入による圧痕径2a

と表面でのクラックの長さ2cから K_{Ic} を求めた。また、これに必要なヤング率はヌーブ硬さから(6)式を用いて求めた。

$$E = 0.45 H_k / (0.1406 - b/a) \dots\dots\dots(6)$$

ここで、aは圧痕の長軸の長さ、bは圧痕の短軸の長さである。

2.3.5 熱膨張率

試片を4×4×7mmの大きさに切りだし、これを大気中イメージ炉で室温から700℃まで加熱しながら線膨張の測定を行い、熱膨張係数を求めた。

2.3.6 引張り強さ

金属アルミニウムをマトリックスとする試料から厚さ2mm、幅2mm、標点距離5mmの引張り用試片を試料成形時の加圧方向に対して垂直に切りだし、クロスヘッド速度0.5mm/minで引張り試験を行った。

2.3.7 曲げ強さ

金属アルミニウムをマトリックスとする試料について4.5×2×17mmの大きさの試片を引張り試験片と同様の方向に切りだし、この試片をFig. 2に示す3点曲げ用治具を用いて圧縮応力を加え、抗折試験を行った。曲げ強さ(σ)は次式(7)を使って求めた。

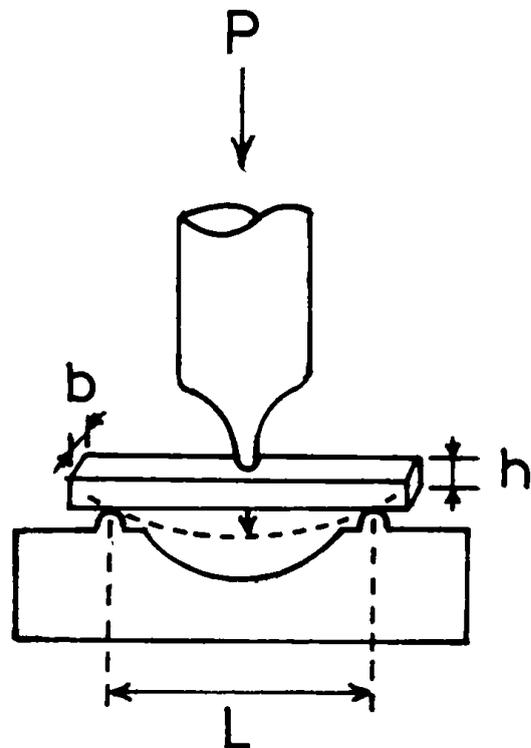


Fig.2 Bend test with cracking

$$\sigma = 3 PL / 2 bh^2 \dots\dots\dots(7)$$

ここでPは荷重, Lは支点間距離, b, hは試料の幅と高さをそれぞれ示す。

3. 実験結果と考察

3.1 Si-O-C繊維/SiO₂ガラス複合体の性状と物性

3.1.1 試料断面の観察

繊維の混合率20vol%の試料について, HIP処理後のSEM像による断面写真を Fig. 3に示す。セラミックス繊維の分散状態をみるため, マトリックスのシリカガラスを HF(1:1)処理によっ

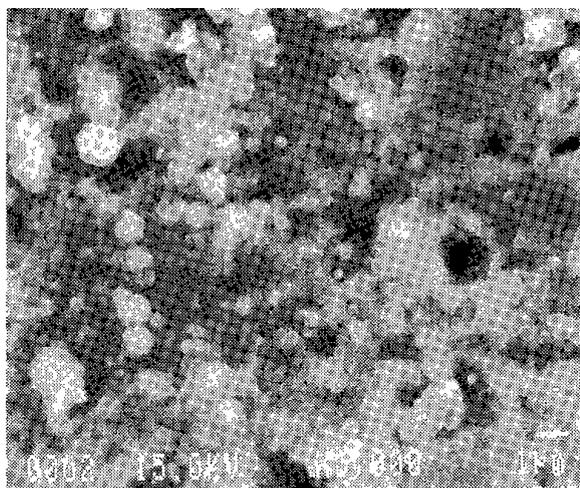


Fig.3 SEM image of cross section of 20 vol% Si-O-C fiber/SiO₂ glass composite after HIP treatment and acid-treated by HF(1:1) solution.

て多少溶出させた試料である。写真からセラミックス繊維が微細な粒状(~1 μ)に凝集した状態でランダムに分散しており, マトリックスとの境界が連続的な結合を示しているところと気孔の存在する部分が認められる。なお, HIP処理前の試料についてもほぼ同様な状態であり, その断面写真は省略する。なお HIP処理前後のいずれの試料にも気孔が見られるのは, 試料の作製過程で繊維の集合体に含まれた空気が, 一部残留したものと考えられる。

3.1.2 複合材の相対密度

HIP処理前の複合材の相対密度は, 繊維の混合率が20vol%まではほぼ0.91であり, HIP処理をしても本法で作製したものは0.89~0.90とわずか

に減少する傾向が認められた。これは, 繊維とマトリックスとの境界で結合の不十分な部分のシリカガラスが, HIP処理により繊維の凝集部分に圧入されても, 試料作製時に残留した空気がその空間を埋めるため外からの加圧効果を小さくし, 空気の存在した跡がHIP処理後も気孔として残留するものと思われる。

3.1.3 複合材の硬さ

(1) ヌーブ硬さ

HIP処理前後のシリカガラスマトリックス複合材について, 繊維の混合量の増加に伴うヌーブ硬さの変化を Fig. 4に示す。HIP処理の効果はほとんど現れないが, いずれも繊維の増加で硬くなるのが認められる。

(2) ビッカース硬さ

HIP処理前後で同様にビッカース硬さの変化

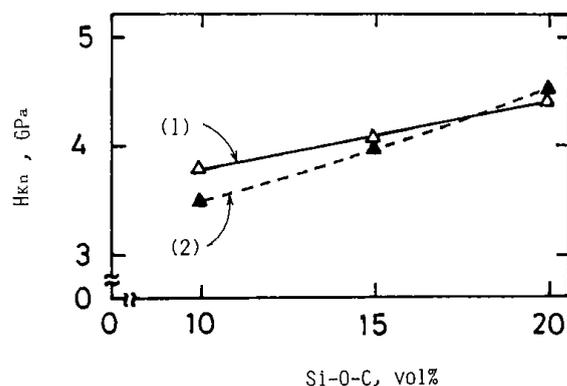


Fig.4 Knoop hardness of Si-O-C fiber/SiO₂ glass composite; (1) before HIP treatment, (2) after HIP treatment.

について Fig. 5に示す。マトリックスに空孔を含むため, 繊維混合量の少ないものの硬さは, シリカガラスの硬さより低い値を示すが, セラミックス繊維の混合量の増加でいずれも硬くなる傾向が見られる。

3.1.4 破壊靱性

前記の式(3), (4)で得られた値を, Fig. 6にそれぞれプロットした。この図から繊維の混合量15vol%の試料でHIP処理後の場合を除くと, 繊維量の増加が破壊靱性を向上させているのが認められる。なお, HIP処理前後で大きな違いは見られない。

3.1.5 熱膨張係数

Fig. 7に示すように, 繊維の混合量の増加に伴

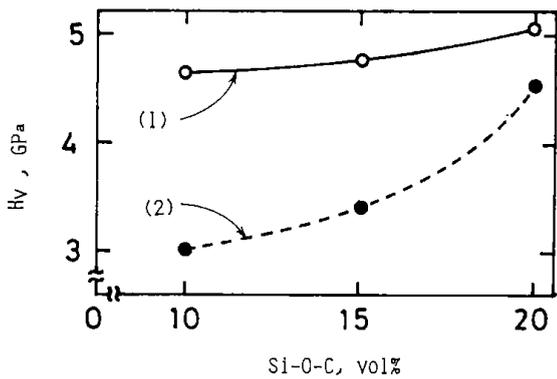


Fig. 5 Vickers hardness of Si-O-C fiber/SiO₂ glass composite; (1) before HIP treatment, (2) after HIP treatment.

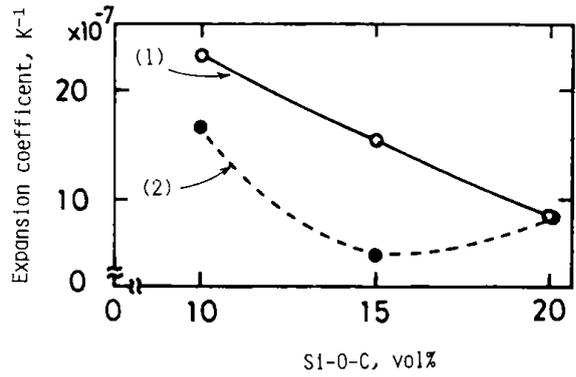


Fig. 7 Expansion coefficients of Si-O-C fiber/SiO₂ glass; (1) before HIP treatment, (2) after HIP treatment.

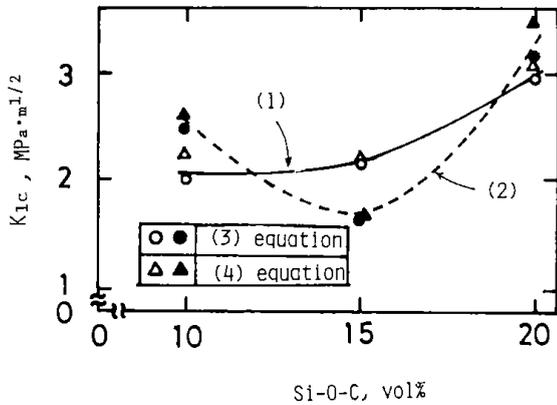


Fig. 6 Toughness for rupture of Si-O-C fiber/SiO₂ glass; (1) before HIP treatment, (2) after HIP treatment.

い熱膨張係数 (α) は小さくなる傾向が見られる。これは、繊維を混合した複合体の硬さが、先に示したように混合量の少ないところでシリカガラスの値より低いことに関係していると思われるが、詳しくはさらに検討が必要である。なお、HIP 処理後の試料では繊維量15vol%で極小を示し、それ以上の混合量で大きな変化は見られない。

3.2 セラミック繊維 (Si-O-C or SiC / 金属アルミニウム複合体の性状と物性

3.2.1 試料断面の観察

Fig. 8 (a), (b)には、SiC と Si-O-C の両セラミック繊維をそれぞれ混合した複合体の試料断面、Fig. 9 (a), (b)にはこれらを700℃で30min, Ar 中で加熱して熱腐食した面をそれぞれ示す。Fig. 8 の平滑な面ではいずれの繊維も断面が観察さ

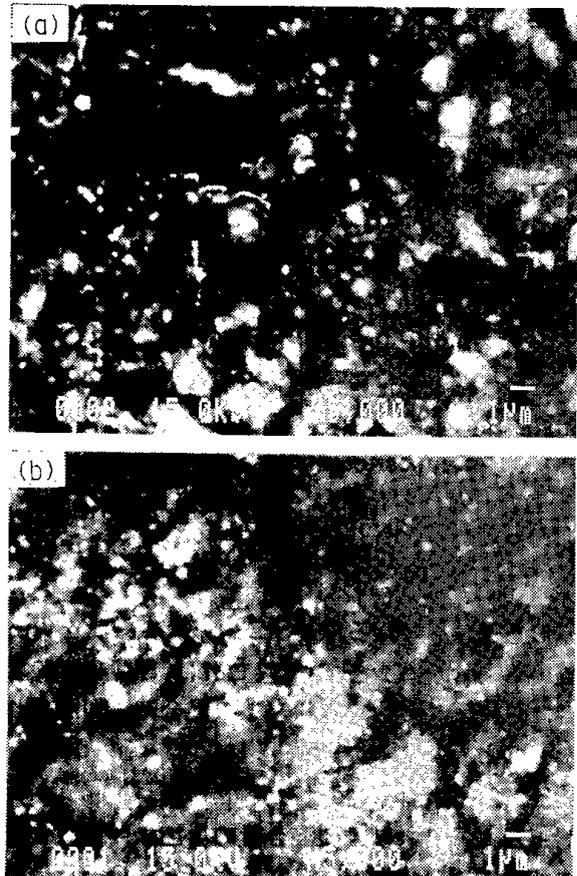


Fig. 8 Cross sections of ceramic fiber/Al composite; (a) 26.9vol% SiC fiber, (b) 42.4vol% SiC-O-C fiber.

れ、SiC 繊維複合体の方がマトリックスの気孔が多く認められる。

Fig. 9 から加熱によってマトリックスの表面に現れた繊維の分布状態は、いずれの複合体も比較的均一に分散しており、Si-O-C 繊維はほぼ

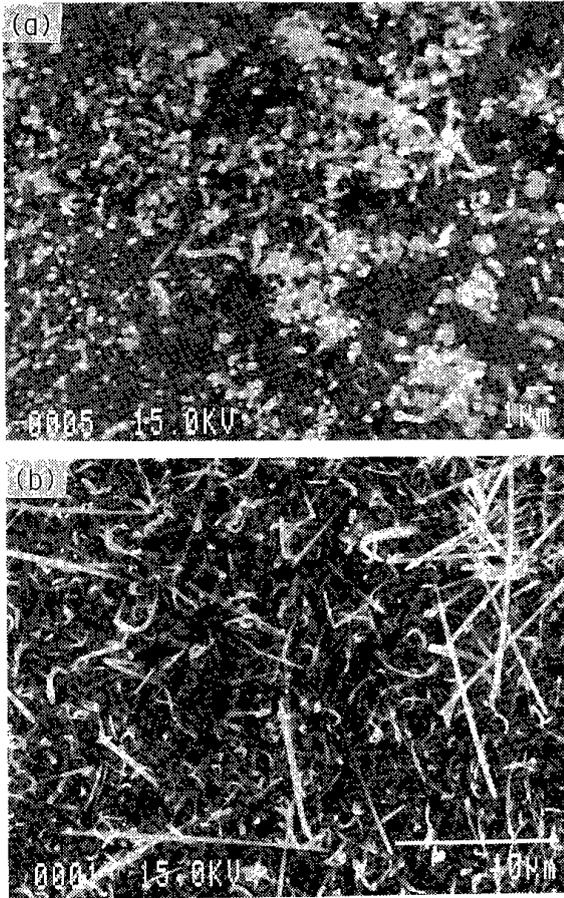


Fig.9 Cross sections of ceramic fiber/Al composite after heat-treatment at 700°C;
 (a) 26.9vol% SiC fiber,
 (b) 42.4vol% SiC-O-C fiber.

原形を保持しているが、SiCの方は繊維状を保っているものが減少している。これは、SiC繊維の場合、金属アルミニウム粉末との混合時に切断されたものと思われる。

3.2.2 複合体の相対密度

セラミックス繊維の混合量の増加に伴う複合体の相対密度変化を Fig. 10に示す。Si-O-C繊維の場合40vol%までの間でほぼ0.98となり、大きな変化は見られないが、SiC繊維では混合量が30wt%まで増加する間に0.92まで減少するところから、Fig. 8(a), (b)の断面観察写真で見られる気孔の少ないSi-O-C繊維複合体でも明らかなようにSi-O-C繊維の方が緻密化を妨げていることを示している。

3.2.3 複合体の硬さ

Fig. 11(a), (b)で見られるように、いずれのセラ

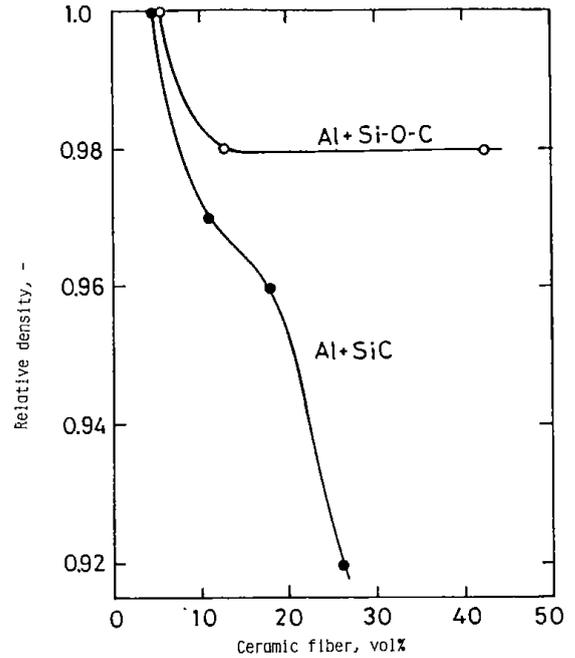


Fig.10 Relative densities of ceramic fiber/Al composite.

ミック繊維の複合体も、混合量の増加が15vol%付近まで急増するが、それ以上混合すると低下を招き、その大きさはSiC繊維の場合が著しい。これは、本法では混合量が15vol%以上になるとアルミニウムマトリックスの緻密化が不十分となり、その影響が大きく現れたものと思われる。

3.2.4 熱膨張係数

試料成形時の加圧方向とこれに垂直方向の線膨

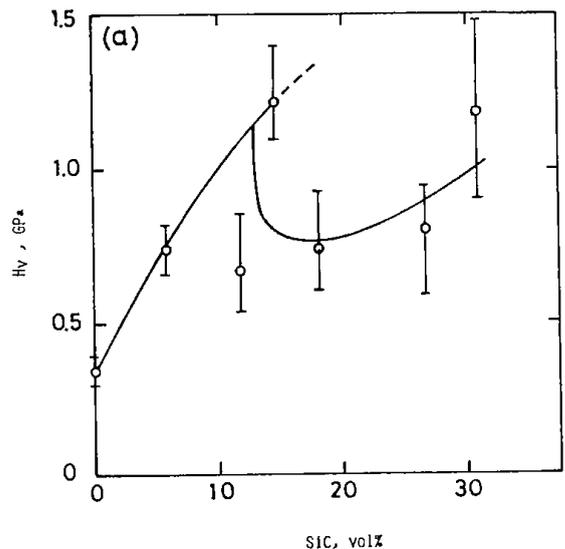


Fig.11 Vickers hardness of ceramic fiber/Al composite.

(a) SiC fiber/Al composite,

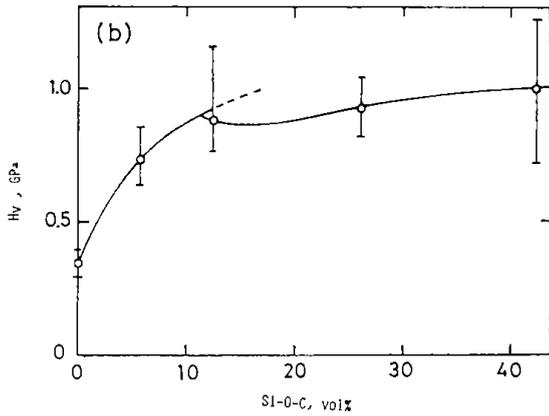


Fig.11 Vickers hardness of ceramic fiber/
Al composite.
(b) Si-O-C fiber/Al composite.

張率を測り、SiC 繊維の複合体と Si-O-C 繊維の複合体について混合量との関係と比較し、その結果を Fig. 12 に示す。

両セラミックス繊維複合体ともに混合量の増加で、26vol % までは熱膨張係数が減少している。両

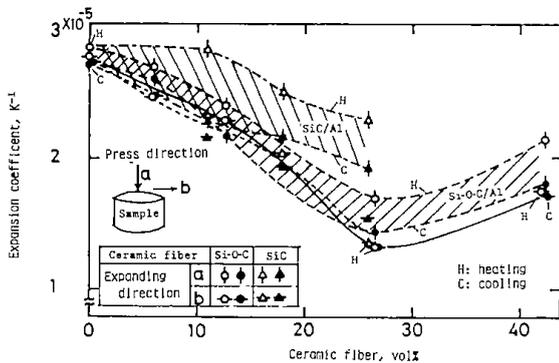


Fig.12 Expansion coefficients of ceramic fiber/Al composite.

者を比較すると試料の加圧方向では SiOC 繊維複合体の方が熱膨張を小さくするため効果は大であるが、加圧方向に垂直な方向では両者の間に大差は見られない。なお、いずれも昇温時に比べ冷却時では熱膨張が小さくなる傾向がみられ、この差は加圧方向で著しい。これは、加圧時に一度大きく歪んだ繊維が加熱する度に膨張に伴って復元し、伸びが残留するためと考えられる。

3.2.5 引張り強さと曲げ強さ

SiC 繊維複合体と Si-O-C 繊維複合体について、これらの混合量による引張り強さと曲げ強

さの変化を Fig. 13(a), (b) にそれぞれ示す。引張り強さの値に比べ曲げ強さの値は約 2 倍を示すが、変化はほぼ同じ傾向を示している。繊維の混合に

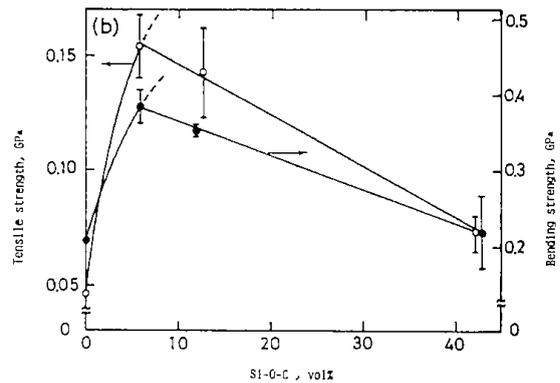
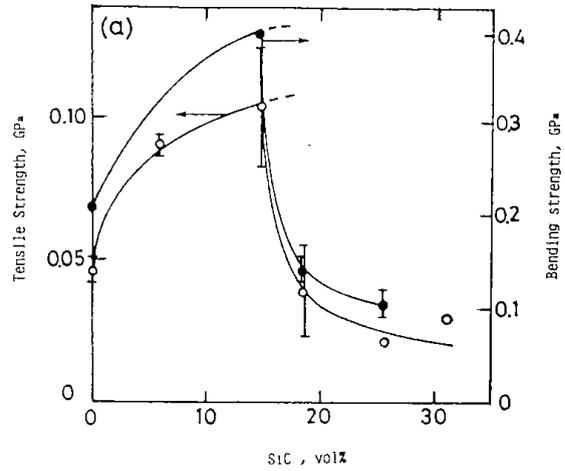


Fig.13 Tensile strengths and bending strengths of ceramic fiber/Al composite;
(a) SiC fiber/Al composite,
(b) Si-O-C fiber/Al composite.

よる強度への効果が認められるのは、SiC 繊維では約 16vol %、Si-O-C 繊維は約 10vol % 迄で、それ以上の混合量ではいずれも強度が低下している。特に、SiC 繊維の複合体では Fig. 10 に示した相対密度や Fig. 11(a) に示しビッカース硬さの低下に伴って、両強さの著しい低下が見られる。なお、両繊維による複合体を比較すると Si-O-C 繊維複合体の方が引張り強さ並びに曲げ強さに対する効果を大にしている。これは、Si-O-C 繊維はマトリックスの相対密度を大きく低下しないで強さも急激に落ちないことから、繊維とマトリックスとの結合が比較的良好であると考えられる。

これらの結果から、ホットプレスやHIP等の使用で、金属アルミニウムのマトリックスを気孔の無い緻密な状態にすることにより、さらにセラミックス繊維との複合体の機械的諸物性の向上が期待できる。

4. 結 言

本研究で製造方を確立したセラミックス繊維を用い、マトリックスをシリカガラスにした場合と、金属アルミニウムにした場合の、複合化による機械的な物性への効果について、市販のSiC繊維による効果と比較検討した。その結果をまとめると次の通りである。

(1) シリカガラスマトリックスに市販のSiC繊維を複合化したもの（前節参照）に比べ、Si-

O-C繊維で複合化したものでは機械的諸物性に對し同等以上の効果が見られた。

(2) 金属アルミニウムをマトリックスにして、市販のSiC繊維で複合化したものに比べ、Si-O-C繊維で複合化したものの方が機械的諸物性の向上に効果が大きいことを示した。

参 考 文 献

- 1) 新複合材料調査研究委員会：「新複合材料の先端的技術開発の現状と将来」昭和63年9月，(財)日本産業技術振興会
- 2) 下川，関口，鈴木，矢部，植田：日本セラミックス協会学術論文誌，99 (1991), 757
- 3) 新原皓一：セラミックス，20 (1985), 12

ま と め

本研究は高硬度、耐熱、耐食性のセラミックス繊維及び酸窒化系非晶質材を製造する技術開発、並びにこれらの複合材を製造して製品としての評価を行い、用途開発を図ることを目的とした。本研究では珪酸とその塩類鉱物、並びにアルコキシシラン等を主な原料として用い、資源の有効利用とともに製品の高機能化を目指した。これらの研究成果を各年度ごとにまとめて記述する。

初年（昭和62年）度は、各種反応ガスを用いて気相反応による酸炭化系繊維の合成の促進を図り、反応ガスの添加条件を選ぶことによって、繊維の生成の向上を図った。また、酸窒化系非晶質材を合成する最適条件を探索し、水の添加許容量を増すことによって、紡糸条件の改善を明らかにした。さらに、繊維前駆体に導入される窒素量の増加に伴い耐熱性、耐アルカリ性が向上することを明らかにした。

昭和63年度は、酸炭化系繊維の生成機構を解明するため反応ガス圧、及び微量元素の添加による効果について検討した。その結果、キャリアガスに Ar または N_2 を使用した場合、常圧での反応が生成率は良く、又 Fe, Ca 及び Ti 等の金属酸化物の添加は収率に効果があることを明らかにした。生成物の物性は、親水性及び親油性の他に赤外分光法 (I.R) による分析結果から、Si-C の結合による吸収の他80%以上の透過率を示す波長範囲が認められ、光学的な知見を得た。酸窒化系非晶質材については、ゾルゲル法によって酸窒化系繊維前駆体を得るための原料組成領域を決定し、原料の反応過程の解析をおこなった。その結果、トリメチルシリル基由来の原料のアルコキシシラン類に対するシリコン原子比が増すにつれて3重、2重シロキサン鎖、さらに2重シロキサン鎖の切断という形で変化することを示し、最適生成条件を明らかにした。また、種々の有機側鎖を持つシリカゲルの窒化反応については、窒化反応と熱重量分析が可能な装置を試作して測定した。その結果、シリカゲル中のシリコン1個にメチル基1個が結合している場合は窒素が10wt%程度導入されるが、メチル基が2個以上の場合には窒素の導入される効率が低下し、窒素導入の機構とゲル構造との

相関について明らかにした。

平成元年度は、酸炭化系繊維の最適合成条件を基に、反応温度領域並びに析出温度領域の温度勾配の調整で装置のスケールアップを図った。その結果、従来の直径28mm ϕ の反応管を有する装置に比べ約2倍の直径50mm ϕ の装置でも同等の収率で合成できることを可能にした。また、Li-Al-Si-O-N 系酸窒化系非晶質材のガラス形成領域を決定し、その結晶化挙動、密度、微小硬度、熱膨張係数を調べた。その結果、Li:Al:Si=1:1:2の組成では、酸素の約10%を窒素で置換でき、窒素含有量の増加に伴い密度、微小硬度、結晶化温度がそれぞれ高くなることを明らかにした。また、窒素の導入によって β -石英固溶体が安定するため、1300℃の温度差においても熱膨張がゼロの結晶化ガラスを得ることができた。さらに、高機能性複合材を開発するため、ゾルゲル法でシリカガラス中に炭化ケイ素ウイスキーを15vol%まで分散させた複合材を作製した。その機械的物性を調べた結果、破壊靱性は $2.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ となりマトリックスの3倍強であり、熱膨張係数は約 $20\times 10^{-7}\cdot\text{K}^{-1}$ と低く良好な値になることを示した。

最終年（平成2年）度は、気相法による酸炭化繊維の製造で、 N_2 又は N_2 と H_2 の混合ガスの組成を選ぶことにより、合成繊維の量産に加えて酸素と炭素の濃度差による二層又は三層の傾斜構造を持つ新しい繊維の製造法を確立した。次に熔融法並びにアンモノリシス法による酸窒化ガラスの製造法を確立し、その総合評価を行った。熔融法では窒素源となる化合物と他の成分とが熱力学的に安定に共存できる組合わせで、非晶質材単味及び金属-非晶質材の複合材を得ることができた。またアンモノリシス法は高融点物質を低温で得ることができることを確認し、多孔質ゲルとアンモニアの反応に必要な条件を明らかにした。

さらに、本研究で得られたセラミックス繊維の用途開発として、ガラス又は金属アルミニウムとの複合化を図り、これらの製造工程について検討した。その結果、いずれもセラミックス繊維の複合化による機械的性質への効果が認められ、高機能を目指した複合材の製造に向けて実用上有益な知見を得ることができた。

上記研究成果をまとめると次の通りである。

- 1) 気相法による酸炭化系及びゾルゲル法による酸窒化系セラミックス繊維の最適合成条件を明らかにし、両繊維の製造法を確立した。
- 2) 熔融法及びアンモノリシス法によって酸窒化ガラスを作成し、その生成機構、構造及び物性を研究した。またガラス-金属複合材を得る上での条件を熱力学的考察から明らかにした。
- 3) 合成したセラミックス繊維並びに酸窒化ガラス及び複合ガラスの物性評価を行い、化学的な性質として耐酸・耐アルカリ性及び熱的物性、機械的物性に於て、これらは酸化物ガラスより優れて

いることを明らかにした。

- 4) 合成したセラミックス繊維の複合化特性として、傾斜構造を有する酸炭化系繊維は、マトリックスとの結合性において良好であることを明らかにした。

以上報告したように、本研究で開発した機能性の良好なセラミックス繊維及びニューガラスの製造法は、道内外のファインセラミックス関連企業において、実用化を目指した技術開発を実施する場合に、その基盤技術として極めて大きく貢献するものと考えられる。

研究成果

口頭発表

- 昭和62年 5月 Na-Si-O-N オキシナイトライドガラスの電気伝動度
 鵜沼英郎, 作花済夫**
 窯業協会62年会
- 7月 Electrical Conductivity and Chemical Durability in Alkali-Silicate Oxynitride Glasses
 H.Unuma, K.Komori** and S. Sakka**
 5th Int. Conf. Phys. Non-Cryst. Solids
- 10月 繊維状珪素・酸素・炭素化合物の諸性状
 下川勝義, 関口逸馬, 鈴木良和, 矢部勝昌, 植田芳信, 山口義明*
 窯業協会
- 63年 1月 Li-Si-O-N オキシナイトライドガラスの結晶化
 鵜沼英郎, 小久保正**, 作花済夫**
 第26回窯業基礎討論会
- 9月 Li-Si-O-N オキシナイトライドガラスの分相
 鵜沼英郎, 古崎 毅***, 石塚善彦***, 小平紘平***
 日本化学会第57秋季シンポ
- 9月 オキシナイトライドガラスの物性
 作花済夫**, 村上守生**, 古森清孝**, 幸塚広光**, 鵜沼英郎
 日本セラミックス協会第1回秋季シンポ
- 平成元年 2月 オキシナイトライドガラスの物性
 鵜沼英郎, 鈴木良和
 第5回無機複合材研究総合推進会議
- 5月 ゼルゲル法で作成した SiC ウィスカー・SiO₂ガラス複合体の物性
 鵜沼英郎, 尾形 聡****, 山本強****, 鈴木良和, 下川勝義
 日本セラミックス協会
- 7月 Li-Al-Si-O-N 系ガラスの作製とその結晶化
- 三浦 晃***, 鵜沼英郎, 古崎毅***, 町田憲一***, 小平紘平***
 日本化学会北海道支部1989年夏期研究発表会
- 7月 高機能性無機繊維の製造
 下川勝義
 もみがら・灰工業利用技術研究会
- 9月 セラミックス (SiOC) 繊維の合成法
 下川勝義, 鈴木良和, 矢部勝昌, 植田芳信, 鵜沼英郎, 山口義明*, 河端淳一
 日本化学会九州支部・中国四国合同大会
- 10月 メチル基を含有するシリカゲルのアンモノリシス
 鵜沼英郎, 鈴木良和, 作花済夫
 日本セラミックス協会第2回秋季シンポ
- 10月 Li-Al-Si-O-N オキシナイトライドガラスセラミックスの物性
 鵜沼英郎, 鈴木良和, 三浦 晃, 古崎 毅, 小平紘平
 同上
- 10月 Li-Al-Si-O-N 系結晶化ガラスの性質
 鵜沼英郎, 三浦 晃, 古崎 毅, 町田憲一, 小平紘平
 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
- 平成2年 1月 金属Alの直接窒化によるAlN粉末の合成
 高田清人, 鵜沼英郎, 町田憲一, 小平紘平
 日本セラミックス協会セラミックス基礎科学討論会
- 5月 オキシナイトライドガラスと各種金属との接合
 鵜沼英郎, 鈴木良和, 伊藤享****, 山本 強****
 日本セラミックス協会1990年年会
- 6月 オキシナイトライドガラスの諸物性と応用への展望
 鵜沼英郎

- 北開試研究成果発表会
- 10月 機能性材料としてのニューガラス
鵜沼英郎, 外岡和彦
平成2年度北開試シンポ
- 10月 ホウ珪酸塩ガラスと Si_3O_4 の in situ 反応を利用した $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -BN 複合結晶化ガラスの作製
鵜沼英郎
第31回ガラス討論会
- 10月 BN 粒子分散結晶化ガラスの作成と物性
鵜沼英郎
日本セラミックス協会東北北海道大会
- 10月 セラミックス (SiOC) 繊維の微細構造
下川勝義, 鈴木良和, 関口逸馬, 矢部勝昌, 植田芳信
第35回人口鉱物討論会
- 11月 Adherence of an Oxynitride Glass to Some Kinds of Metals
H.Unuma, Y.Suzuki, A.Ito****, T.Yamamoto****
1990 Mat. Res. Soc. Fall Meeting
- 平成3年2月 靱殻炭化物を原料とする繊維状ケイ素化合物の合成
下川勝義, 関口逸馬, 鈴木良和, 植田芳信
資源素材学会
- 6月 Si-O-C セラミックス繊維の合成
下川勝義
北開試研究成果発表会
- 誌上発表**
- 昭和62年11月 Electrical Conductivity and Chemical Durability in Alkali-Silicate Oxynitride Glasses
H.Unuma, K.Komori** and S.Sakka**
J.Non-Cryst. Solids
- 昭和62年9月 Electrical Conductivity in Na-Si-O-N Oxynitride Glasses
H.Unuma and S.Sakka**
J.Mater. Sci. Lett.
- 昭和63年9月 Crystallization of Li-Si-O-N Oxynitride Glasses
H.Unuma, T.Kokubo** and S.Sakka
J.Mater. Sci. Lett.
- 平成元年2月 Phase Separation in Li-Si-O-N Oxynitride Glasses
H.Unuma, Y.Suzuki, T.Furusaki***, Y.Ishizuka***, K.Kodaira***
日本セラミックス協会学術論文誌
- 2月 Preparation of Silica Glass Fibers from Tetraethylorthosilicate and Hexamethyldisiloxane
H.Unuma, Y.Suzuki, S.Sakka**
日本セラミックス協会学術論文誌
- 5月 Gov. Lab. Developa Tow Types of Glasses with Improved Characteristics
H.Unuma
Comline Chemicals and Materials
- 5月 Tow New Forms of Glasses Processed
H.Unuma
Jap. New Mat. High Perform. Ceram., 1990
- 9月 ゼルゲル法による炭化ケイ素ウイスカー/シリカガラス複合材料の製造
鵜沼英郎, 鈴木良和, 尾形聰****, 山本 強***
日本複合材科学会誌
- 11月 Adherence of an Oxynitride Glass to Some Kinds of Metals
H.Unuma, Y.Suzuki, A.Ito, T.Yamamoto
1990 MRS Fall Meeting Extended Abstract
- 12月 オキシナイトライドガラス
鵜沼英郎
新素材1991

- 平成2年1月 北開試におけるニューガラス研究
鵜沼英郎
北海通産情報
- 2月 靱殻炭化物を原料とする繊維状ケイ素化合物の合成
下川勝義, 関口逸馬, 鈴木良和,
植田芳信
資源素材学会誌
- 5月 Ammonolysis of Silica Gels containing Metyl Groups
H.Unuma, et al.
J.Non-cryst. Solids.
- 6月 Preparation and Properties of Glass-Ceramics Derived from N-containing β -Spodumene Glasses
H.Unuma, et al.
J.Am. Cer. Soc.
- 9月 Si-O-C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
日本セラミックス協会学術論文誌

* : 平成2年3月 退職

** : 京都大学化学研究所

*** : 北海道大学工学部

**** : 北海道工業大学

特許出願

- 昭和62年度
- シリカガラスの製造法
 - 繊維状珪素・酸素・炭素系化合物の製造
 - 繊維状セラミックスの高機能化処理法
 - シリカゲル繊維及びシリカガラス繊維の製造法
- 平成元年度
- 低熱膨張性結晶化ガラス
 - 炭化ケイ素ウイスキー／シリカガラス複合体の製造方法

技術指導

- 平成元年度
- 旭ガラス(株)「ヘキサメチルジシロキサンを利用したシリカファイバー紡糸液」
 - 松下電工(株)「コーディライトグラスセラミックスの強化」
 - 小樽製作所(株)「ジルコニア焼結体のHIP処理」

新聞掲載等

- 昭和63年度
- 窒素を含むニューガラス
日本工業新聞

Development and Utilization of Inorganic Fiber and Non-crystal High-performance Materials

Junichi Kawabata, Yoshikazu Suzuki, Katsuyoshi Shimokawa,
Yoshinobu Ueda, Hidero Unuma, Katsumasa Yabe,
Itsuma Sekiguchi, and Yoshiaki Yamaguchi.

This research was carried out over a four-year period from 1987 to 1990 F.Y as a part of a special research project of the Agency of Industrial Science and Technology.

The manufacturing processes were established for fibrous and/or amorphous silicon oxycarbide and oxynitride glass by vapour phase reactions and/or a sol-gel method, and also using these ceramics as fibers to reinforce matrix composite material or as matrix material.

Attention was directed to the following:

- (1) Production mechanisms and optimization of manufacturing processes for fibrous and/or amorphous silicon oxycarbide and oxynitride glass.
- (2) Evaluation and examination of the properties of these materials.
- (3) Using of the materials and of processes for creating high-performance composite materials.

This report consists of seven sections in the third chapter based on results obtained in this project. Each section is summarized as follows:

Chapter I Production of Fibrous Silicon Oxycarbide and Properties.

Section 1 Formation Mechanism of Ceramic Fibers in a Si-O-C System

Ceramic materials were synthesized by reactions of oxysilicate minerals such as Siliconoxide (SiO_2), Talc ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Olivin ($2(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) and Chlorite ($\text{H}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{SiO}_9$) with carbon or carbide obtained from a natural organic material; rice husk.

The synthesis of the ceramic fiber led to a small amount, and thus an attempt was made to find suitable conditions for great amount and homogeneous ceramic fibers and determine the reaction mechanism on carbide from rice husk in this study.

Optimum reaction temperature was found to be 1480°C , the ratio of mixing N_2 and H_2 , to be 1:2 in volume, and the liner velocity of gas flow (L, V), about 0.7cm/sec. SiO and CO were clearly shown to react in the gas phase to form ceramic fibers, using Si, SiO and SiO_2 , and Ar, N_2 , H_2 , CO and CO_2 gases.

Section 2 Characterization of Ceramic Fibers in a Si-O-C System.

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.

Section 3 Evaluation and Properties of Ceramic Fibers.

The Si-O-C ceramic fibers produced in this study have found a wide scope of application owing to the superior properties compared to ordinary ceramic fibers.

Surface and electric characteristic and acid or heat resistance of the Si-O-C fibers were examined and important data obtained.

Chapter II Production of Oxynitride Glass and Properties.

Section 4 Preparation of Silica Glass Fibers from Tetraethylorthosilicate and Hexamethyldisiloxane.

Silica glass fibers were prepared from mixed solutions of tetraethylorthosilicate (TEOS) and hexamethyldisiloxane (HMDS). An addition of HMDS improves spinnability since the increase in the viscosity of spinnable solutions becomes moderate and the range of the amount of added water for the occurrence of spinnability is widened. Spinnable solutions are obtained when the ratio of silicon in HMDS to total silicon, r , ranges from 0 to 0.6. It is assumed that the fibers drawn from this system consist of linear polymeric particles with double or triple siloxane chains capped with trimethylsilyl groups. Gel fibers from the solutions of $r \leq 0.5$ were converted to visually colorless and transparent silica glass fibers by rapidly heating them at $600^\circ C$.

Section 5 Ammonolysis of Silica Gels containing Methyl Groups

Silica gels containing a constant concentration of methyl groups directly bonded to silicon atoms have been prepared from methyltriethoxysilane (MTES) and mixtures of tetraethylorthosilicate (TEOS) with dimethyldiethoxysilane (DMDES) and hexamethyldisiloxane (HMDS). These gels were subsequently ammonolyzed. The temperature range in which significant nitrogen is incorporated into a gel lies between $600^\circ C$ and $800^\circ C$ for the gel derived from MTES, between $800^\circ C$ and $1000^\circ C$ in the gel derived from DMDES with TEOS and at $1000^\circ C$ in the gel derived from HMDS with TEOS.

Three different nitridation processes operate depending on the temperature. The processes are reaction of ammonia with (i) methyl groups bonded to silicon atoms, (ii) Si-OH groups and (iii) Si-O-Si bonds. The low-temperature process is dominant in MTES-derived gel and the middle- and high-temperature processes are dominant in DMEDES- and HMDS-derived gels. The nitridation processes depend on the amount of Si-OH groups in the gel, the thermal stability of methyl groups present and the reactivity of the gel with Si-OH or Si-NH₂ groups to form Si-O-Si, Si-NH-Si or nitride bonds.

Section 6 Preparation of SiC Whisker/Silica Glass Composites by the Sol-gel Method

SiC whisker (SiCw)/silica glass composites were prepared from tetramethylorthosilicate, silica fine powder and SiCw by the sol-gel method. An optimum condition for the gel preparation and the following HIP sintering was investigated. Employment of the optimum sol composition and aging of the resultant gel made it possible to obtain crack-free SiCw/SiO₂ gel in which SiCw was dispersed homogeneously. HIP sintering under the condition of 1,000°C, 30 MPa, 2h was optimum since the crystallization of the glass matrix to cristobalite could be avoided. Theoretically dense composites were obtained up to 15 vol% SiCw. A maximum fracture toughness of 2.3MPa m^{1/2} was obtained.

Section 7 Use of Ceramic(Si-O-C) Fiber for Reinforcement of the Matrix of a Composite Material.

The ceramic fibers produced in this study reinforced glass and metal matrix of composite material. SiO₂ glass and Al metal were used as matrices of each type of composite materials.

The composite materials reinforced by SiO₂ glass or Al matrix showed greater strength compared to composite material reinforced by commercial SiC fiber.

The Si-O-C fiber/SiO₂ glass composite showed sufficient strength without HIP treatment after heating, when 20% of the matrix was comprised of fibers.

北海道工業開発試験所報告
第 55 号

平成4年3月27日 印刷
平成4年3月27日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条1丁目2番1号
電話 011(851)0151
正文舎印刷株式会社
札幌市白石区菊水2条1丁目
電話 011(811)7151

REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO

No.55 March 1992

Development and Utilization of Inorganic Fiber and
Non-crystal High-performance Materials

Contents

Introduction	
Chapter 1 Production of Fibrous Silicon Oxycarbide and Properties	
Section 1 Formation Mechanism of Ceramic Fibers in a Si-O-C System	(1)
Section 2 Characterization of Ceramic Fibers in a Si-O-C System	(12)
Section 3 Evaluation and Properties of Ceramic Fibers	(20)
Chapter 2 Production of Oxynitride Glass and Properties	
Section 4 Preparation of Silica Glass Fibers from Tetraethylorthosilicate and Hexamethyldisiloxane	(27)
Section 5 Ammonolysis of Silica Gels containing Methyl Groups	(32)
Chapter 3 Production of Composite Materials and Properties	
Section 6 Preparation of SiC Whisker/Silica Glass Composites by the Sol-gel Method	(38)
Section 7 Use of Ceramic(Si-O-C)Fiber for Reinforcement of the Matrix of a Composite Material	(42)
Conclusion	(49)

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-Jo 17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan