3種類のポリシラザン—ペルヒドロポリシラザン, ポリボロシラザン, メチルヒドロポリシラザン—のセラミックス複合材用マトリックス原料としての評価

佐藤 清[†]・茅 博司・舟山 徹^{††}・磯田武志

東燃(株)総合研究所, 356-8500 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1-3-1

Evaluation of Polysilazanes—Perhydropolysilazane, Polyborosilazane and Methylhydropolysilazane—as Matrix Precursors of Ceramic-Matrix Composites

Kiyoshi SATO,[†] Hiroshi KAYA, Osamu FUNAYAMA^{††} and Takeshi ISODA

Tonen Corporation, 1-3-1, Nishi-Tsurugaoka, Oi-machi, Iruma-gun, Saitama 356-8500

Pre-ceramic polymer of Si-N(-C), perhydro-polysilazane (PHS), polyborosilazane (PBS) and methylhydropolysilazane (MHS), were synthesized by a pyridine-adduct method. The properties of polysilazanes were examined in relation to their potential application to the precursors of ceramic composites. PBS had too high viscosity to be impregnated in a fibrous preform. Accordingly, a mixture of PBS and PHS with the mass ratio of PBS/PHS=1/10 (PHS-B) was studied as the alternative of PBS. The char-yield of the respective raw polymers ranged from 60 to 80 mass%, while that of the cured polymers was by 10-20 mass% higher than the raw polymers. The polymers pyrolyzed below 1400 K were amorphous. However, α -Si₃N₄ crystallites were observed at higher temperatures exceeding 1473 K for PHS, 1673 K for PHS-B and 1723 K for MHS. The crystallization increased the density from 2.4 Mg/m³ to 3.1 Mg/m³ at the maximum. The MHS pyrolyzed at 1723 K, being nearly amorphous, the heat-resistance of which was examined in nitrogen atmosphere for the exposing time span of 360 ks. The heat-resistance test at 1723 K significantly enhanced the crystallization, the test at 1623 K resulted in a subtle change in crystallization, and the test at 1523 K caused no microstructural change. It was concluded from these heat-resistance test results that the amorphous Si-N-C *via* MHS may be usable as a matrix of ceramic composites at temperatures below 1623 K.

[Received September 11, 2000; Accepted January 24, 2001]

Key-words: Polysilazane, Silicon nitride, Si-N-C, Polymer impregnation and pyrolysis, Ceramic-matrix composite, Crystallization temperature, Heat-resistance

1. 緒 言

セラミックス前駆体ポリマー (pre-ceramic polymer, PCP) は、焼成することでセラミックスに転換する有機ポリマーである。比較的低温で高純度のセラミックスを得られ、セラミックスの通常の製法では難しい繊維や薄膜を形成できるなどの特長がある^{1,2)}。長繊維強化セラミックスへの応用も、この特長を利用している³⁾。長繊維強化セラミックスは、機械的に信頼性の高い高温材料として期待されているが^{3,4)}、強化材であるセラミックス繊維が通常のセラミックス焼結温度に耐えられない、適切なニアネットシェイプ製造法が開発されていないなどの課題を抱えている。PCPの低温セラミックス化は、繊維の耐熱限界の問題を、PCPを繰り返し含浸焼成法 (polymer pyrolysis impregnation 法, PIP 法)^{5,6)}は、賦形性の問題を解決する。

PIP法は繊維プリフォームに、PCPを繰り返し含浸焼成することで、緻密なマトリックスを形成する方法である。PCPのセラミックスへの転換は、約50%の体積収縮を伴うため、繰り返し含浸でこれを補っている。PIP法は、(1)緻密化のために高温高压での焼結を必要としない、(2)緻密化のために強

化繊維の再配列を必要としないので賦形性に優れている。

PIP法がPCPに要求する特性は以下である。(a)緻密化効率が高いこと、(b)形成されたマトリックスが耐熱性と耐酸化性を有すること、(c)弾性率や熱膨張などの特性が強化材の特性に適合することである。まず、緻密化効率はPCPの粘度と濡れ性、硬化特性、そして焼成収率で決まる。低粘度で、熱硬化性を持ち、焼成収率が高いことが望まれる。固体状や高粘度のPCPは、溶媒で希釈するか高温に加熱しなければ含浸できない。熱可塑性のPCP—例えば、ポリカルボシランなどは、固化に先立ち熱分解ガスが発生するので、一度含浸されたPCPが試料の外に押し出され不都合である。(b)の耐熱性と耐酸化性を満たすためには、炭化ケイ素系や窒化ケイ素系のPCPが適する。(c)の機械的特性は、材料系に加え、結晶化度などに左右される。

PIP用PCPについては、Si-C系のポリカルボシラン²⁾、Si-N系のペルヒドロポリシラザン (perhydropolysilazane, PHS)^{7,8)}、Si-C-N系のオルガノポリシラザン^{1),9)~11)}、Si-C-O系¹²⁾、Si-B-C-N系¹³⁾、Si-Ti-N系⁹⁾など多数検討され、主にその熱分解特性や結晶化温度が報告されている。耐熱性の高い非酸化物マトリックスを形成でき、かつ、熱硬化性を持つポリシラザン類はPIPに適する。その結晶化温度について、BlanchardとSchwab⁸⁾はPHSの熱分解で得た窒化ケイ素において、過剰ケイ素の結晶化が1300 Kから、窒化ケイ素の結晶化が1540 Kから、過剰ケイ素の窒化が1750 Kから進むと報告している。またMatsuoら¹⁴⁾は、PHSをNH₃雰囲気中で焼成することで作製した非晶質窒化ケイ素繊維について、結晶化速度

[†] 現在: (株)先端材料, 416-0946 静岡県富士市五貫島 747-1
Present address: Advanced Materials International Company, 747-1, Gokan-jima, Fuji-shi, Shizuoka 416-0946

^{††} 現在: クラリアントジャパン(株)LSE事業部, 113-8662 東京都文京区本駒込 2-28-8
Present address: Clariant (Japan) K.K., 2-28-8, Honkomagome, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8662

を求めている。オルガノポリシラザンに関して、Friessら¹⁰⁾が、 $-(\text{MeSiH}_2\text{NH})_m(\text{Me}_2\text{SiNH})_n-$ を窒素中で熱分解して得た非晶質 Si-N-C において、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が 1623 K から、SiC が 1723 K から析出すると報告している。Laineら¹¹⁾は、N-methylsilazane の熱分解で得た非晶質 Si-N-C が 1623 K まで非晶質状態を保つと報告している。PCP の硬化特性、焼成収率及び結晶化温度は、PCP の組成や分子構造、及び評価条件に依存する。

本研究では、ピリジン錯体法^{15),16)}で合成されたポリシラザンを対象とした。これは活性な Si-H 基と N-H 基を持つため、架橋性とセラミックス化収率が高いことを特長に持つ。その代表として PHS^{15),16)}、Si-N-C 組成のメチルヒドロシラザン (methylhydrosilazane, MHS) 及び Si-N-B 組成のポリボロシラザン (polyborosilazane, PBS)^{17),18)}を選択した。この 3 種のポリシラザンの特性を評価し、セラミックス複合材への適用に必要な情報を提供することが、本研究の目的である。また著者らは、同材質の結晶質材料に比べて弾性率が低い非晶質マトリックスは、結晶化度の低いセラミックス繊維にも適合すると考えた。3 種のポリシラザンのうち最も高温まで非晶質状態を保った MHS について、360 ks の耐熱試験を行い、その使用上限温度を求めた。

2. 実験

2.1 ポリシラザンの合成、硬化、焼成

ペルヒドロポリシラザン (perhydrosilazane, PHS)、ポリボロシラザン (polyborosilazane, PBS)、及びメチルヒドロポリシラザン (methylhydrosilazane, MHS) を pyridine 錯体法^{15),16)}により合成した。pyridine に dichlorosilane を吹き込んで dichlorosilane-pyridine 錯体の懸濁液を調製し、これに NH_3 を 273 K で反応させて PHS を合成した。副生成物の NH_4Cl を濾分後、xylene を加えて反応を停止してから、エバポレーターで減圧蒸留し、透明で低粘性の PHS を分離した^{15),16)}。PHS の基本ユニットは $-(\text{SiH}_2\text{NH})-$ である。次に PBS を以下の手順で合成した^{17),18)}。まず pyridine に溶解した PHS に 363 K で NH_3 を反応させ、引き続いて trimethylborate を、そのホウ素量が PHS のケイ素量に対してモル比で 1:3 となるように添加し、393 K で反応させた。PHS と同様に減圧蒸留して PBS を分離した。得られた PBS は粘度が高く、更に室温でも架橋が素早く進行するため、このままでは含浸用前駆体として使用できない。そこで、PBS を PHS で希釈した低粘性液体を、以下のように調製した。まず PBS と PHS をそれぞれ xylene に再溶解し、この溶液を PBS と PHS の質量比が 1:10 となるように混合した。この混合溶液をエバポレーターで減圧蒸留し、PHS と PBS の混合液体を分離した。以後、このポリシラザン混合液体を PHS-B と表す。MHS は、PHS の合成手順における dichlorosilane の代わりに dichlorosilane と monomethyldichlorosilane の混合物 (質量比 1:1) を用いて合成された。MHS は、 $-(\text{SiH}_2\text{NH})-$ と $-(\text{SiMeHNH})-$ を基本ユニットとする random copolymer である。溶媒を除去した MHS は透明な低粘性液体であった。なお、ポリシラザンは大気中の水分と反応するため、合成工程及び評価の際、容器から取り出すときは相対湿度 10% 以下に調整した雰囲気を取り扱った。

ポリシラザンの硬化を以下の手順で行った。polytetrafluoroethylene 製のシャーレに入れた約 100 g の試料を、オートクレーブに納め、オートクレーブ内部を真空排気してから 0.05 MPa の窒素ガスで満たした。すべてのバルブを閉じてから、523 K まで昇温速度 16 K/s で加熱し、3.6 ks その温度を維持

した。この際、オートクレーブの内圧は、窒素ガスの熱膨張と分解ガスの発生により、0.08 MPa まで上昇した。オートクレーブから取り出された試料は、透明なガラス状固体であった。次にポリシラザン硬化体を以下の手順で焼成した。試料を黒鉛製のるつぼに入れ、黒鉛ヒーター型の電気炉に納め、大気圧窒素流通下で、所定の温度まで 0.167 K/s で加熱し、その温度を 1.8 ks 保持した。硬化及び焼成の前後に、試料の質量を測定した。

2.2 ポリシラザン及びその焼成体の評価

ポリシラザンに関して、定量分析、加熱による粘度変化、熱質量分析を行った。定量分析は、ケイ素、窒素、ホウ素、炭素そして酸素について行われた。加熱による粘度変化を、平行円盤型粘度計 (MR-300, Reology, Kyoto) を用いて、以下の方法で測定した。回転子とプローブ間の約 300 μm のギャップに試料を入れ、回転子を回しながら、窒素ガス流通下で昇温速度 33 K/s で加熱し、プローブに発生するトルクを測定した。このとき、発生トルクが計測範囲内に収まるように、回転子の回転速度を適宜変更した。また回転子プローブ間のギャップは、回転子及びプローブの軸部の熱膨張により変化するので、あらかじめギャップの変化量を測定しておき、粘度計算時に補正した。平行円盤型粘度計は、このような補正計算が容易であり、試料が硬化しても試料を取り外しやすいなどの利点を持つが、2 重円筒型やコーン型と異なり、ずり速度一定のプローブでないため、粘度のずり速度依存性を分離するのは難しい。ここでは、ずり速度依存性を無視しニュートン流体であると仮定して見掛け粘度を算出した。熱質量分析 (TG, thermogravimetry; type TAS 200, Rigaku, Tokyo) を、大気圧窒素ガス流通下で、液状のポリシラザンと硬化体の両方について行った。約 15~25 mg の試料をアルミナ製の試料ホルダーに入れ、1723 K まで 83 K/s で加熱し質量変化を計測した。

硬化体に関しては、前述の TG に加え、ピクノメーター法による真密度測定を行った。ポリシラザン硬化体と反応や溶解を起こさない *n*-decane を測定溶媒として選択した。硬化体をアルミナ乳鉢で粉砕し、303 K で測定を行った。

焼成体に関しては、元素分析、ピクノメーター法による真密度測定、そして粉末 X 線回折 (X-ray diffraction, XRD; type RINT 1400, Rigaku, Tokyo) を行った。真密度の測定は、硬化体についての測定と同条件で行われた。XRD では、銅の $\text{K}\alpha$ 線を使用した。

2.3 焼成体の耐熱性評価

3 種のポリシラザンの中で、最も高温まで非晶質状態を保った MHS に関して、窒素雰囲気中で加熱試験を行った。評価のフローチャートを図 1 に示す。MHS 硬化体を黒鉛製のるつぼに入れ、黒鉛ヒーター炉で 1273 K の大気圧窒素雰囲気中で 3.6 ks 熱分解した。これ以降の焼成は、すべて昇温速度 0.167 K/s、炉冷で行った。1273 K 焼成体を三つに分割し、それぞれ 1523, 1623, 1723 K にて、大気圧窒素雰囲気中で 3.6 ks 焼成した。以後、焼成体の焼成温度と時間を 1623 K-3.6 ks のように表記する。焼成時間延長の影響を評価するために、1523 K-3.6 ks, 1623 K-3.6 ks, 1723 K-3.6 ks 焼成体を、それぞれ同じ温度で大気圧窒素雰囲気にて 36 ks あるいは 360 ks 再加熱した。焼成体の耐熱性を評価するために、1623 K-3.6 ks 焼成体を 1523 K で、1723 K-3.6 ks 焼成体を 1523 K あるいは 1623 K で、36 ks あるいは 360 ks 大気圧窒素雰囲気中で、再加熱した。焼成体について、元素分析、加熱前後の質量、密度、XRD を行った。

Fig. 1. Flow chart of heat-resistant test of methylhydrosilazane.

3. 結果と考察

3.1 ポリシラザンの硬化及び焼成

得られたポリシラザンの分子量及び元素組成を表 1 に示す。分子量は高速液体クロマトグラフにより測定されたポリスチレン換算の数平均分子量である。ポリシラザンの元素組成を, Si_3N_4 , SiC , SiO_2 , SiC の化合物組成 (mass%) に直すと, PHS は 72: Si_3N_4 , 23: Si , 5: SiO_2 , PHS-B は, 91: Si_3N_4 , 6: Si , 3: SiO_2 , MHS は, 58: Si_3N_4 , 34: SiC , 3: SiO_2 , 5: C であった。

ポリシラザンを一定速度で加熱した際の粘度変化を図 2 に示す。PHS, PHS-B 及び MHS の粘度は, はじめ減少したが 400 ~ 500 K で下限に達した。更に温度を上げるとポリマー同士の架橋が進み, 粘度が急激に上昇した。粘度上昇後のポリシラザンは非ニュートン流体であるので, 粘度上昇後の粘度値は正確でなく, あくまで見掛け粘度である。

ポリシラザンとその硬化体の TG 分析結果を図 3 に示す。いずれのポリシラザンも, 400 ~ 700 K で熱分解による質量減少を見た。TG 分析にかけられた硬化体は, 元の形状をほぼ留めながら, いくつかの破片に割れていた。すなわち加熱中に再熔融しなかった。PHS は 1550 K で約 10 mass% の, PHS-B は 1650 K で約 20 mass% の質量増加を見た。この値は, PHS あるいは PHS-B に含まれる過剰ケイ素が, 窒化したと仮定して計算された質量増と, はほぼ一致していた。また過剰ケイ素を含まない MHS は, 質量増加を見せなかった。図 3 に示す硬化体の TG 曲線は, 硬化処理による質量減少を初期質量に含める形でプロットされており, 正味の焼成収率を表す曲線である。ポリマーと硬化体, それぞれの TG 曲線を比較すると, 硬化体を焼成した場合の方が, 正味の焼成収率が 10 ~ 20 mass% ほど

Fig. 2. Viscosity change of polysilazanes by heating in a nitrogen atmosphere.

Fig. 3. Thermogravimetry of neat and cured polysilazanes, PHS (a), PHS-B (b) and MHS (c).

向上している。ポリシラザンの焼成収率は, 低分子量の液状ケイ素系ポリマーである割にもともと高いが^{1), 7) ~ 11)}, 硬化することで更に向上した。大気圧窒素流通下で加熱した場合, 蒸発もしくは熱分解していた低分子量のポリシラザンが, オートクレーブという閉鎖系における硬化処理で固定されたことが, 焼

Table 1. Elemental Composition and Molecular Weight of Polysilazanes

Precursor	Molecular weight, Mn	Elemental composition (mass%)				
		Si	N	C	O	B
PHS ^{*1}	750	63.9	26.6	0.1	2.6	-
PHS-B ^{*2}	790	63.4	26.5	0.3	2.8	0.2
MHS ^{*3}	900	56.4	21.9	14.5	1.3	-

*1: perhydropolysilazane, *2: polyborosilazane added PHS, *3: methylhydrosilazane

成収率の向上の理由である。

PHS-Bの焼成収率は70 mass%で、PHSより10 mass%高かった。PHS-Bに9 mass%添加されたPBSの焼成収率は、約80 mass%であり、単純な加算でPHS-Bの焼成収率向上を説明することはできない。PBSは原料のtrimethylborateに由来する活性な $-O-CH_3$ 基を持っている。 $-O-CH_3$ 基が以下のように架橋反応を進め、PHS中の低分子量成分が減少し、焼成収率が向上したと考えられる。

図4に、大気圧窒素中で最高温度保持時間1.8 ksにて焼成した、ポリシラザンの密度と焼成温度の関係を示す。硬化体の密度は1.1~1.2 Mg/m³で、約1000 Kまで焼成温度を上げるにつれ焼成体の密度は単調に上昇し、約2.4 Mg/m³に達した。ここで密度上昇はいったん止まり、更に温度を上げると再上昇した。PHS及びPHS-Bの密度の再上昇温度は、それぞれ約1400 K、1600 Kであった。更に温度を上げると、PHS及びPHS-Bの密度は、結晶質窒化ケイ素の密度とほぼ等しい3.1 Mg/m³に達した。MHSの密度は約1700 Kからゆるやかな再上昇を見せたが、1873 Kでもその密度は2.5 Mg/m³に留まった。

密度上昇を開始した温度—PHSで1473 K、PHS-Bで1673 Kで、MHSで1723 K—で焼成した試料は、XRDで回折ピークを見せた。MHSは1723 K焼成で、弱い回折ピークを見せた。いずれの回折ピークも α -Si₃N₄に一致した。密度が2.4 Mg/m³に停留していた温度—1273 K—では、どのポリシラザン焼成体も回折ピークを見せなかった。XRDの典型例として1623 Kで焼成した3種のポリシラザンの回折パターンを図5に示す。この温度でPHSは密度上昇を終え、PHS-Bは密度上昇を開始し、MHSは密度2.4 Mg/m³を保っている。MHSの1723 K焼成体など、XRDで α -Si₃N₄の結晶ピークが認められた焼成体をSEMで観察すると、図6のように、3~10 μ mの球状粒子と、それを内包する形の気孔が認められた。この粒子はXRDとの対応から α -Si₃N₄であると判断された。

以上のようにPHS及びPHS-Bの密度上昇は、 α -Si₃N₄ピークの出現と同時に起きているので、非晶質Si-Nの結晶化によるものと判断される。更にPHS及びPHS-Bの密度上昇温度—それぞれ1473, 1673 K—は、TGで観察された質量増大温度とほぼ一致しているので、過剰ケイ素の窒化と、結晶化がほぼ同時に起きたと判断される。Blanchard⁸⁾らは、PHSに関する解析で、ケイ素の窒化(1750 K)に先立ち、窒化ケイ素の結晶化(1540 K)が起きたと報告している。また、この報告で窒化による質量増は観察されていない。著者らの予備的な実験で、ケイ素/窒素比、分子量、SiH₂/SiH基比などを変えると、PHSの窒化及び結晶化温度が変化することが確認されている。ケイ素/窒素比はもちろん、ポリシラザンの分子構造も、非晶質Si-Nの微構造に影響を与えるので、本実験とBlanchardらの報告の違いは、これが原因である。

MHSの密度上昇も、XRDピーク出現との対応から、非晶質Si-N-Cから α -Si₃N₄が結晶析出した結果だと判断された。MHSは過剰ケイ素を持たないため、ケイ素の窒化による質量増を生じない点で、PHS及びPHS-Bと異なる。MHSについ

Fig. 4. Density of pyrolyzed polysilazanes by varying pyrolyzing temperature.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of polysilazanes pyrolyzed at 1523 K in atmospheric nitrogen.

Fig. 6. Scanning electron microscopic image of MHS pyrolyzed at 1723 K for 3.6 ks

ての結果は、焼成時間が3.6 ks とほぼ等しい Li ら¹⁹⁾の気相合成非晶質 Si-N-C についての結果と、結晶化開始温度において一致していた。しかし気相合成 Si-N-C は、XRDにおいて α -Si₃N₄と同時に β -SiCを析出したが、MHSは α -Si₃N₄のみ析出し、 β -SiCを析出しなかった。MHS焼成体はSi₃N₄とSiCの混合組成にほぼ等しいが、Liらの気相合成Si-N-Cは、炭素過剰組成である。化学組成の違いが、析出する結晶相に相違を

生じさせたと考えられる。また、Friessら¹⁰⁾は、オルガノポリシラザン— $(\text{MeSiHNH})_m(\text{Me}_2\text{SiNH})_n$ —について、1623 Kで $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が析出したと報告しているが、これは焼成時間が180 ksと長い。MHSを長時間焼成した結果については次章で述べる。

次に、それぞれのポリシラザンの結晶化温度の差について説明する。PHS-BはPHSよりも結晶化温度が約200 Kと高かった。PHS-BはPHSに9 mass%のPBSを添加した polysilazane である。PBSの結晶化温度はPHSよりも高いが^{17),18)}、もしも、PHS-BがPHSとPBSの単純な混合体であれば、その結晶化温度は結晶化温度の低いPHSと等しいはずである。共著者は別報^{17),18)}で、PBSの結晶化温度について、PBSのホウ素原子もしくはB-N結合が、非晶質窒化ケイ素中のケイ素と窒素の再配列を妨げるため、PBSの結晶化温度がPHSより高くなると考察している。PHS-Bにおける結晶化温度の向上も、同様のメカニズムによって起きていると考えられる。すなわちPBSとPHSが相溶し、更にPBSのB-O-CH₃基とPHSのN-H基が架橋反応によってB-N結合を形成したことが、PHS-Bの結晶化温度を向上させたと考えられる。MHSはPHS-Bよりも更に結晶化温度が高かったが、これは炭素がケイ素と窒素の再配列を妨げているためと考えられる。

PIP法等で、これらのポリシラザンを複合材マトリックスに適用する場合、非晶質マトリックスとして使用するか、結晶質マトリックスとして使用するかで、適不適の判断が変わる。結晶質マトリックスは熱力学的に安定であるので、耐熱性を重視する場合に好ましい。しかし、弾性率が低い非晶質のセラミックス繊維を強化繊維に用いると、マトリックスの弾性率が繊維のそれを上まわってしまい、強度及び破壊抵抗の向上を期待できない。非晶質マトリックスは熱力学的に準安定相であるので耐熱性に課題を持つが、非晶質セラミックス繊維と弾性率をほぼ等しくすることができ、機械的特性を期待できる。非晶質マトリックスの耐熱性上限は、焼成温度-密度曲線及びXRDの結果から、MHSで1700 K程度、PHS-Bで1400 K程度、PHSで1200 K程度であると予想された。

3.2 MHSの耐熱性

3種のポリシラザンの中で、最も高温の1700 Kまで非晶質状態を維持したMHSについて、非晶質での使用を想定し、大気圧窒素下で長時間加熱試験を行った。MHSは1723 K焼成で $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の析出を開始するが、低密度を維持している。1723 Kでも使用できる可能性があるかと判断し、評価温度を1523, 1623, 1723 Kの3水準に定めた。

MHSの焼成時間を合計364 ksまで延長した場合の、焼成体の質量及び密度を図7に、XRDを図8に示す。図7の右縦軸は、ポリマーの初期質量を100%とした質量比である。1523あるいは1623 Kの加熱を合計364 ksまで続けても、質量変化はほとんどなかったが、密度はゆるやかに上昇し、XRDで $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ のピークが現れた。1723 K-3.6 ks焼成で弱い $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ピークが認められ、364 ksまで加熱を続けると、質量及び密度が増加し、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ピーク強度が増した。3.6 ksあるいは364 ks焼成したMHSの、焼成温度と元素組成の関係を図9に示す。このグラフでは、焼成体に含まれる各元素の組成に、その温度での正味の焼成収率を乗じることで、各元素の残存量を表示している。“unknown”はケイ素、窒素、炭素、酸素以外の未同定成分で、水素含有量と測定誤差の和である。焼成による各元素の減少量は、ポリマー中の含有量を規準の100%とすると、1523 K-3.6 ksで、Si-41%、N-46%、C-55%、O-66%であった。すなわち酸素及び炭素が他の元素よりも多く失われて

Fig. 7. Density and mass change of MHS's char pyrolyzed at 1523, 1623 or 1723 K for 364 ks.

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of MHS's char pyrolyzed at 1523, 1623 or 1723 K.

いた。1623 K-3.6 ks焼成体の元素組成は1523 K-3.6 ks焼成体のそれとほぼ同じであったが、1723 K-3.6 ks焼成体は1523 K-3.6 ks焼成体に比べ、窒素が増加し、他の元素の減少が見られた。1523, 1623, 1723 Kいずれの温度においても、焼成時間を364 ksまで延長すると、3.6 ks焼成に比べ窒素量が増加した。

以上のように364 ks焼成した場合の、結晶化開始温度は、先のFriessらのオルガノポリシラザンについての結果¹⁰⁾と良く一致していた。焼成時間延長による密度、質量及び窒素量の増加は、非晶質Si-N-Cの窒化反応と $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の生成(結晶化)がほぼ同時に進行した結果である。いずれにせよ焼成温度で加熱を続けると、密度の上昇—すなわち体積収縮—が起きるので、非晶質Si-N-Cを焼成温度で使用することはできない。

次に、焼成温度より100 Kもしくは200 K低温で加熱試験した結果を説明する。図10は1623 K-3.6 ks焼成したMHSを、窒素中1523 K-360 ks加熱した場合と、1723 K-3.6 ks焼成したMHSを1623 Kあるいは1523 Kで360 ks加熱した場合の、密度及び質量変化である。1623 K焼成/1523 K試験のみ720

Fig. 9. Elemental composition of MHS and MHS's char fired at 1523, 1623 or 1723 K.

ks まで試験時間を延長した。焼成温度より100 K 低い温度で加熱試験した場合—1623 K 焼成/1523 K 試験及び1723 K 焼成/1623 K 試験—加熱時間が360 ks を超えると、わずかな密度増加が認められた。焼成温度より200 K 低い温度で耐熱試験した場合—1723 K 焼成/1523 K 試験—、密度及び質量は試験時間内で変化しなかった。

以上から MHS 由来の非晶質 Si-N-C に、1523 K 窒素中で 360 ks オーダーの安定性を求めると、使用温度より200 K 高い1723 K で焼成すれば良いと判断される。あるいは1623 K で焼成しても、使用中の劣化は小さいので、実用に耐える可能性がある。いずれにせよ、MHS 由来の非晶質 Si-N-C の使用上限温度は1623 K 程度であると判断される。

MHS と比較するため、1623 K あるいは1523 K で3.6 ks 焼成した PHS-B についても1523 K で720 ks 間の加熱試験を

行った。1523 K 焼成した場合はもちろん、試験温度より100 K 高い1623 K で焼成した場合も、結晶化と窒化が進み4~10 mass%の質量増加と、2.9 Mg/m³ への密度上昇を見せた。すなわち、PHS-B を1523 K で非晶質マトリックスとして使用することは不可能であった。

4. 結 論

ピリジン錯体法で合成した3種のポリシラザン—perhydro-polysilazane (PHS), polyborosilazane 添加 perhydro-polysilazane (PHS-B), methylhydro-polysilazane (MHS)—について、これらをセラミックス複合材のマトリックス原料として使用する場合に重要な特性—硬化特性、熱分解特性、結晶化温度、焼成による密度変化、耐熱性—を評価した。いずれのポリシラザンも熱硬化性を持ち、400~500 K で硬化した。熱重量分析による焼成収率（窒素雰囲気、1400 K での値）は、液状の試料をそのまま測定した場合、PHS, PHS-B で約80 mass%, MHS で60 mass%であった。蒸発や分解しやすい低分子量成分が固定された硬化体は、ポリシラザンをそのまま焼成した場合より10~20 mass%高い正味の焼成収率を見せた。過剰ケイ素組成の PHS, PHS-B は、それぞれ1500, 1600 K で窒化による質量増（10~20 mass%）を開始したが、過剰ケイ素を持たない MHS は、1723 K まで質量増を見せなかった。焼成体の結晶相は、いずれのポリシラザンも1400 K 以下で非晶質であったが、PHS で1473 K, PHS-B で1673 K, MHS で1723 K から α -Si₃N₄ が生成した。焼成体の密度は、いずれのポリシラザンも1000 K で2.4 Mg/m³ であったが、 α -Si₃N₄ 結晶の発生とほぼ同じ温度で密度増加を開始した。

低弾性の非晶質セラミックス繊維を強化材に使用することを想定し、非晶質マトリックスの使用上限温度を調べた。3種のポリシラザンの中で、最も高温まで非晶質状態を維持した MHS 焼成体を、1523, 1623, 1723 K-364 ks の加熱試験に付した。1623 K-3.6 ks 焼成で非晶質であった焼成体も、同温度で364 ks 加熱を続けると密度上昇を見せ、すなわち焼成温度と同温度で使用できないことが確認された。1723 K-3.6 ks 焼成体を、焼成温度より200 K 低い1523 K で耐熱試験した場合、360 ks 経過後も密度変化は生じなかった。また100 K 低い1623 K でも密度増加は小さかった。すなわち、360 ks 程度

Fig. 10. Density and mass change of MHS's char by heating at the temperatures 100 or 200 K lower than the pyrolysis temperatures.

の使用を想定した場合, MHS 由来の非晶質 Si-N-C の使用上限温度は, 1623 K であると判断された。

謝 辞 本研究は通商産業省の補助を受けて財団法人石油産業活性化センターが実施した自動車用セラミックガスタービン開発事業の一環として実施された成果の一部である。

文 献

- 1) Seyferth, D. and Wiseman, G. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C132-33 (1984).
- 2) Yajima, S., Hayashi, J., Omori M. and Okamura, K., *Nature*, **261**, 683-85 (1987).
- 3) Walker, B. E., Rice, R. W., Becher, P. F., Bender B. A. and Coblenz, W. S., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 916-23 (1983).
- 4) Prewo, K. M., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 395-400 (1989).
- 5) Marshall, D. B. and Ritter, J. E., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 309-17 (1987).
- 6) Fitzer, E. and Gadow, R., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 326-35 (1986).
- 7) Schwab, S. T., Graef, R. C., Blanchard, C. R., Pan, Y.-M., Davidson, D. L., Maciel, G. E., Hawkins, B. L., Dec, S. F., Davis M. F. and Lewis, R., *Polymer Preprints*, **34**, 296-97 (1993).
- 8) Blanchard, C. R. and Schwab, S. T., *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1729-39 (1994).
- 9) Ziegler, G., Hapke J. and Lücke, J., "Ceramic Transactions," Vol. 58, Ed. by Evans, A. G. and Naslain, R., Am. Ceram. Soc. (1995) pp. 193-98 (ISBN 0-944904-99-8).
- 10) Friess, M., Bill, J., Aldinger, F., Szabó, D. V. and Riedel, R., *Key Eng. Mater.*, **89-91**, 95-100 (1994).
- 11) Laine, R. M., Rahn, J. A., Waldner, K., Bobonneau, F., Blowhowiak, K. Y., Kenish, R. A. and Exarhos, G. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 137-45 (1995).
- 12) Leung, R. Y. and Glazier, M., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **16**, 209-16 (1995).
- 13) Baldus, H. P., Passing, G., Sporn D. and Thierauf, A., "Ceramic Transactions," Vol. 58, Ed. by Evans, A. G. and Naslain, R., Am. Ceram. Soc. (1995) pp. 75-84 (ISBN 0-944904-99-8).
- 14) Matsuo, H., Funayama, O., Kato, T., Kaya, H. and Isoda, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 409-13 (1994).
- 15) Funayama, O., Arai, M., Tashiro, Y., Aoki, H., Suzuki, T., Tamura, K., Kaya, H., Nishii H. and Isoda, T., *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikkusu Ronbunshi)*, **98**, 104-07 (1990).
- 16) Isoda, T., Kaya, H., Nishii, H., Funayama, O., Suzuki T. and Tashiro, Y., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2**, 151-60 (1992).
- 17) Funayama, O., Kato, T., Tashiro Y. and Isoda, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 717-23 (1993).
- 18) Funayama, O., Nakahara, H., Tezuka, A., Ishi T. and Isoda, T., *J. Mater. Sci.*, **29**, 2268-44 (1994).
- 19) Li, Y.-L., Liang, Y. and Hu, Z.-Q., *Nanostruct. Mater.*, **4**[7], 857-64 (1994).