シリコンオキシナイトライド繊維の合成とその機械的性質

佐藤 光彦・長谷川良雄*・岡村 清人

(東北大学 金属材料研究所附属材料試験炉利用施設
*(財) 特殊無機材料研究所)

Preparation of Silicon Oxynitride Fiber and Its Mechanical Properties

Mitsuhiko SATO, Yoshio HASEGAWA* and Kiyohito OKAMURA

(The Oarai Branch, The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University
Oarai, Higashi-Ibaraki-gun 311-13
* The Research Institute for Special Inorganic Materials)

The nitridation of polycarbosilane started at 400° to 500°C in the heat treatment of polycarbosilane in NH_3 gas and was almost completed at about 800°C. Above 1000°C, the obtained nitride changed from amorphous to crystalline state, and at 1400°C, the crystalline phase was $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. On the basis of the nitridation of polycarbosilane, oxidation-cured polycarbosilane fibers were heated in NH_3 gas between 1000° and 1400°C to obtain silicon oxynitride fibers. The silicon oxynitride fibers were in the amorphous state and transparent to visible light. The tensile strength and Young's modulus of the fibers obtained at 1300°C were 1.80 ± 0.37 GPa and 139 ± 17 GPa, respectively. The fibers obtained at 1400°C were heat-treated between 1000° and 1400°C in Ar gas and in air to examine the heat resistance of the fibers. The fibers retained their tensile strength and Young's modulus up to 1400°C in Ar gas and up to 1200°C in air.

[Received July 15, 1986]

Key-words : Polycarbosilane, Silicon nitride, Silicon oxynitride fiber, Nitridation

1. 緒 言

シリコンオキシナイトライドは耐酸化性、耐熱衝撃性、熔融金属に対する耐侵食性及び高温強度などが優れており、 Si_3N_4 や SiC と同様に高温構造材料として有用であることは良く知られている^{1),2)}。そしてこれらの柔軟な長く細い繊維は、金属やセラミックスを母材とした複合材料の強化材として有望である。シリコンオキシナイトライドのウイスキーや短繊維は、 Si-SiO_2 系混合粉末成形体を窒化させることによって合成されている^{3),4)}。しかしながら長繊維は著者らの知る限りではまだ得られていない。

近年、有機金属ポリマーの前駆体を熱分解することによってセラミック材料を合成する方法が注目されてきており、各種の SiC 繊維、 Si-N-C 系繊維及び Si_3N_4 材料などが種々の有機金属ポリマーから合成されている⁵⁾⁻⁹⁾。本研究では有機金属ポリマーの一つであるポリカルボシランのアンモニア気流中での熱分解挙動を調べ、ポリカルボシランの前駆体繊維からシリコンオキシナイトライド繊維 (Si-N-O 繊維と略す) を合成し、その機械的性質について調べたので報告する。

2. 実 験

2.1 アンモニア気流中でのポリカルボシランの熱分解

本研究では、ポリシランから常圧法で合成された数平均分子量約 2000 のポリカルボシランを使用した¹⁰⁾。ポ

リカルボシランを Al_2O_3 製焼成ボートに入れ、横型管状炉 (炉内均熱部の寸法は $40\text{ mm} \phi \times 200\text{ mm}$) を用いて、200 ml/min のアンモニア (純度 99.99%) 気流中、100°C/h の昇温速度で 300°~1400°C の 100°C 間隔の各温度まで昇温し、各温度で 1 時間保持した後室温まで冷却して窒化生成物を得た。

2.2 Si-N-O 繊維の合成

図 1 に Si-N-O 繊維の合成過程の概略を示す。数平均分子量が約 2000 のポリカルボシランを窒素気流中、310°C に加熱後、熔融紡糸してポリカルボシラン繊維を得た。このポリカルボシラン繊維を空气中、室温から

Fig. 1. Preparation method of silicon oxynitride fibers.

165°C まで 18 時間で昇温し、その温度で 1 時間保持して不融化处理を行った。この不融化处理によってポリカルボシラン繊維は酸化され、5~6 wt% の重量増加が観測された。不融化後のポリカルボシラン繊維を 120~150 ml/min のアンモニア（純度 99.99%）気流中、100°C/h の昇温速度で 1000~1400°C の 100°C 間隔の各温度まで昇温し、各温度で 1 時間保持して Si-N-O 繊維を得た。

2.3 Si-N-O 繊維の耐熱試験

2.2 節で述べた方法によって 1400°C で得られた Si-N-O 繊維について、空気中及びアルゴン気流中、300°C/h の昇温速度で 1000~1400°C の 100°C 間隔の各温度まで昇温し、各温度で 1 時間保持して室温まで冷却した後、室温で引張り試験を行って耐熱性を調べた。

2.4 実験方法

2.1 節においてアンモニア気流中で加熱して得られたポリカルボシランの熱分解生成物について、次に示す測定を行いポリカルボシランの熱分解挙動を調べた。

(1) 赤外吸収スペクトルは日立製作所製 285 形赤外分光光度計を使用して、KBr 法で測定した。(2) 粉末 X 線回折測定は理学電機製回転対陰極型 RU-200 で、PG 湾曲結晶モノクロメーターで単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、40 kV, 150 mA で行った。(3) 各温度でポリカルボシランから得られた熱分解生成物の残留率は、各熱分解生成物の重量を室温で測定することによって求めた。(4) ポリカルボシランから得られた各熱分解生成物についてケイ素、窒素、炭素及び水素の 4 元素の化学分析を行った。

2.2 節において得られた各 Si-N-O 繊維及び 2.3 節において熱処理を行った各 Si-N-O 繊維について、次に示す測定を行い構造及び機械的特性を調べた。

(1) 密度は $\text{CHBr}_3/\text{CCl}_4$ の浸せき液による密度勾配管法によって測定した¹¹⁾。繊維はあらかじめ CCl_4 に浸し、減圧下で脱気した後に測定に供した。(2) 引張り強度及びヤング率は、東洋ボールドウィン製万能引張り試験機テンシロン UTM-II-20 を使用し、室温で単繊維試験法により引張り試験を行って求めた¹¹⁾。測定条件は試料長が 25 mm, 引張り速度が 2 mm/min であった。繊維径は測微顕微鏡によって測定した。引張り試験は各々 30 本の試料について行い、その結果の平均値と標準偏差を求めて評価した。(3) 繊維の X 線回折測定は 2.1 節において得られた熱分解生成物の粉末 X 線回折測定と同様の条件で行った。ただし、測定は繊維状の試料で行った。(4) 繊維断面の X 線マイクロアナリシスは島津製作所製 EMX-SM を使用し、加速電圧は 10 kV, 吸収電流は 1×10^{-8} A で行った。(6) 繊維の表面観察は日本電子製走査型電子顕微鏡 JSM-U3 を用いて行った。

3. 結果及び考察

3.1 ポリカルボシランの窒化反応

アンモニア気流中、各温度で加熱して得られたポリカルボシランの熱分解生成物の重量残留率を図 2 に、赤外吸収スペクトルを図 3 に、そして化学分析結果を表 1 に原子比で示す。本研究で使用したポリカルボシランの化

Fig. 2. TG curve of polycarbosilane in NH_3 gas.

Fig. 3. Infrared spectra of nitrides obtained from polycarbosilane (PC) at each temperature.

Table 1. Compositions (atomic ratio) of nitrides obtained from polycarbosilane (PC) at each temperature.

Sample	Empirical Formula
P C	$\text{Si N}_{0.00} \text{C}_{1.93} \text{H}_{4.71} \text{O}_{0.01}$
400 °C	$\text{Si N}_{0.02} \text{C}_{1.94} \text{H}_{4.69}$
500 °C	$\text{Si N}_{0.14} \text{C}_{1.87} \text{H}_{4.56}$
600 °C	$\text{Si N}_{1.31} \text{C}_{0.36} \text{H}_{1.24}$
800 °C	$\text{Si N}_{1.26} \text{C}_{0.04} \text{H}_{0.19}$
1000 °C	$\text{Si N}_{1.29} \text{C}_{0.03} \text{H}_{0.19}$
1200 °C	$\text{Si N}_{1.26} \text{C}_{0.01} \text{H}_{0.15}$
1400 °C	$\text{Si N}_{1.24} \text{C}_{0.00} \text{H}_{0.00}$

学組成は $\text{SiC}_{1.93}\text{H}_{4.71}$ で窒素は含まれていない。このポリカルボシランをアンモニア気流中で加熱すると、300°C 付近から重量減少が始まるが、400°C までは化学組成に変化がないことから、この段階での重量減少は低分子量のポリカルボシランの揮発によるものと推定される¹²⁾。その後 400° から 600°C にかけて大きな重量減少がある。化学組成においてもこの温度範囲で窒素が増加し、炭素及び水素が大きく減少している。そして 800°C では炭素はほとんど存在していない。赤外吸収スペクトルも 400° から 600°C にかけて大きく変化しており、この変化は既に報告されているポリカルボシランの真空中での熱分解の場合に比べて非常に大きく、ポリカルボシランがアンモニア気流中で急激に熱分解したことがわかる¹²⁾。また 500°C におけるスペクトルで 3390 cm^{-1} 、 1175 cm^{-1} 、及び 930 cm^{-1} 付近の吸収が強く現れており、Si-NH-Si 結合が形成されたためだと考えられる¹³⁾。800°C 以上では大きな変化はなく、温度上昇に伴ってわずかに残留する炭素及び水素が減少し、徐々に残留率も低下する。1400°C で得られた熱分解生成物はケイ素と窒素から構成され、その組成は $\text{Si}_3\text{N}_{3.72}$ となりほぼ窒化ケイ素 (Si_3N_4) の組成であった。

以上のことから、ポリカルボシランをアンモニア気流中で加熱すると、400°~500°C で熱分解に伴って窒化反応が始まり、その後急激に反応が進行し、800°C で反応がほぼ完了すると推定される。そして 1400°C では窒化ケイ素が得られることがわかった。

図 4 にアンモニア気流中、1000°~1400°C で得られたポリカルボシランの熱分解生成物の X 線回折パターンを示す。1300°C までは回折パターンはブロードであり、熱分解生成物が非晶質であることを示している。しかし、1400°C での回折パターンは 1300°C までのそれとは異

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of nitrides obtained by the nitridation of polycarbosilane.

なり、1400°C で得られた熱分解生成物が結晶化した α - Si_3N_4 であることを示している。このことは赤外吸収スペクトルとも一致している¹⁴⁾。

窒素を含まない有機ケイ素ポリマーの前駆体をアンモニア気流中で加熱すると、その熱分解過程に伴って 800°C 以下で窒化反応が起こり、生成物として窒化ケイ素が残ることは本研究により初めて明らかになった。ポリカルボシランのアンモニア気流中での熱分解挙動については、現在さらにくわしく調査検討中である。

3.2 Si-N-O 繊維

ポリカルボシラン繊維が空気中、低温で加熱されると、ポリカルボシラン分子が酸素により架橋され不融化される。このように酸素が導入されたポリカルボシラン繊維がアンモニア気流中、1000°~1400°C で熱処理され、直径約 $13\mu\text{m}$ の無機繊維が得られた。この繊維は無色で可視光に対しては透明であった。図 5 に 1400°C で得られた繊維の断面の X 線マイクロアナライザー (EPMA) によるケイ素、窒素、酸素及び炭素の分析結果を示す。この図から、得られた繊維はケイ素、窒素及び酸素で構成されており、炭素はほとんど存在しないことがわかる。またこの測定の際の各原子の $K\alpha$ 線の強度から計算した原子比は $\text{SiN}_{1.15}\text{O}_{0.47}$ であり、化学分析結果の $\text{SiNO}_{0.52}$ ともほぼ一致していた。

図 6 に各合成温度で得られた無機繊維の X 線回折パターンを示す。すべての回折パターンはブロードであり、得られた無機繊維はいずれの温度でも非晶質であることを示しているが、温度の上昇に伴い徐々にではあるが結

Fig. 5. X-ray microprobe analysis for Si, O, N and C content of cross-sectional surface of silicon oxynitride fiber obtained at 1400°C.

晶化が進んでいることがわかる¹⁵⁾。

以上の結果及び3.1節で示したポリカルボシランのアンモニア気流中での熱分解挙動から、本研究で得られた無機繊維は非晶質のSi-N-O繊維であることがわかった。またSi-N-O繊維中の酸素は、合成過程の不融化处理によってポリカルボシラン繊維中に導入された酸素であると推定される。

図7にSi-N-O繊維の密度、引張り強度及びヤング率と合成温度との関係を示す。密度及びヤング率は合成温度の上昇に伴って増加しており、1400°Cでは各々

2.59 g/cm³, 188 ± 7 GPaを示した。引張り強度は1300°Cまで温度の上昇に伴い増加し1300°Cで1.80 ± 0.37 GPaを示したが、1400°Cでは減少し1.29 ± 0.32 GPaを示した。

Si₂N₂Oは大気圧の窒素気流中、1500°C以上に加熱するとSi₃N₄、SiO(ガス)及びN₂(ガス)に分解することはよく知られている¹⁶⁾。本研究のSi-N-O繊維で、1300°Cから1400°Cにかけての密度及びヤング率の増加、引張り強度の減少は、この熱分解に関係があると考えられる。

3.3 Si-N-O繊維の耐熱性

本研究で合成したSi-N-O繊維の中で1400°Cで得ら

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of silicon oxynitride fibers obtained at 1000° to 1400°C.

Fig. 7. Density, Young's modulus and tensile strength of silicon oxynitride fibers obtained at 1000° to 1400°C.

Fig. 8. Variations in density (d_1/d_0), Young's modulus (E_1/E_0) and tensile strength (σ_1/σ_0) of silicon oxynitride fibers heat-treated at 1000° to 1400°C in Ar gas and in air.

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of silicon oxynitride fibers heat-treated at 1000° to 1400°C in Ar gas and in air.

Fig. 10. Scanning electron micrographs of silicon oxynitride fibers.

れた繊維について、空气中及びアルゴン気流中で熱処理してその耐熱性を調べた。引張り強度、ヤング率及び密度については、熱処理前の強度、ヤング率及び密度の値をそれぞれ σ_0 、 E_0 及び d_0 とし、熱処理後の値を σ_1 、 E_1 及び d_1 として、熱処理による変化をそれぞれの比 σ_1/σ_0 、 E_1/E_0 及び d_1/d_0 で評価した。

図8に密度、引張り強度及びヤング率の変化 d_1/d_0 、 σ_1/σ_0 及び E_1/E_0 と処理温度の関係を、図9に耐熱試験後の各繊維のX線回折パターンを、図10に耐熱試験後の繊維の表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。

3.3.1 アルゴン気流中での耐熱性

アルゴン気流中ではSi-N-O繊維の引張り強度は1400°Cまでほとんど変化しなかったが、ヤング率及び密度は処理温度が1300°及び1400°Cの場合においてやや増加する傾向を示した。また、1400°Cまで処理しても繊維表面に大きな変化はみられなかった。X線回折パターンにおいて、1000°Cの場合と1300°及び1400°Cの場合とを比較すると、高温でわずかに結晶化が進んだことがわかる。1300°及び1400°Cでの密度及びヤング率の増加はおそらくこの結晶化の影響を受けていると考えられる。

3.3.2 空气中での耐熱性

空气中ではSi-N-O繊維の引張り強度は1200°Cまで

は大きな変化はなく、1300°Cで大きな減少を示した。ヤング率に大きな変化はなかったが、密度は引張り強度と同様に1300°及び1400°Cで減少傾向を示した。X線回折パターンから熱処理後の繊維は1200°Cまでは非晶質であるが、1300°Cではアルゴン気流中で熱処理した場合とは異なり α -クリストパライトが析出したことがわかる。また熱処理後の繊維表面の観察から、1200°Cまでは繊維表面に変化はみられなかったが、1300°及び1400°Cで多数のクラックが生成したことが明らかになった。熱処理温度が1300°C以上での密度の減少は繊維が酸化され多量の酸化物が生成したためだと考えられ、引張り強度の大きな減少は生成した酸化物が結晶化し、多量の α -クリストパライト結晶が析出したためであり、さらにはこの急激な結晶化によって繊維表面に多くのクラックが生成したためだと考えられる。

4. 総括

ポリカルボシランのアンモニア気流中での熱分解挙動を調べ、その結果に基づいて無機繊維を合成し、得られた繊維の特性を調べた結果、以下のことが明らかになった。

(1) ポリカルボシランをアンモニア気流中で加熱すると、400°C以上で熱分解に伴って窒化反応が始まり、

800°C ではほぼ完了する。得られた熱分解生成物は1000°C では非晶質であるが、1400°C では α -Si₃N₄ であった。

(2) ポリカルボシラン繊維を空气中で不融化した後、アンモニア気流中、1000°C 以上に加熱すると高強度を有する Si-N-O 繊維が得られた。この Si-N-O 繊維は非晶質で、可視光に対しては透明であった。

(3) 1400°C で合成された Si-N-O 繊維は、空气中では1200°C まで、アルゴン気流中では1400°C まで熱処理しても強度及びヤング率に大きな変化はなかった。

謝 辞 EPMA による元素分析に当たり、標準試料として SiC 及び Si₃N₄ の単結晶を提供して下さいました無機材質研究所の猪股吉三博士、並びに実際の測定に当たり多大の援助をして下さった東北大学金属材料研究所の天野忠昭博士、同研究所の我妻文彦氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) 鈴木弘茂, 保坂卓男, 窯協, 75, 111-19 (1967).
- 2) M.E. Washburn, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 46, 667-71 (1967).
- 3) 東 伸行, 村瀬嘉夫, 窯協, 87, 545-46 (1979).
- 4) 東 伸行, 山田 留, 窯協, 88, 658-65 (1980).
- 5) K.J. Wynne and R.W. Rice, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 14, 297-334 (1984).
- 6) R.H. Baney, *Polymer Preprints*, 25, 2-3 (1984).
- 7) R. West, I. Nozue, X.H. Zhang and P. Trefonas, *Polymer Preprints*, 25, 4-5 (1984).
- 8) B.G. Penn, F.E. Ledbetter III, J.M. Clemons and J.G. Daniels, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 3751-61 (1982).
- 9) D. Seyferth, G.H. Wiseman and C. Prud'homme, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, C 13-14 (1983).
- 10) S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62, 893-915 (1983).
- 11) 日本工業規格, JIS-R 7601, 「炭素繊維試験方法」.
- 12) Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, 18, 3633-48 (1983).
- 13) A.L. Smith, "Analysis of Silicones", John Wiley & Sons (1974).
- 14) N. Wada, S.A. Solin, J. Wong and S. Prochazka, *J. Non-Cryst. Solids*, 43, 7-15 (1981).
- 15) K. Okamura, M. Sato, Y. Hasegawa and T. Amano, *Chem. Lett.*, No.12, 2059-60 (1984).
- 16) 猪股吉三, 窯協, 82, 522-26 (1974).