ノ ー ト

Si(OCH₃)₄ とフェノール樹脂から SiC-C 混合粉末の 合成とその焼結

田中英彦・金 哲鎬・広田和士

(無機材質研究所, 305 茨城県つくば市並木 1-1)

Synthesis of SiC-C Powder Mixture from Si(OCH₃)₄-Phenolic Resin and Sintering of SiC-C Powder

Hidehiko TANAKA, JIN Kaozhe and Kazushi HIROTA

(National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

Tetramethoxysilane and phenol-formaldehyde condensate, both in liquid state, were polymerized with water. The polymer was carbonized and heated at 1750°-1850°C. Thus, a mixture of fine β-SiC and C powders was obtained. Hot pressing of this powder using B as a sintering aid yielded a SiC-C composite. The composite had a higher fracture toughness than sintered monolithic SiC. The crack bridging mechanism by the C particles increased the fracture toughness of the SiC-C composite.

[Received January 6, 1990; Accepted March 12, 1990]

Key-words : SiC, C, Powder synthesis, SiC-C composite

1. 緒 言

焼結用 SiC 微粉末の合成法には固相法や気相法など種々あるが^{1)~3)}, 工業的にはシリカ (SiO₂) 粉末を炭素 (C) 粉末で還元する方法が用いられている。反応は固相-気相の不均一反応であり, 反応速度は SiO と CO 分圧に依存する。また, 均一な反応によって微細な粉末を合成するためには, 原料粉末は微粉で表面積が大きく, SiO₂ と C は均一に混合されているのが好ましいと考えられる¹⁾。

著者は SiO₂ と C の原料に液状の有機化合物を用い両者を均一に混合して有機前駆体をつくり, SiC 粉末の合成を行った⁴⁾。その結果, 焼結性のよい SiC 粉末を得た。この方法の特徴は合成した SiC 粉末中に未反応の SiO₂ や C が残留しないことであり, 未反応の炭素やシリカを酸化反応や酸洗いによって取り除く後処理を施さずに粉末を焼結に用いることができる。

また, 上記の方法で C 成分を過剰に含有した有機前駆体を原料とすれば C が残留した SiC 粉末も合成できる。そこで今回は, SiO₂ と C に液状のテトラメトキシシランとフェノール樹脂を原料に用いて SiC と C 混合 (SiC-C) 粉末を合成した。その粉末を焼結し, C 粒子が分散した複合体を作製した。以下に, 合成した粉末の形状と焼結した複合材料の破壊靱性値について報告する。

2. 実験方法

テトラメトキシシラン (Si(OCH₃)₄, トリケミカル研究所) とフェノール樹脂 (レゾールタイプのフェノールフォルムアルデヒド縮合体, 大日本インキ化学工業) をエチルアルコールを溶媒として混合し, 水を加えながら徐々にゲル化させた。これを乾燥させて樹脂状の重合体を得た。重合物を Ar 中 1000°C で加熱して炭化した。その後, Ar 気流中 1600° から 1850°C で処理し, SiC-C 粉末を合成した。炭素の含有量は炭素分析装置 (TC-136, Leco 社) によって測定した。

SiC-C 粉末に適当量の B (0.2~2.0 wt%) を添加し 2100°~2200°C, 20 MPa でホットプレスした。焼結した C 粒子分散 SiC (SiC-C) 複合体について, ビッカース圧痕 (IF) 法^{5), 6)} とプレクラック亀裂による SENB (SEPB) 法^{6), 7)} によって破壊靱性値を測定した。

3. 結果と考察

3.1 SiC-C 混合粉末の合成

テトラメトキシシランとフェノール樹脂は均一に混合し, 重合固化した。重合後は褐色透明の樹脂となった。二つの液状原料の固化は主としてテトラメトキシシランの加水分解による重合反応及びフェノール樹脂の縮重合である。反応中に両者は分離析出しないことから, SiO₂ 成分と C 成分は液相を通じて微細かつ均質に混合

Fig. 1. Yield of SiC powder from carbonized polymer. The carbonized polymer where $C/SiO_2 > 2$ produces SiC and C powder mixture. Shaded area shows C yield.

されたと考えられる。

重合後の樹脂を 1000°C で炭化したものは均質で黒色光沢のあるガラスカーボン状であった。炭化した樹脂を更に高温で処理すると SiC あるいは SiC と C の混合粉末が得られた。SiO₂ と C の反応は 1600°C から始まり、 1700°C 以上で完結した。合成粉末中の酸素含有量は合

成条件にあまり依存せず、およそ 0.7 wt% であった。

図 1 に 1750°C で合成した粉末の合成率と C 含有量を合成前（炭化した樹脂）の C/SiO_2 の関数として表した。 C/SiO_2 のモル比が約 2 以下で単味の SiC 粉末が生成した。合成率は C/SiO_2 に比例して増加した。この反応は過剰の SiO₂ が SiO として揮散すると仮定した反応⁴⁾、

に従うと考えられ、図 1 の合成率は α からの予想値にほぼ一致する。 C/SiO_2 が 2 以上のときは合成粉末に C が残留し、SiC-C 混合粉末が合成された。このときは SiC の合成率は上の式に一致しなくなり、31~32% であった。反応中に O が SiO₂ として一部揮散した可能性がある。

合成された SiC 粉末は立方晶の β タイプであった。粉末の粒径は合成温度と残留した C の量に依存した。図 2 に粉末の形状を示した。図 2 (a) と (b) は C が残留した粉末、(c) と (d) は SiC 単味の合成粉末で、合成温度は 1750° 又は 1850°C である。粒成長は高温で合成するとおこり、特に単味の SiC 粉末で著しかった。C が残留すると SiC 粉末の粒成長は抑えられた。粒子間の凝集はごく弱いもので後の焼結に特に問題にならなかった。したがって、C の混合量と合成温度を制御することによって直接焼結に用いる微粉末が合成できるこ

Fig. 2. Powder synthesized from carbonized polymer. (a) and (b) were synthesized at 1750° and 1850°C from the carbonized polymer with $C/SiO_2=1.6$. C content is 23 wt% in (a) and 22 wt% in (b). (c) and (d) were synthesized at 1750° and 1850°C from $C/SiO_2=3.2$. No residual C exists in (c) and (d).

Fig. 3. Microstructure of SiC-C composite.
(a) C=11 wt%, (b) C=21 wt%.

とがわかった。

3.2 SiC-C 複合体の焼結と破壊靱性値

前節に述べた方法でCの含有量が異なった SiC-C 混合粉末を 1750°C で合成し、B を添加してホットプレスした。粉末は理論密度近くまで密化した。焼結した複合体の組織を図3に、密度や機械的性質を表1に示す。複合体は SiC 母相に C 粒子が分散した組織を持った。SiC 母相は β 相であり、やや板状に伸びた粒子から構成された。C は SiC の粒界に存在し粒径は 0.9~1.4 μm で、その含有量に比例して粒径はわずかに増加する傾向があった。

SiC-C 複合体のヤング率と硬度はC含有量に比例し

Fig. 4. C pull-out behind the crack tip in SiC-C composite.

(a) Fracture surface, (b) and (c) cracks propagating from indentation site. C content is 21 wt%.

Table 1. Material and mechanical properties of SiC-C composite.

Sample No.	W_p	d^R %	Hv	E GPa	ν	r μm	K_{Ic} MN/m ^{1.5}
1	0.00	97.2	2519	414	0.16	-	2.75(2.03)
2	0.088	98.9	2394	355	0.15	1.09	2.98(2.26)
3	0.11	100	1942	342	0.15	1.05	3.55
4	0.13	100	1990	337	0.14	0.90	3.14
5	0.18	94.7	1199	220	0.13	0.84	3.67(2.71)
6	0.21	99.3	1410	288	0.13	1.29	4.11
7	0.23	100	1552	289	0.13	1.43	4.28

W_p : Content of C grains in the composite.

d^R : Relative density.

Hv: Vickers hardness.

E and ν : Young's modulus and poisson's ratio.

r : Mean grain size of C.

K_{Ic} : Fracture toughness which was measured by IF method.

The K_{Ic} in the parenthesis was measured by SEPB method.

で減少した。この二つの物性は混合割合に従って SiC と C の間の値になったと考えられる。破壊靱性値は主に IF 法によって測り、表 1 の試料 1, 2 と 5 については SEPB 法によっても測定した。破壊靱性値は C の含有量に比例して増加し、C を 23 wt% 含む試料では SiC 単味の焼結体の 1.6 倍になった。SEPB 法による破壊靱性値の測定結果は IF 法による測定値より小さかった。したがって、その値を議論することは難しいが、靱性値が C 含有量に従って増加する傾向は IF 法と SEPB 法ともに一致していた。SiC 焼結体は C 粒子の分散によって高靱化されているといえる。

図 4 に SiC-C 複合材料の破面とそれに伝播する亀裂の様相を示した。亀裂はピッカース硬度計で導入した。図 4 より亀裂は SiC 母相中を直線的に進み、C 粒子を切断してそれを引き抜きながら伝播していることがわかる。破面にも C の引き抜けた痕跡が観察される。

SiC 焼結体を分散粒子によって強化する例は多く報告されている。特に、高弾性率と高硬度を特徴とする TiB₂⁸⁾や TiC^{9),10)}を SiC 母相に分散した材料で靱性強化が認められた。これらの場合、分散粒子による亀裂伝播の偏向¹¹⁾が材料を強化すると解釈している。しかしながら、SiC-C 複合材の場合、図 4 で示したように C 分散粒子が亀裂を偏向させるに十分なほど強度を持たず、亀裂は SiC 母相中で偏向していないことから、この強化作用が材料を高靱性化しているとは考えにくい。繊維複合セラミックスの強化機構^{12),13)}から類推すると、C 粒子が亀裂先端の後方で引き抜け、その摩擦力が亀裂の開口の抵抗力として働いたと考えられる。この強化作用はウイスキー複合セラミックスでは亀裂面のブリッジング機構と言われている¹³⁾。C 粒子は亀裂のブリッジング作用によって SiC 母相を強化していると解釈できる。

4. 結 論

テトラメトキシシランとフェノール樹脂の混合物を固化し、炭化処理することによって、SiO₂とCがよく混合した SiC 前駆物質を作った。これを高温で処理し SiC と C の混合粉末を合成した。C の存在は SiC 合成粒子の粒成長を抑え、微粉の粉末が得られた。粉末は未反応の SiO₂を含まず、粉碎処理や精製処理を施すことなく B の添加とホットプレスによってち密化できた。得られた C 粒子分散 SiC 複合体の破壊靱性値は単味の SiC 焼結体に比べて大きかった。C 分散粒子の引き抜けによる摩擦力が材料を強化したと解釈した。

文 献

- 1) 宗宮重行, 猪股吉三, “炭化珪素セラミックス”, 内田老鶴圃 (1988) pp. 237-68, pp. 373-82.
- 2) 木島式倫, 小西幹郎, 窯協, 93, 511-16 (1985).
- 3) Y. Suyama, R. M. Marra, J. S. Haggerty and K. Bowen, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1356-59 (1985).
- 4) H. Tanaka and Y. Kurachi, *Ceramics International*, **14**, 109-15 (1988).
- 5) G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 533-38 (1981).
- 6) 日本ファインセラミックス協会, “ファインセラミックスの標準化に関する調査研究, 昭和 63 年 3 月”, pp. 96-201.
- 7) T. Nose and T. Fujii, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 328-33 (1988).
- 8) C. H. McMurtry, W. D. G. Boecker, S. G. Seshadri, J. S. Zanghi and J. E. Garnier, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 325-29 (1987).
- 9) G. C. Wei and P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 571-74 (1984).
- 10) 遠藤英宏, 植木政憲, 久保 紘, FC レポート, **6**, 301-02 (1988).
- 11) K. T. Faber and A. G. Evans, *Acta Metall.*, **31**, 565-76 (1983).
- 12) D. B. Marshall, B. N. Cox and A. G. Evans, *ibid.*, **33**, 2013-21 (1985).
- 13) P. F. Becher, C. H. Hsueh, P. Angelini and T. N. Tiegs, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1050-61 (1988).