

ゾルーゲル法による オキシカーバイドガラス繊維の調製

三重大学工学部 分子素材工学科 神谷 寛一, 片山 明子
松岡 純, 那須 弘行

Preparation of Silicon Oxycarbide Glass Fibers by the Sol-Gel Method

Kanichi KAMIYA, Akiko KATAYAMA,
Jun MATSUOKA and Hiroyuki NASU

*Department of Chemistry for Materials, Faculty
of Engineering, Mie University*

Abstract

Silica gel fibers were made from the alcoholic solution of the mixtures of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) and $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (MTES) through the sol-gel process. They were converted to carbon-containing silica glass fibers by heat-treating up to 1200°C in the flow of N_2 gas. The content of carbon in the fibers was increased with the increase of MTES/TEOS ratio in the starting solution. From IR, XPS and XRD results, it was found that ca. 30 to 50% of included carbon participated in the formation of carbidic bondings in the silica glass fibers, or the formation of silicon oxycarbide glass fibers. The maximum tensile strength of $\sim 1.0\text{GPa}$ was attained in the 1200°C -treated fibers made from the solution with MTES/TEOS ratio of $1/3$, while the sol-gel-derived pure silica glass fibers decreased in the tensile strength when heated above 800°C . Further increase of MTES in the starting solution or carbon content of the fiber resulted in the decrease of the strength owing to the increased amount of precipitated carbon particles.

[Key words; Silicon oxycarbide glass, Fibers, Sol-Gel method, Tensile strength, IR, XPS]

1. 緒言

酸化ガラスに炭素を導入し、ネットワーク中の酸素の一部を炭素原子で置換し、Si-C結合をもつオキシカーバイドガラスにすると機械的性質が向上することが報告されている^{1, 2)}。

ガラスへの炭素の導入は、多孔質シリカガラスにフルフラール樹脂を含浸し、それを加熱し

て炭素化しマトリックスと反応させる方法¹⁾やカーボンブラック又はSiC粉末を酸化物と混合して溶融する方法²⁾によって実施されてきた。それに対し、近年、炭素源をもつSi-アルコキシド、すなわち $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 基のいくつかとSiが直接結合したアルコキシドのゾルーゲル反応で得られるゲルを熱処理することによって炭素含有シリカガラスを作る試みがChi et al.³⁾、Baney⁴⁾、Babonneau^{5) 6)}、Zhang⁷⁾、Belot

ら⁸⁾によって行われている。これら試みでは、ゲルは窒素あるいはアルゴン中で加熱することにより、炭素とSiO₂ガラスの複合体に変換される。このとき一部の炭素はガラス中でカーバイド系Si-C結合を作っていることが実験的に示唆され、これらのゲルがSi-C-O系オキシカーバイドガラスの前駆体となり得ることが示されている。出発原料にはコロイダルシリカとCH₃Si(OC₂H₅)₃(MTES)の混合物(Chi³⁾、Baney⁴⁾)、(CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂とSi(OC₂H₅)₄(TEOS)の混合物(Babonneau^{5, 6)})、RSi(OCH₃)₃(Zhang⁷⁾)、R=CH₃、C₃H₇)が用いられている。我々⁸⁾も上記研究者と時期をほぼ同じくしてMTESを原料として炭素含有SiO₂ガラスを調製し、その物性の研究を進めてきた。

本研究では、MTESとTEOSの混合物を原料とし、ゾルゲル法によって種々の量の炭素を含有するSiO₂ガラス繊維を調製し、炭素を含有することがSiO₂ガラス繊維の引っ張り強度にどのように影響するかを調べた。また、すでに報告したゲル繊維の加熱による変化¹⁰⁾(炭素がガラスネットワーク中に取り込まれる過程)についての結果を考慮しつつ、ガラス中での炭素の存在状態と引っ張り強度の関連を考察する。

2. 実 験

2-1 繊維の調製

表1に示す出発溶液からゲル繊維を紡糸し、焼成してガラス繊維を得た。溶液は以下のようにして調製した。まず、MTES、TEOSあるいはMTESとTEOSの混合物0.1モルを所定量の半分の無水エタノールで希釈し、よく攪拌しながら、水/水冷却下で残りの無水エタノール、所定量の水とHClからなる混合液をビュレットを用いて滴下した。この場合、後者の混合液の最初の10滴を約10分間、残りを約1時間かけて滴下した。その後、溶液を約1時間攪拌し、70~80℃に加熱して加水分解・重合反応を進行させた。溶液の粘度が高くなり、曳糸性を示し始めた時点で、急速に室温まで冷却し、繊維を紡糸した。

Table 1 Compositions of starting solutions

Solution	Composition in molar ratio				
	MTES	TEOS	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	HCl
1	1.0	--	3.0	6.0	0.001
2	0.5	0.5	3.0	6.0	0.001
3	0.25	0.75	3.0	6.0	0.001
4	0.17	0.83	3.0	6.0	0.001
5	0.09	0.91	3.0	6.0	0.001
6	--	1.0	2.0	1.0	0.01

いずれの溶液からも無色透明なゲル繊維が得られた。以下溶液1~6から得られたものをそれぞれ繊維1~6とする。繊維1を窒素気流中、又繊維6を空气中600~1,100℃の温度で1時間熱処理した。繊維2~5については、窒素気流中、昇温速度5℃/minで600℃まで加熱し、いったんその温度に5時間保持した後、800~1,200℃の温度で1時間熱処理した。ゲル繊維1~5は、600℃で茶~黒褐色に変じ、800℃以上では黒色不透明な“black glass”繊維となった。

2-2 繊維のキャラクタリゼーション

種々の温度で熱処理した繊維について以下の方法で構造及びその変化を調べた。

- 赤外吸収(IR)スペクトル：粉碎した繊維のIRスペクトルをKBr錠剤法によって400~4,000cm⁻¹の波数範囲で測定した。また溶液1からは繊維と同時に薄膜ゲルを作製し、熱処理したものについてIRスペクトルを測定した。測定には日本分光社A202型装置を用いた。
- 光電子スペクトル(XPS)：島津製作所ESCA750を用い、Mg K α を励起線源とし、各繊維のSi_{2p}の光電子スペクトルを測定し、Si_{2p}電子の束縛エネルギー(BE)を求めた。光電子のエネルギー値は予め試料に蒸着した金のAu_{4f}スペクトルによって校正した。Au_{4f}のBEはSi_{2p}の測定の前・後で測定し、その平均値を基準としてSi_{2p}のBEを決定した。
- X線回折(XRD)：各繊維中の結晶の有無をXRDによって調べた。またアモルファスである

場合にはハローピーク (FSDP, first sharp diffraction peak) の位置を測定した。その際 Si を内部標準として回折角を校正した。

2-3 繊維中の炭素のキャラクタリゼーション

1,000℃以上で焼成され Si、O 及び C だけから構成されと考えられる繊維について、炭素含有量の測定及び遊離炭素のキャラクタリゼーションを以下の方法によって行った。

a) 炭素含有量の測定：モノアルキル (又はフェニル) トリアルコキシシランから調製した炭素含有 SiO_2 ガラスを空气中、高温で酸化して、そのときの重量減から炭素含有量を求める方法が報告されている。我々も、細かく粉碎した繊維を空气中で加熱し、重量減から炭素量を求めようとしたが、1,000℃までの温度で酸化しても殆ど重量減は観測されなかった。そこでガラス中の全炭素量を蛍光 X 線分析法で求めた。そのため、種々の既知の SiO_2 / SiC / C 比をもつ混合物について Si K α 線の強度と混合比を関係づける検量線 (三角組成図中の等 Si 線図) を作製し、試料の Si K α 線の強度から Si 量を求めた。つぎに、 SiO_2 / SiC 比を Si_{2p} の BE の化学シフトから見積り、その値を用いて C 量を求めた。Si K α 線強度は、試料中に一定量添加した Al_2O_3 からの Al K α 線強度に対する割合で表した。

b) 遊離炭素に関する測定：結果の項に示すが、本実験で得られるガラス繊維中でカーバイド系 Si-C 結合に寄与するのは含有炭素の一部であって、残りは遊離炭素として存在している。ガラス繊維を 10% フッ酸に長時間浸漬しておくで SiO_2 が溶解し、遊離炭素は黒色の残渣として沈澱した⁹⁾。これをよく洗浄し、乾燥させた後、X 線回折、ラマン散乱測定及び電子顕微鏡観察を行った。

2-4 ガラス繊維の引っ張り強度測定

800～1,300℃の種々の温度まで焼成したガラス繊維 1～5 の引っ張り強度を研究室で組み立てた簡易試験器 (図 1) を用いて測定した。

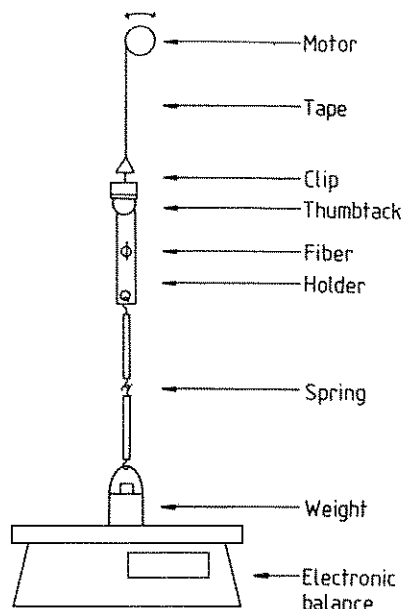


fig.1 Schematic drawing of the experimental set-up for measuring the tensile strength of a single glass fiber

まず、長方形の紙片の中央に 6 mm ϕ の穴を開け、そこに繊維を接着剤で固定し、紙片ごと装置にセットした。紙片を穴の両側で焼き切った後、電子上皿天秤に乗せた錐とともに紙片を一定速度で引上げ、繊維が破断するときの加重を測定し、引っ張り強度を求めた。荷重速度は 0.1 g/sec とした。

3. 実験結果

3-1 加熱によるゲルの構造変化

図 2 に N_2 中種々の温度まで加熱したゲル 1 のフィルムの IR スペクトルを示す。各 IR ピークの帰属を表 2 に示す。IR データからはゲルが Si-O-Si 骨格と $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ から成ることがわかる。我々は¹¹⁾ このゲルの中距離範囲構造を別途 X 線動径分布解析法によって調べ、このゲルは CH_3 基を末端基としてもつ $\text{CH}_3\text{SiO}_3^{3-}$ 四面体が 4 つつながった環状四量体 (以下これをケイ酸塩鉱物における慣習に従い四員環と呼ぶ) がラダー状につながった構造をもつことを報告した。IR スペクトルの 550 cm^{-1} の小さな吸収バンドは、四員環構造に対応していると考えている¹²⁾。

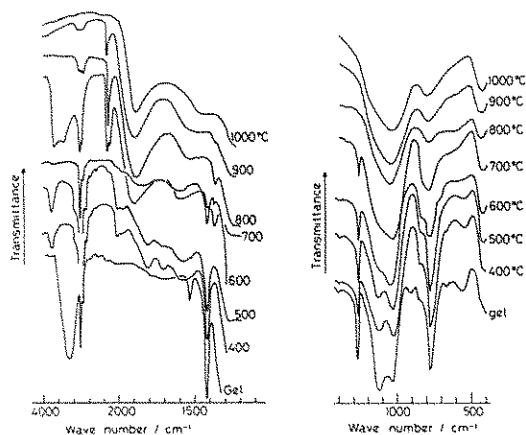


fig.2 IR spectra of MTES-derived silica gel films (sample 1) heat-treated at different temperatures in the flow of N₂ gas

表2にはIRスペクトル中の各ピークの加熱による強度変化と波数変化も示した。また、その中で特徴的な三つのピーク、すなわちSi-CH₃ (1,280cm⁻¹)、Si-H(2,250cm⁻¹)、Si-CH₂-Si中のCH₂によるピーク(1,360cm⁻¹)の吸収係数の熱処理温度による変化を図3に示す。

以上のデータから、MTESゲルはSi-O-Si骨格とSi-CH₃から成り、CH₃・SiO₃³⁻四面体の四員

環がゲルの骨格を作っていること、600～700℃で四員環構造とSi-CH₃結合が開裂し、Si-OH、Si-H、Si-CH₂-Si結合を有する骨格に変化し、さらに高温ではこれらの化学結合種が減少しSi-O-Si骨格の三次元化が進行していくことがわかる。

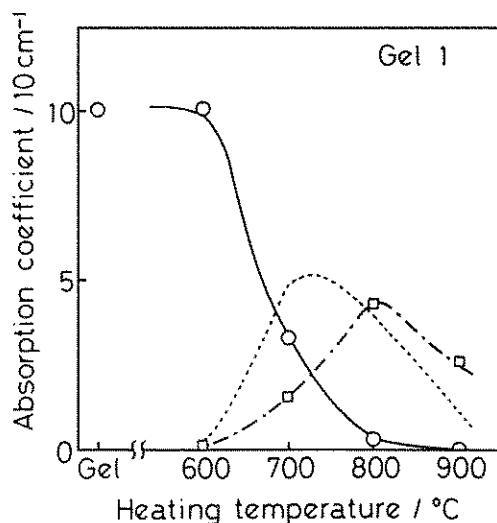


fig.3 Heat-treatment temperature dependence of IR peaks due to Si-CH₃ (○)、Si-H (□) and -CH₂- in Si-CH₂-Si (···) for the MTES-derived silica gel film (sample 1)

Table 2 Change of IR peaks for MTES-derived silica gel film (sample 1) when heat-treated in the flow of N₂ gas

Temperature /°C	-OH (~3400 cm ⁻¹)	-OEt (1170, 960cm ⁻¹)	-CH ₃ (1280 cm ⁻¹)	Si-H (2250, 2180cm ⁻¹)	-CH ₂ - (1360 cm ⁻¹)	Si-O (cm ⁻¹)	550cm ⁻¹ band
MTES	--	S ^{a)}	S ^{a)}	--	--	1080 760	--
Gel	S	--	S	--	--	1030 770 ^{d)}	M ^{a)}
400	W ^{a)}	--	S	--	--	1040 780	M
500	W	--	S	--	--	1030 780	M
600	W	--	S	--	--	1040 780 ^{d)}	M
700	S	--	M	S ^{d)}	M	1020 790	W
800	--	--	W	S ^{d)}	W	1050 800	W
900	--	--	--	W	--	1050 800	--
1000	--	--	--	--	--	1050 800	--

a) S is strong, M is medium, W is weak

d) Peak is doublet

図4に一例としてKBr錠剤法で測定した繊維3 (MTES/TEOS=1:3)のIRスペクトルの熱処理温度に伴う変化を示す。Si-CH₃中の-CH₃基による1,280cm⁻¹付近のピークは800℃まで認められるが、それ以上の温度では消失している。Si-OH又はSi-OC₂H₅による950cm⁻¹のピークは600℃で既に消失しており、CH₃・SiO₃³⁻四面体の四員環構造に帰属される550cm⁻¹付近の小さな吸収ピークは1,000℃でほぼ消失している。これらの変化はMTESだけからのゲルの変化¹⁹⁾に類似している。なお、MTESからのゲルについて図2と表2で示したSi-Hによる2,250cm⁻¹ピーク及びSi-CH₂-Si中のC-H振動に帰属される1,360cm⁻¹のピークについての情報は、測定がKBr錠剤法によるものであるため得られなかった。

図5に、繊維1～6について、1,000～1,100cm⁻¹に観測されるSi-O伸縮振動による吸収ピークの波数の熱処理温度による変化を示す。TEOSだけから作った繊維6についての800℃以上の吸収ピークの波数はSiO₂ガラスの値とほぼ一致している。1,000℃以上で焼成され、Si-CH₃結合が消失し、Si、C、Oだけで構成されると考

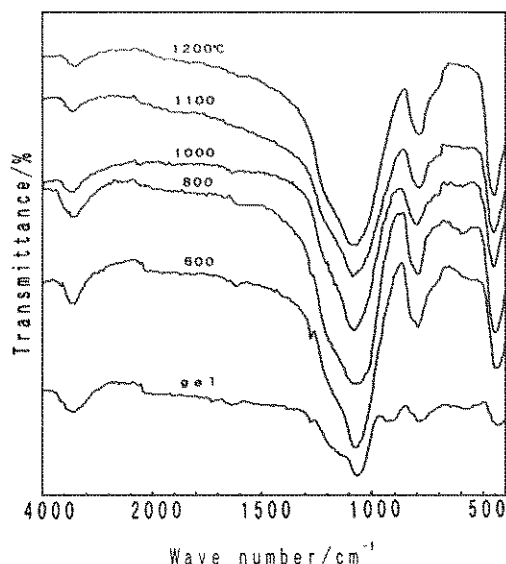


fig.4 IR spectra of fiber 3 heat-treated at different temperatures in the flow of N₂ gas

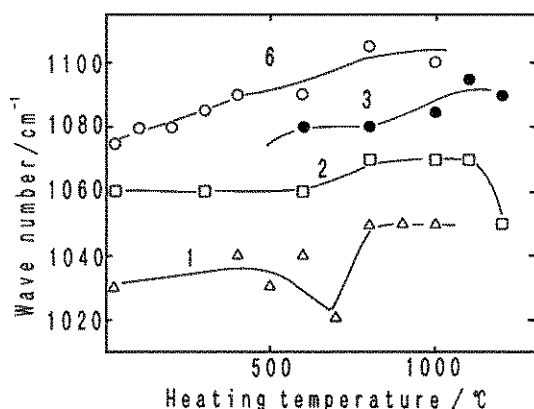


fig.5 Change of the wave number of the IR peak due to Si-O stretching with the heat-treatment temperature for fibers 1, 2, 3 and 6
△: 1, □: 2, ●: 3, ○: 6

えられるものについて比較すると、MTESの含有量の多い溶液から作られた繊維では、Si-O伸縮振動によるIRピークはSiO₂ガラスより低波数側にシフトしていることがわかる。繊維1を700℃で熱処理すると吸収ピークの波数は低下するが、これは四員環の開裂時にSi-O-Si結合の一部が切断され、全体として結合が一時的に弱くなるためと思われる。

図6に一例として繊維3のSi_{2p}XPSスペクトルの熱処理温度に伴う変化を示す。図には比較のためβ-SiCウィスカーについてのスペクトルも示した。図より、SiのXPSスペクトルが800℃以上でBEの低い側にシフトしていることがわかる。図7に繊維1～6のSi_{2p}の束縛エネルギー(BE)の熱処理温度に伴う変化を示す。TEOSだけから作った繊維6のBEは600℃ですでにSiO₂ガラスとほぼ同じ値(103, 4eV)になっている。ゲル繊維2及び3のSi_{2p}のBEはSiO₂ガラスの値に近いが、800℃以上で焼成したものについてはBEは低エネルギー側、つまりβ-SiCの値(100, 7eV)の方へシフトしている。

本実験の焼成温度範囲では繊維1～6はすべてアモルファス状態であった。XRDパターン及びその熱処理温度による変化の一例を図8に示す。図中28.5°付近に認められる鋭いピーク

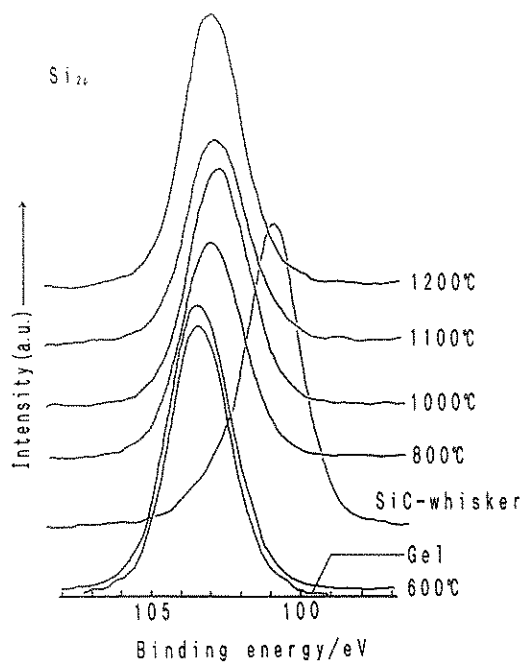


fig.6 Si_{2p} XPS spectra of fiber 3 heat-treated at different temperatures in the flow of N₂ gas

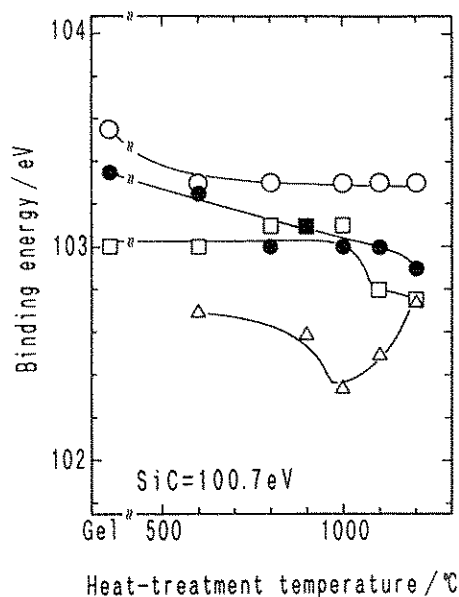


fig.7 Heat-treatment temperature dependence of Si_{2p} binding energy (BE) for fibers 1, 2, 3 and 6
 Δ : 1, $\square$: 2, $\bullet$: 3, $\circ$: 6

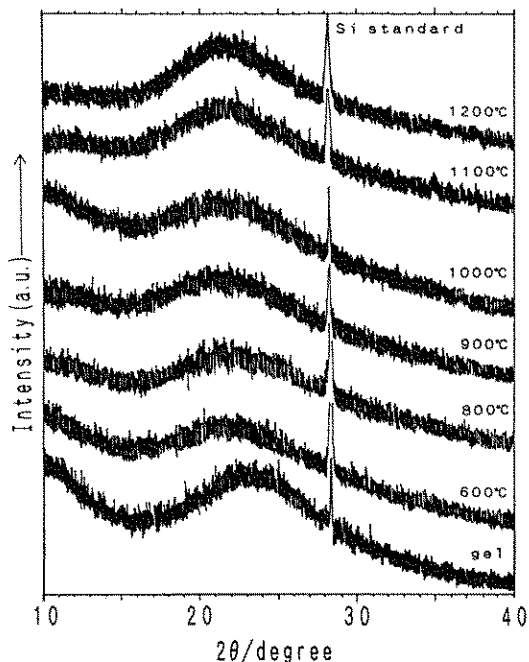


fig.8 XRD patterns of fiber 3 heat-treated at different temperatures in the flow of N₂ gas

は内部標準のSiによるものである。ハローのピーク (FSDP) 位置は熱処理温度とともに低角度側にシフトしている。このことをより明瞭に示すために、図9に繊維2と3のFSDP位置を $4\pi \sin \theta / \lambda$ に換算し、熱処理温度の関数として示す。比較のため、TEOSだけから作ったゲル6についてのピーク位置の変化も示してある。

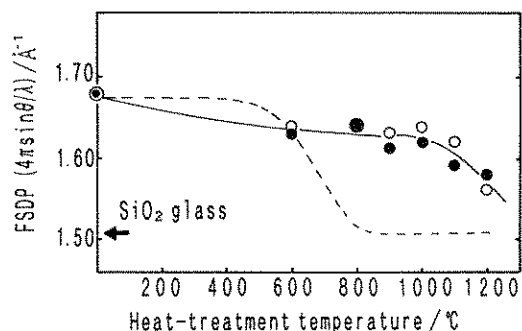


fig.9 Change of the first sharp diffraction peak (FSDP) position (in $4\pi \sin \theta / \lambda$) with the heat-treatment temperature for fibers 2, 3 and 6
 $\circ$: 2, $\bullet$: 3, $\cdots$: 6

TEOSゲルのFSDPは 800℃以上でSiO₂ガラスのピーク位置までシフトするが、炭素を含有する繊維2及び3では、1,000℃以上でもなおそのピークはSiO₂ガラスよりも高 $4\pi \sin \theta / \lambda$ 側（高角度側）にある。

3-2 炭素含有量

1,100℃で焼成した繊維について、蛍光X線法によって求めたSi含有量から逆算して得た炭素含有量を出発溶液中のMTESの割合の関数として図10に示す。予想されるようにMTESの割合の大きい溶液から得られた繊維ほど多くの炭素を含んでいる。図10には全炭素中どれだけの量がカーバイド系Si-C結合として存在しているかも示してある。この量はSi_{2p}XPSの化学シフトを基に推定した。その際、SiO₄→SiO₃C→SiO₂C₂→SiC₄と炭素がSiO₂ネットワーク中に取り込まれるにつれてSi_{2p}XPSはSiO₂の値からβ-SiCの値へ直線的に変化するものと仮定した。カーバイド系Si-C結合の形成に寄与している部分以外は遊離炭素と考えられる。図より、カーバイド系Si-C結合の量は全炭素量とともに増加するが、その増加率は次第に小さくなっている。言い換

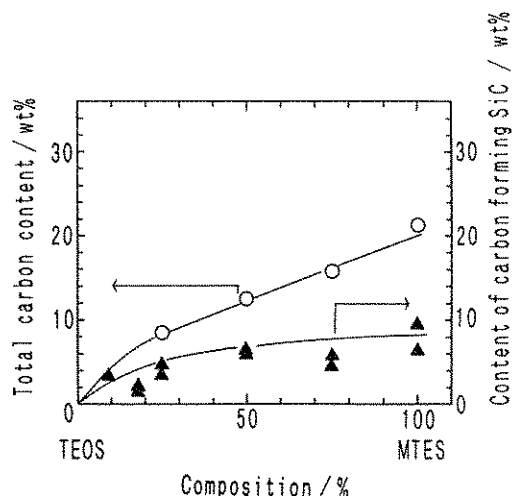


fig.10 Relation between the composition of the starting solution and the content of carbon in the 1100 °C-treated fibers.

○: total carbon content,
▲: content of carbon forming carbidic phase

えれば、全炭素中に占める遊離炭素の割合は全炭素量とともに増加している。

3-3 遊離炭素の結晶性

MTESだけから得られたゲルを 1,100℃まで焼成したものからHFでSiO₂分を溶解した後の黒色残渣は乱層構造炭素に特有のXRDパターンを示した。残渣のラマンスペクトルを図11に示す。図には比較のためガラス状炭素と黒鉛のラマンスペクトルも示した。黒色残渣のラマンスペクトルは、散乱ピーク波数がややシフトしているものの結晶化度の小さいガラス状炭素に類似している。また残渣のTEM像には数十nmの粒子が認められ、1,100℃焼成物のTEM写真中にも同じ程度の大きさの粒子が認められた⁹⁾。これらのことから、本実験で得られたガラス中の遊離炭素は形状も結晶化度（黒鉛化度）もカーボンブラックに類似したものと考えられる。

3-4 ガラス繊維の引っ張り強度

図12a～dに各温度で焼成した繊維3について、1本ずつ測定した引っ張り強度の値の全て

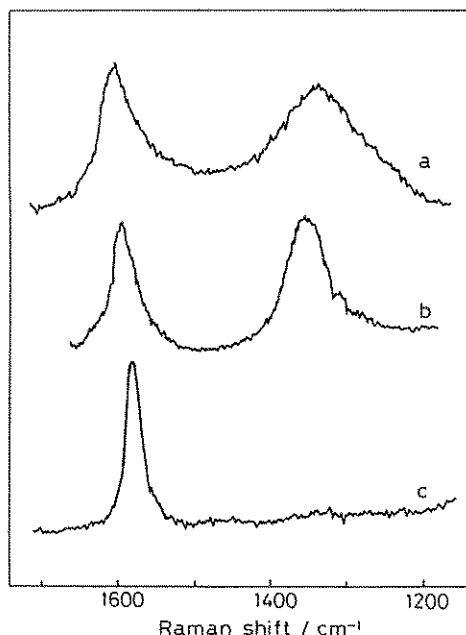


fig.11 Raman spectra of (a) black residue extracted from 1100℃ treated sample 1, (b) glass-like carbon and (c) graphite

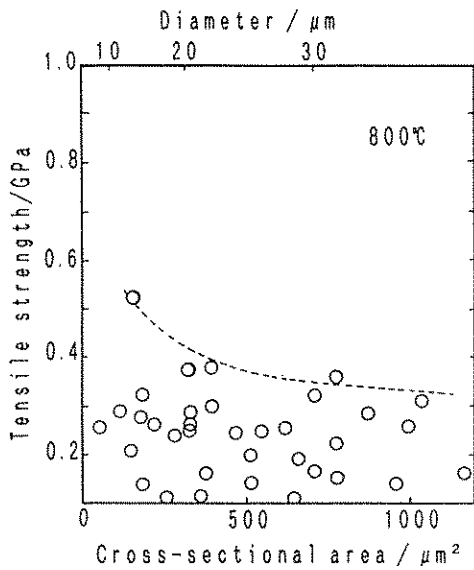


fig.12(a) Tensile strength of glass fiber 3 plotted against the cross-sectional area. 800°C-treated.

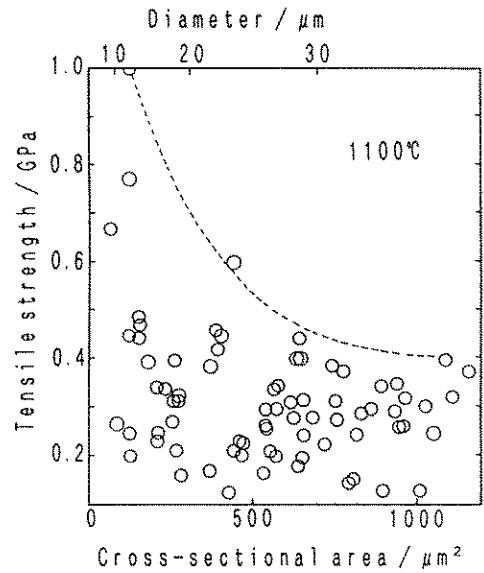


fig.12(c) Tensile strength of glass fiber 3 plotted against the cross-sectional area. 1100°C-treated.

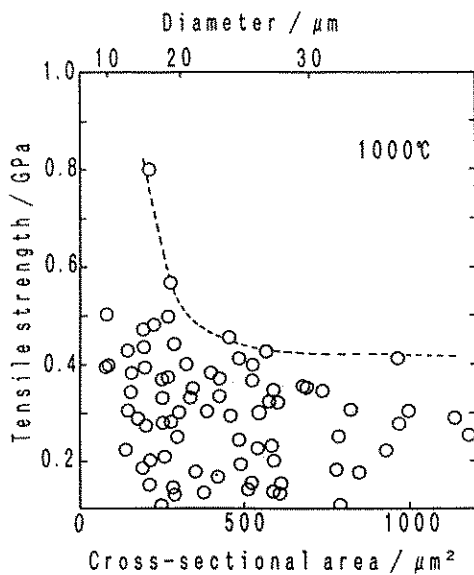


fig.12(b) Tensile strength of glass fiber 3 plotted against the cross-sectional area. 1000°C-treated.

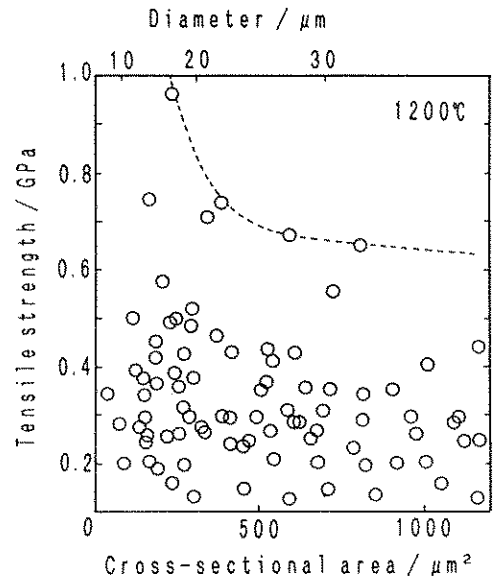


fig.12(d) Tensile strength of glass fiber 3 plotted against the cross-sectional area. 1200°C-treated.

を、破断箇所の断面積の関数として示す。本方法では1回の測定毎の繊維の取り付け方、荷重の加え方等の条件を一定とすることはできないので、図中の点全てに同等の物理的意味をもたせることができない。そのため、繊維強度の評

価には以前よりそれぞれの図中に示す包絡線（各断面積における最大実験強度を結ぶ曲線）を用いている。図13に各温度で焼成した繊維3の強度包絡線をまとめて示す。繊維2と4についても同様の方法で引っ張り強度を評価した。

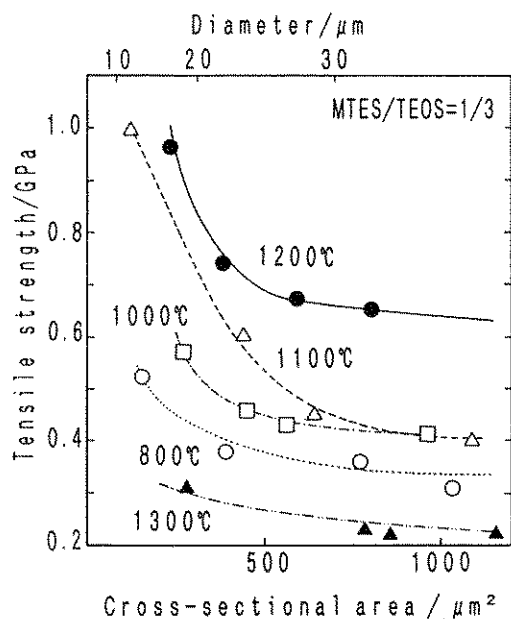


fig.13 Tensile strength envelopes for fiber 3 heat-treated at different temperatures in the flow of N_2 gas

このようにして作成した図を用い、 $15\mu m$ 径のときの引っ張り強度を読み取り、それを各繊維について焼成温度の関数として図14に示す。TEOSだけから作った SiO_2 ガラス繊維 ($10\mu m$ 径) は $800^\circ C$ で1GPa程度の値を示すが、それ以上の温度まで焼成すると強度は低下する^{13, 14)}。MTESの混合量を増加させると、MTES/TEOS=1/3までは最高強度を示す焼成温度は高くなり、繊維の耐熱性が高くなることが示唆される。しかしMTESの量をさらに多くすると、最高強度を示す焼成温度は低くなり、強度自体も小さくなった。MTESだけからの繊維は、 $600^\circ C$ 以上で焼成すると脆くなり、本実験の方法で測定できるほどの強度をもたなかった。

4. 考 察

4-1 ゲルの構造変化

MTESゲル (ゲル1) を窒素中で熱処理すると $600^\circ C$ 付近から $Si-CH_3$ 結合が開裂し、同時にネットワークを形成する $CH_3SiO_3^{3-}$ 四面体の四員環構造も開裂して $Si-H$ 、 $Si-CH_2-Si$ 及び $Si-OH$ 結合種が生成することがIR分析によって明らか

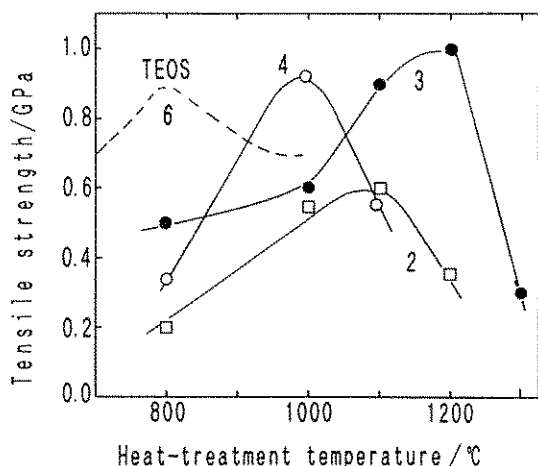
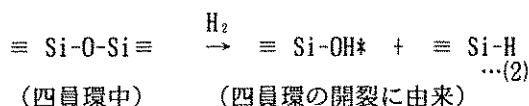
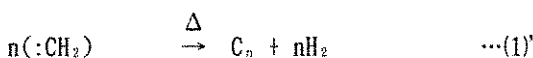
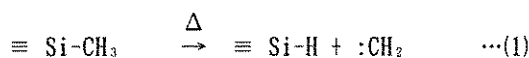


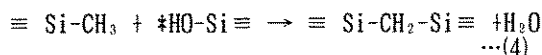
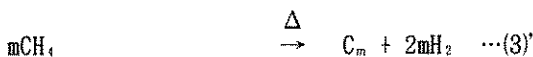
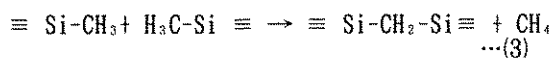
fig.14 Heat-treatment temperature dependence of the tensile strength at a diameter of $15\mu m$ (which is read from fig.13) for fibers 2, 3, 4 and 6
□:2, ●:3, ○:4, ---:6

になった。これらの結合種を生ずる可能な化学反応は以下のようなと考えられる。

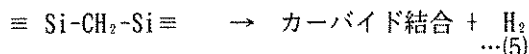
≡ $Si-H$ 、≡ $Si-OH$ の生成反応

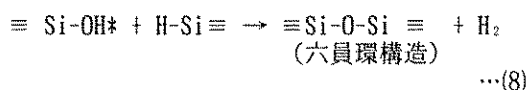
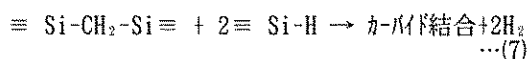


≡ $Si-CH_2-Si \equiv$ の生成反応



高温におけるこれら結合種の消失に対しては以下の反応が考えられる。





しかしながら、(5)、(7)式によってガラスネットワーク中にカーバイド結合が取り込まれていくか否かはIRデータからは判断できない。近年MTESのようなシルセスキオキサンのゾルーゲル反応で作られるゲルをSiC やオキシカーバイドの前駆体に用いる研究がさかんであり、ゲルの熱処理による構造変化がかなり調べられている。Babonneau ら⁵⁾ はジエチルメトキシシランとTEOSの共加水分解によって作られたシロキサンポリマーを窒素気流中で加熱し、そのときの構造変化を²⁹SiNMR を用いて調べた。彼らによれば、シロキサンポリマー中のSi-C₂H₅ 基は 300℃からSi-Oにおきかわり始め、1,000℃では完全に消失し、SiO₂と炭素の混合物と見なし得るものになり、1,300℃以上ではSiO₂とCが反応してβ-SiC結晶が生成する。そして1,000℃までに存在するSi-C結合のCは有機鎖に、1,300℃以上のSi-C結合は成分間の直接反応で生成する結晶性β-SiCに由来するものであると考えられた。しかし、シロキサンポリマーから直接誘導されるカーバイド系Si-C結合の存在については何ら言及されていない。Zhang とPantano⁷⁾ は、上記研究者とほぼ同時期にRSi(OMe)₃(R:メチル、エチル、プロピル、フェニル)の加水分解によってゲルを作り、アルゴン中で900℃まで熱処理して得たblack glass中の炭素の存在状態を²⁹SiNMRによって調べている。彼らは-70ppm付近にピークをもつ幅広いシグナルを観測しこれをカーバイド系Si-C結合に帰属させている。また、Rの種類によらずガラス中の炭素含有量は12から18wt%であることから、これら炭素は直接Siに結合しネットワークを作っていると考えた。しかし、上で述べたように900

℃でも有機鎖に由来するSi-C結合は残存しているので、この時点でZhangらの主張が正しいと判定することはできない。最近、Babonneauら⁶⁾はTEOSとジエチルジメトキシシラン(1:1)混合物から得られるゲルの焼成による変化を、²⁹SiNMR、¹³CMSNMR、¹HNMRを併用して詳細に調査し、900℃まで熱処理するとSi-CH₂-Siの生成を経てオキシカーバイド相がネットワーク中に形成されることを報告した。またBurnsら¹⁵⁾も種々のシロキサンポリマー(フェニル、ビニル基をもつ)をアルゴン中で熱処理して得られるアモルファス体(炭素含有量75wt%)中にはSiC₄、SiC₂O₂、SiCO₃、SiO₄四面体が共存し、ネットワークを作っていることを²⁹SiNMRのデータに基づいて結論している。

今回、MTES、TEOS及びMTES/TEOS混合物の加水分解・重合を経て紡糸し、窒素中1,000℃以上で焼成して得た“black glass”繊維について測定したIR、XPS、XRDのデータは、いずれも単にSiO₂ガラスと遊離炭素の混合物であるとしたのでは説明できない。MTESを含む原料から得た繊維のSi-O伸縮振動に基づくIR吸収ピークはMTESの量、つまりガラス中の炭素の含有量とともに低波数側にシフトした。Si_{2p}XPSスペクトルも炭素を含むものではSiC側にシフトした。これらのシフトはガラスネットワーク中にカーバイド結合が均一に分布して生成していることを示すものであり、最近の²⁹SiNMRデータからの結論と矛盾するものではない。

XRDパターンで2θ=20~22°に見られるブロードなピークは、より広範囲の測定を行った場合のFSDPに相当するものであり、ガラスの中距離構造(4~5Å)の指標の一つにされている。例えばTEOSから作ったゲルではFSDPは図9のようにSiO₂ガラスよりも高い回折角側にあるが、我々は、これはゲルがSiO₂ガラス中のSiO₄の六員環よりもコンパクトな四員環で構築されているためであると考えた¹⁶⁾。MTESからのゲルも四員環で成り立っていると考えている¹¹⁾。MTESを含む原料から作られ、1,000℃以上で熱

処理されたガラス試料2及び3のFSDPは純粹の SiO_2 ガラスより高角度側に観測された。この焼成条件では、IRスペクトルには四員環構造に対応する 550cm^{-1} 付近の小さなピークはもはや見られず、またTEOSだけからのゲルでは四員環構造は六員環に変化しているので、FSDPが高角度側にあるのは小さな環構造以外のコンパクトな構造によるものと考えなければならない。ガラス中に、図15に示す $-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-$ のようなカーバイド系結合が生成すればその部分の構造はコンパクトになるから、これがFSDPの高角度側へのシフトに寄与していると思われる。詳細な構造解析は現在実施中である。

以上のように、今回測定したIR、XPS、XRDのデータと他の研究者の ^{29}Si NMRのデータを併せて考えると、MTES又は、MTES/TEOS混合物を原料として作製した“black glass”繊維にはカーバイド結合が生成していると結論できよう。

4-2 ガラス中の炭素の存在状態

Babonneau ら⁶¹は、Si、C及びH-NMRのデータに基づいて、black glass中でカーバイド結合を作るのは全炭素量のうちの30~40%であり、残りは遊離炭素であることを報告している。

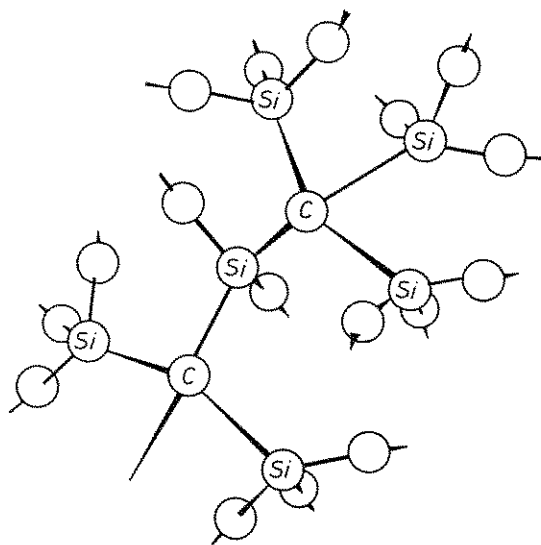


fig.15 Schematic structure model of silicon oxycarbide glass

またHurwitz ら¹⁷⁾は、メチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランから作ったblack glass(炭素含有量14~45wt%)を粉碎して空气中で酸化すると $500\sim 1,000^\circ\text{C}$ で二段の酸化が観察されることから、炭素はカーバイド結合を作っているものと遊離炭素の二つの状態で存在すると報告した。本実験でもMTES/TEOS系から作られるblack glass 繊維中の炭素はカーバイド結合と遊離炭素の状態で存在することが明らかになった。MTESだけから作ったガラス中の遊離炭素の割合はBabonneau ら⁶¹の値に近いが、TEOSの混合量を増加させると全炭素量のうちカーバイド結合を作る割合が増加することは注目に値しよう。

炭素はゲルの熱処理過程で、4-1に記した化学反応(1)、(3)、(4)を経てガラスに導入されると思われるが、このうちカーバイド結合を作るのは(3)と(4)である。(1)と(3)で生成する炭化水素はガラス中という閉じた系内で熱クラッキング(反応(1')及び(3'))を経て遊離炭素へ変化すると思われる。MTESの割合が多い場合、 $\equiv \text{Si}-\text{CH}_3$ が隣接して存在する確率は大きいので、反応(1)と(3)はかなりの頻度で起こり、遊離炭素も多く生成するはずである。それに対し、TEOSの混合比が大きくなると(3)よりも、TEOSの加水分解で生ずる $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ と $\equiv \text{Si}-\text{CH}_3$ の反応(4)でカーバイド結合が作られる比率が大きくなる。遊離炭素は反応(4)では生成せず、(1)式だけで生ずるのでガラス中に導入される全炭素に占める遊離炭素の割合は小さくなると考えられる。

black glass中の遊離炭素粒子の結晶化状態についてはラマン散乱測定によって調べられた例¹⁸⁾があり、我々の結果と同様結晶化度の低いgraphite様であることが述べられている。しかしながら、炭素粒子の分散状態についてはほとんど調べられていない。我々³⁾は分散状態をガラスの電気伝導度に基づいて別途調べた。

black glass中の炭素粒子に匹敵するサイズと電気伝導性をもつカーボンブラック(孤立粒子)

とTEOSの混合物から作られるガラスでは、炭素量がわずか5 wt%であっても著しい伝導性が観測されるのに対し、MTESからのガラスの伝導度は多量の炭素粒子を含むにもかかわらず純粋の SiO_2 とほとんど変わらなかった。このことから本実験で作製したガラス繊維中で遊離炭素粒子は電気伝導パスを作るような凝集は起こさず、孤立状態で均一に分散していると考えた。

4-3 ガラス繊維の強度と炭素の存在状態の関連

繊維強度の測定に付随する問題があるので、最高引っ張り強度の観点からの議論は避けることにするが、MTES/TEOS 混合比の異なる溶液から作った繊維が最高強度を示す焼成温度は図14に見られるように、MTES量とともにMTES/TEOS=1/3 までは上昇し、それよりMTESが多くなると再び下降する。この現象は単に含有炭素の量だけ、あるいはカーバイド系Si-C結合を作っている炭素量だけをパラメーターにしたのでは説明できない。予期されるようにSi-C結合をネットワークに導入することで繊維強度や耐熱性が大きくなるとすれば、MTES/TEOS 比が1以上の繊維は同程度の耐熱性と強度が達せられるはずである。MTES量とともに遊離炭素は絶対量も割合も増加するので、遊離炭素粒子の存在が繊維の強度低下の原因と思われる。MTES/TEOS=1/3 の繊維の強度は、1,300℃で焼成した場合低下したが、これは、この温度でネットワーク中のカーバイド系Si-C結合が凝集したり、あるいは遊離炭素と SiO_2 が反応して β - SiC 結晶が生成するためではないかと考えられる。強度向上のため遊離炭素の割合を低くして、より高い比率でカーバイド結合をガラスネットワーク中に導入する方法を見い出すことが、今後の課題である。

参考文献

- 1) T. H. Elmer and H. E. Meissner, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 206 (1976)
- 2) J. Homeny, G. G. Nelson and S. W. Pauik, *ibid.*, **70**, C-114 (1987)
- 3) F. K. Chi, Ceram. Eng. Sci., Proc., **4**, 704 (1983)
- 4) R. H. Baney, in "Ultra Structure Processing of Ceramics", eds., L. L. Hench and D. R. Ulrich, 1984, p. 245
- 5) F. Babonneau, K. Thorne and J. D. Mackenzie, Chem. Mat., **1**, 554 (1989)
- 6) F. Babonneau, L. Bois and J. Livage, *ibid.*, **147&148**, 280 (1992)
- 7) H. Zhang and C. G. Pantano, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 958 (1990)
- 8) V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin and A. Vioux, J. Non-Crystalline Solids, **147&148**, 52 (1992)
- 9) K. Kamiya, T. Yoko, T. Sano and K. Tanaka, J. Non-Crystalline Solids, **119**, 14 (1990)
- 10) K. Kamiya, T. Yoko, K. Tanaka and M. Takeuchi, *ibid.*, **121**, 117 (1990)
- 11) M. Wada, K. Kamiya and H. Nasu, Phys. Chem. Glasses, **33**, 56 (1992)
- 12) H. Yoshino, K. Kamiya and H. Nasu, J. Non-Crystalline Solids, **126**, 68 (1990)
- 13) T. Hashimoto, K. Kamiya and H. Nasu, *ibid.*, **143**, 31 (1992)
- 14) K. Matsuzaki, D. Arai, N. Taneda, T. Mukaiyama and M. Ikeyama, *Ibid.*, **112**, 437 (1989)
- 15) G. T. Burns, R. B. Taylor, Y. Xu, A. Zangvil and G. A. Zank, Chem. Mat., **4**, 1313 (1992)
- 16) M. Wada, K. Kamiya, H. Nasu, J. Matsuoka, T. Yoko, T. Fukunaga and M. Misawa, J. Non-Crystalline Solids, **149**, 203 (1992)
- 17) F. I. Hurwitz, P. Heimann, S. C. Farmer and D. M. Hembree Jr., J. Mat. Sci., **28**, 6622 (1993)
- 18) 牧島亮男、私信