

## 炭化ケイ素前駆体繊維の高温結晶化過程

### High Temperature Crystallization Process of Precursor Fiber for Silicon Carbide

日比 康文<sup>a</sup>, 成澤 雅紀<sup>a</sup>, 井上博史<sup>a</sup>, 梅咲 則正<sup>b</sup>, 家路 豊成<sup>c</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>

Yasufumi Hibi<sup>a</sup>, Masaki Narisawa<sup>a</sup>, Hirofumi Inoue<sup>a</sup>, Norimasa Umesaki<sup>b</sup>, Toyonari Yaji<sup>c</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup>

<sup>a</sup>大阪府立大学工学研究科, <sup>b</sup>大阪大学工学研究科, <sup>c</sup>立命館大学SRセンター

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, <sup>b</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: nar@mtr.osakafu-u.ac.jp

組成の中にAlを微量含むSi-C-O-Alアモルファス繊維の1450°C以上での高温結晶化過程、および不融化前駆体繊維からSi-C-O-Alアモルファス繊維に至るセラミックス化過程について、各段階の焼成繊維を作成し、Al K端に関するX線吸収スペクトルの測定を行った。セラミックス化過程については、600°Cから1000°C領域での低エネルギー側への吸収端のシフト、高温結晶化過程については、1580 eV位置における特徴的なピークの出現との対応関係が示唆される。

High temperature crystallization process of Si-O-C-Al amorphous fiber which contained a small amount of Al was investigated by Al K-edge XANES spectroscopic study as well as the ceramization process of precursor (PCS-OAl) fiber to the Si-O-C-Al amorphous fiber. In the region of the ceramization, a marked shift of absorption edge was observed at the temperatures of 600-1000°C. In the region of the crystallization, increase of the peak strength at 1580 eV suggested possible incorporation of Al atoms in SiC crystallites.

**Keywords: Silicon carbide base fiber, Ceramization, Crystallization, Al K-edge XANES**

#### 背景

前駆体法によって合成される SiC 系繊維は高度な可撓性と耐熱性を併せ持つことから、セラミックス複合材料における強化材として注目を集めている [1]。そのうち、有機ケイ素ポリマーの一種であるポリカルボシランに少量の Al 系架橋剤を添加し、熔融紡糸、熱酸化不融化、予備焼成、さらに 1500°C以上の高温焼成によって製造される SiC(-Al)繊維 (Tyranno SA) では、添加 Al が熱処理時に生成する SiC 微結晶間の初期焼結を促進する役割を果たすことが報告されているが[2, 3]、焼結メカニズムに関する情報は、いまだに十分ではない。そこで焼成温度に着目し、有機物である PCS-OAl 不融化繊維から、600-1400°C 領域での不活性雰囲気焼成によって得られる Si-C-O-Al 繊維、さらに高温である 1400-

1600°C温度領域において結晶化を進めた SiC(-Al)繊維について、Al K 端に関する X 線吸収スペクトル (XANES) による、系統的な観測を行った。

## 実験

Al K 端に関する測定は、BL-10 ビームラインにて、分光結晶 KTP(011)を用いて実施した。Si-C-O-Al Fiber を基準として、焼成繊維 (雰囲気 Ar 流通) を以下の二系統に分け、参照試料 ( $\alpha$ -アルミナ(和光純薬)、ムライト (和光純薬)、炭化アルミニウム (高純度化学) との比較を行った。各系統の繊維は宇部興産株式会社よりの供与原料繊維を Ar 雰囲気中、適宜熱処理して、測定に供した。

**系統 1)** 前駆体繊維 (Precursor)、600°C 熱処理繊維 (Precursor 600°C)、1000°C 処理 (Precursor 1000°C)、**Si-C-O-Al アモルファス繊維 (Si-C-O-Al fiber)**

**系統 2)** **Si-C-O-Al アモルファス繊維 (Si-C-O-Al fiber)**、アモルファス繊維 1450°C 1.5 時間熱処理 (Si-C-O-Al fiber 1450°C)、アモルファス繊維 1500°C 1.5 時間熱処理 (Si-C-O-Al fiber 1500°C)、アモルファス繊維 1550°C 1.5 時間熱処理 (Si-C-O-Al fiber 1550°C)、市販 **Tyranno SA 繊維 (Tyranno SA)**

なお、試料繊維については部分蛍光 X 線収量法 (PFY) に基づいて測定を行い、参照試料については、全電子収量法 (TEY) も併用して、測定を行った。

## 結果・考察

Fig. 1 に前駆体繊維のセラミックス化過程に対応する系統 1 試料の XANES スペクトルを示す。焼成を施す前の前駆体繊維のスペクトルを参照試料のスペクトル (Fig. 3) と比較してみると、吸収の立ち上がり (1562 eV) および最大吸収ピーク (1566 eV) は、おおむねムライトと一致しており、これは  $\text{AlO}_4$  配位に帰属するものと考えられる[4]。ただしムライト参照試料に存在する 1572 eV の第 2 吸収ピークが焼成繊維には見られず、これはより吸収が高エネルギー側に位置する  $\text{AlO}_6$  配位の存在が極小であることに対応していると考えられる[4]。また 600°C から 1000°C の温度範囲において、吸収端の位置が 2~3 eV、低エネルギー側にシフトしている。このように大きなシフトは、Al-O 結合に対して、Al-C 結合が混在し始めていることを示すと考えられる[5]。

一方、アモルファスからの結晶化過程に対応する系統 2 試料の XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。この場合、吸収端の立ち上がり

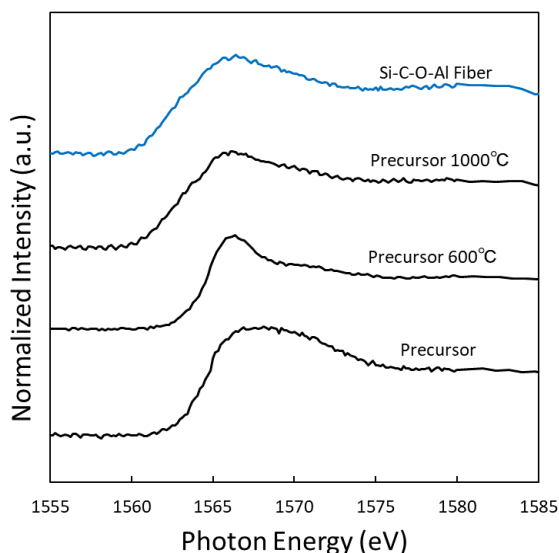


Fig.1 XANES spectra of ceramization process of oxidation-cured precursor fiber into amorphous Si-C-O-Al fiber (Series 1).

位置は焼成温度によらず、ほぼ一定であった。各サンプルの差異として現れる 1565-1572 eV 範囲における複数のピークの相対強度変化は  $\text{AlO}_4$  配位、 $\text{AlO}_6$  配位および O-Al-C 結合の組み替えに対応していると考えられるが、特に Al-C 結合の割合に関しては、より詳細なピーク分離を適用する必要がある。

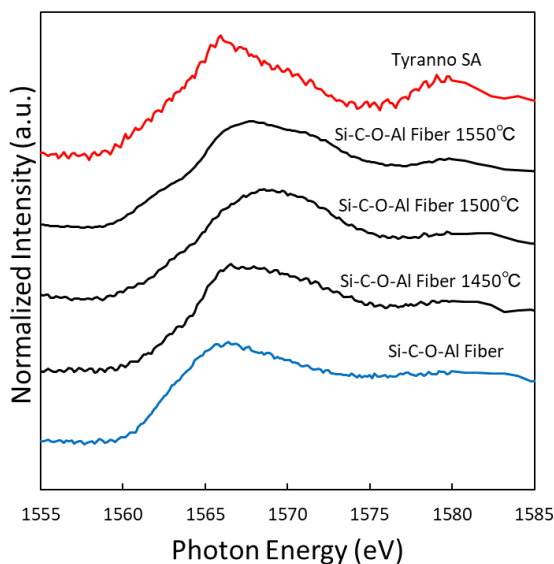


Fig.2 XANES spectra of crystallization process of amorphous Si-C-O-(Al) fiber into Si-C(-Al) fiber (Series 2).

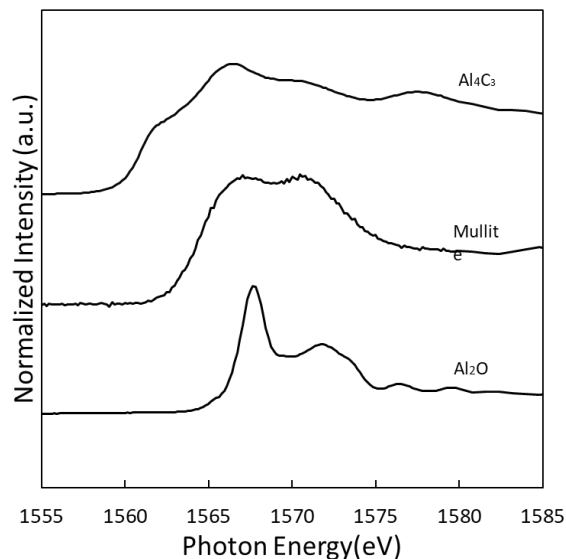


Fig.3 XANES spectra of reference compounds.

全体として焼成温度が高く、結晶化が進んだ繊維ほど、1580 eV での吸収ピークが明瞭に現れる。Prado らは、アニールされた Si-C 結晶構造の中の Si 原子 1 個を Al に置き換えたモデル計算において、同位置である 1580 eV の吸収の出現を導出している [6]。この知見は石川らの提唱による SiC 微結晶間の Al による焼結促進機構の予測とよく一致している [3]。

## 参考文献

- [1] R. R. Naslain, *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2005**, 2, 75–84.
- [2] T. Ishikawa et al., *Nature* **1998**, 391, 773-773.
- [3] T. Ishikawa and H. Oda, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2016**, 36, 3657-3662.
- [4] D. Li et al., *American Mineralogist* **1995**, 80, 432-440.
- [5] J. Wong et al., *J. Synchrotron Rad.* **1999**, 6, 1086-1095.
- [6] R. J. Prado et al., *AIP Conference Proceedings* **2007**, 882, 529-3.

## 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・公益財団法人特殊無機材料研究所「炭化ケイ素繊維高度化プロジェクト」の平成 30 年度ワークショップにて発表を行う予定である。
- ・宇部興産株式会社の高性能 SA グレード炭化ケイ素繊維の開発（NEDO テーマ：次世代構造部材創製・加工技術開発として実施中）に基礎研究として関わっている。