

氏 名	鈴 谷 賢 太 郎
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 27 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学 位 論 文 題 目	パルス冷中性子小/中角回折装置によるアモルファス Si-C 繊維の中距離構造に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 鈴木 謙爾
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 鈴木 謙爾 東北大学教授 平井 敏雄 東北大学教授 平賀 賢二

論 文 内 容 要 旨

新しい特性を有する材料の今後の展開を考えた場合に材料の複合化が重要になってくるものと考えられる。現在盛んに研究されている複合材料の代表として、 μm 以上の素材レベルでの複合材料である繊維強化先端複合材料 (ACM) があげられる。なかでも有機ケイ素ポリマーのポリカルボシランを前駆体として合成される Si-C 繊維は、高強度、高弾性率を有し、耐熱性があるため ACM の強化繊維として極めて適しており、また優れた繊維赤外線検出、電波吸収特性を示すので広い分野にわたって実用化を目的として研究されている。この Si-C 繊維の構造は、ナノ・メートル尺度の SiC、カーボンが均一に分布した構造であると考えられている。したがって、実用化に向けてこの繊維の特性を把握し、材料設計を行っていくには、原子的尺度の短範囲構造のみならずナノ・メートル尺度の中距離構造の研究が不可欠である。

中距離構造を把握するための手段としては、中性子線および X 線を用いた小角散乱実験が最も適している。本論文は、中距離構造および短範囲構造が同時に観察できる中性子小/中角回折装置を開発し、この装置を用いてポリカルボシランを前駆体とする Si-C 繊維の中距離構造を調べることにより、焼成温度や含有酸素量の構造に与える影響を明らかにすることを目的として行われた研究結果をまとめたものであり、全編 6 章より構成されている。

第1章 序 論

本章では、ポリカルボシランより合成される繊維の構造に関する従来の研究概要について述べ、本研究の目的と意義を示している。

第2章 パルス冷中性子小／中角回折装置（Wink）の設計と製作

本章では、複雑な構造をもつ Si-C 繊維の研究を行うために、高エネルギー物理学研究所ブースター利用施設（KENS）パルス冷中性子源に建設した小／中角回折装置（Wink）の設計方針、製作過程および特徴について述べている。図1に Wink の全体図を示す。Wink の特徴は以下の通りである。

- (1) 小角散乱実験、高角回折実験が同時に可能である運動量変化範囲 ($Q = 4 \pi \sin \theta / \lambda$, 2θ : 散乱角, λ : 中性子の波長) $Q = 0.01 \sim 20 \text{ \AA}$ を測定できる。従来、このような特徴をもった装置はなく、Wink は世界で唯一の広 Q 領域回折装置である。
- (2) 既に KENS に設置されている冷中性子小角散乱装置 (SAN) に比べて、試料位置での中性子束が10倍以上であり、多数のカウンターを広い立体角に設置してあるので、計数率が飛躍的に向上し、効率の良い実験ができる。それにより、従来では行うことのできなかつた高い統計精度の必要な実験が可能となった。

Wink の性能は、そのほか分解能、 S/N 比の評価により実用上十分であることが実証された。

第3章 パルス中性子小角散乱のデータ解析

本章では、パルス冷中性子小／中角回折装置（Wink）を用いて測定された TOF (Time of flight) スペクトルから小角散乱強度 $I(Q)$ を導出する方法を示した。Wink ではね $1 \sim 16 \text{ \AA}$ までの広い波長の中性子を利用するため、標準試料である H_2O のデータ解析において多重散乱や非弾性散乱効果が無視できないことを示し、これらの補正を行うことにより正しい $I(Q)$ を得る方法を確立した。

また、試料中の含有水素による非干渉性散乱を解析することにより、水素の定量分析が可能であることを実証した。

第4章 中性子およびX線小角散乱による Si-C 繊維の中距離構造に関する研究

本章では、中性子小角散乱実験（使用分光器：Wink）およびX線小角散乱実験によりポリカルボシランが合成される Si-C 繊維の中距離構造を調べ、構造と焼成温度および含有酸素量との関係を明らかにしている。熱酸化不融法による高酸素 Si-C-O 系繊維および放射線照射不融法による低酸素 Si-C 系繊維の2種類の試料を作製した。これらの Si-C 繊維について中性子およびX線小角散乱により得られた中距離構造に関する解析結果は以下の通りである。

- (1) Si-C 繊維からの中性子小角散乱強度は、基本的な2つの関数の和で表され、それぞれ β -SiC およびポイドによる散乱であることが明らかになった。このポイドによる散乱はX線小角散乱および回折実験では観察されず、広い運動量変化範囲を測定できる Wink 分光器を用いた中性

子小角散乱および中角回折実験によって初めて確認された。

- (2) 中性子およびX線小角散乱によって観察された Si-C 繊維中の β -SiC は数個の微結晶からなるクラスターとして存在しており、その直径は、1000°C から 1400°C まで焼成した場合、高酸素 Si-C-O 系繊維では 13 Å → 40 Å に、低酸素 Si-C 系繊維では 20 Å → 110 Å に成長し、焼成温度の上昇に伴い単調に増加する。 β -SiC クラスターの直径は高酸素 Si-C-O 系繊維の方が小さいので、酸素は β -SiC クラスターの成長を妨げる働きをしていることが明らかになった。また、中性子小角散乱の積分強度から求めた β -SiC クラスターの体積占有率は、焼成温度に依存せずほぼ一定で、高酸素 Si-C-O 系繊維では 40%、低酸素 Si-C 系繊維では 60% であり、組成分析の結果から求めた計算値と一致することが示された。
- (3) 中性子小角散乱および中角回折によって観察された Si-C 繊維中のポイドは、 β -SiC クラスターとマトリクスの界面に存在し、その直径は、1000°C から 1400°C まで焼成した場合、高酸素 Si-C-O 系繊維では小さくて決定不可能な大きさから 15 Å、低酸素 Si-C 系繊維では 12 Å から 24 Å に成長し、焼成温度の上昇に伴い単調に増加する。この場合、 β -SiC クラスターの場合と同様に、ポイドの直径は高酸素 Si-C-O 系繊維の方が小さいので、酸素はポイドの成長も妨げていることが明らかになった。また、このポイドの体積占有率は、高酸素 Si-C-O 系繊維では焼成温度の上昇に伴い 5% → 8% に単調に増加するが、低酸素 Si-C 系繊維では 6% → 10% → 7% と特異な振舞いを示すことが明らかになった。

以上の結果から、Si-C 繊維はナノ・メートル尺度の β -SiC クラスター、ポイドおよびマトリクス（カーボン+SiO₂）からなるハイブリッド構造をもち、それは焼成温度および含有酸素量の違いによって大きく変化するので、機能性材料として目的とする特性に応じた構造や組織の設計が期待できる。

第 5 章 中性子非弾性散乱によるポリカルボシランの熱分解過程および Si-Ti-C-O 繊維の異方構造

本章では、Si-C 繊維の原料であるポリカルボシランが熱分解により Si_xC_{1-x} セラミックスに無機化する過程ならびに Si-C 繊維の 1 種である Si-Ti-C-O 繊維の異方構造について中性子非弾性散乱実験によって調べた結果について述べている。

従来、赤外吸収測定の結果などから、ポリカルボシランの熱分解により得られる Si_xC_{1-x} セラミックス中の Si-C 結合の多くは、熱分解中の脱水素化に伴って形成されるものと考えられていたが、中性子非弾性散乱実験によって SiC クラスターの光学的振動モードがポリカルボシランにも観察されることから、Si-C 結合は既にポリカルボシラン中に多く存在しており、熱分解中に多く形成されるのではないことが明らかになった。この結果は、Si-C 繊維の構造が、原料であるポリカルボシランの構造に大きく依存することを示唆している。

Si-Ti-C-O 繊維には、これまでの X 線小角散乱実験の結果から繊維軸方向に配向した中距離構造の異方的なゆらぎの存在が明らかになっているが、短範囲構造の異方的なゆらぎは観察されていない。しかし、中性子非弾性散乱実験により、Si-C 結合が、わずかではあるが繊維軸方向に多く配

向していることを示唆する結果が得られ、観察された運動量変化範囲が $Q=6\sim7\text{ \AA}^{-1}$ であることから、短範囲構造の異方的なゆらぎが存在することが明らかになった。

第6章 総括

本章は本研究により得られた主な結果を総括し、本研究の意義を明らかにした。

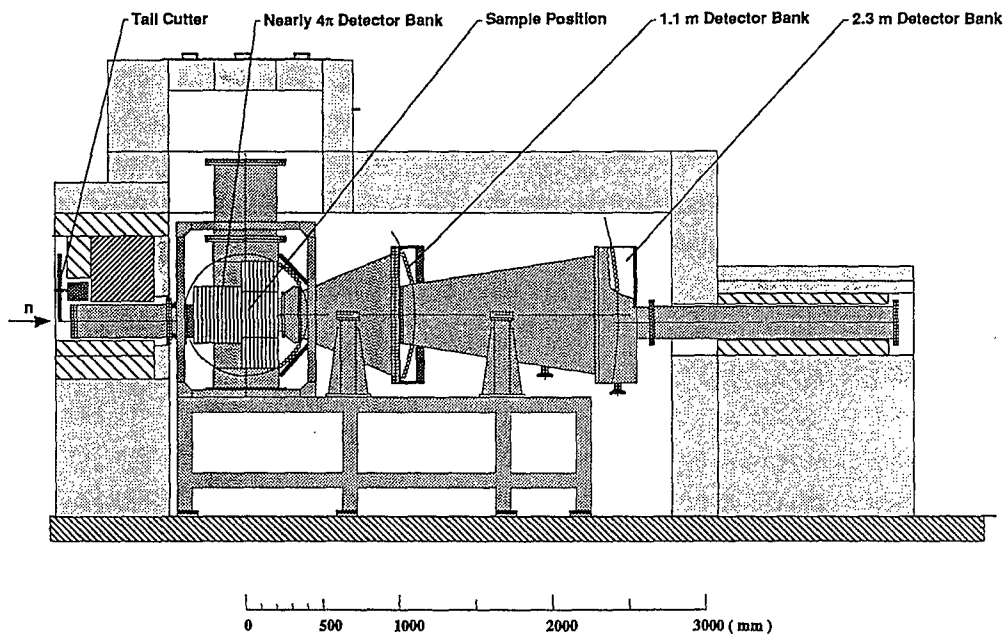


図1 パルス冷中性子小/中角回折装置 (Wink) の全体図

審 査 結 果 の 要 旨

ポリカルボシランを前駆体として熔融紡糸，不融化そして焼成の過程をへて作られる Si-C 繊維は，優れた耐酸化性高温構造材料であると共に，赤外線検出あるいは電波吸収などにユニークな性質を示す電子機能材料でもあり，広い分野においてその実用化が強く期待されている。しかし，そのためには基礎的物性の把握が先ず必要である。このような観点に立脚して，本論文は，Si-C 繊維のナノ・メートル尺度ハイブリッド構造を中性子散乱実験により解明したもので，全編 6 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では，本研究を行なうために，高エネルギー物理学研究所パルス冷中性子源 KENS に新たに建設した小／中角回折装置 WINK の設計ならびに製作を詳述している。WINK は，既存の冷中性子小角散乱装置に比べて約 10 倍の計数率を持ち，かつ $0.01\text{--}20\text{ \AA}^{-1}$ の広い散乱ベクトル領域を掃引できる画期的な性能を有することを実証している。

第 3 章では，パルス冷中性子小／中角回折装置 WINK を用いて測定されたデータの解析方法を述べ，Si-C 繊維からの散乱強度が基本的な 2 つの関数からの寄与の和で表されることを指摘している。

第 4 章は実験結果であり，Si-C 繊維からの中性子小角散乱強度は繊維アモルファス・マトリックス中に形成される β -SiC クラスタならびにボイドの寄与であることを結論している。 β -SiC クラスタ（直径： $10\text{--}100\text{ \AA}$ ，体積占有率： $40\text{--}60\%$ ）ならびにボイド（直径： $10\text{--}30\text{ \AA}$ ，体積占有率： $5\text{--}10\%$ ）の寸法および存在量は，ポリカルボシランの不融化過程において侵入する酸素量および焼成温度に敏感に依存することを見出している。

第 5 章では，ポリカルボシランの熱分解過程における Si-C 結合による無機骨格の形成ならびに異方構造の出現を中性子非弾性散乱実験により確認している。

第 6 章は総括である。

以上要するに，本論文は，アモルファス Si-C 繊維のナノ・メートル尺度ハイブリッド構造の特徴ならびに形成の機構をパルス冷中性子散乱により調べ，新たな重要な知見を得たもので，材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。