ポリカルボシラン/アルミナ粉末/バインダー混合系から作製した SiC/Al₂O₃ 複合シートの曲げ強度

川村和郎

防衛大学校材料物性工学教室, 239 横須賀市走水 1-10-20

Bending Strength of SiC/Al₂O₃ Composite Sheet Obtained from Polycarbosilane/Alumina Powder/Binder Mixture

Kazuro KAWAMURA

Dept. of Materials Science and Engineering, The National Defense Academy, 1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka-shi 239

[Received April 17, 1991; Accepted July 18, 1991]

A SiC/Al₂O₃ composite sheet was prepared from a green sheet composed of polycarbosilane (PCS) and Al₂O₃ powder with the weight ratio of 2 : 1. The green sheet was fired in the temperature range of 1200° to 1400°C under N₂ gas atmosphere, and three point bending strength of the composite was examined. The strength in room temperature increased with firing temperature and showed the maximum value of 333 MPa at 1300°C. Dispersion of Al₂O₃ particles in the SiC matrix was effective to increase the strength of monolithic SiC sheet derived from PCS. When the composite was fired at 1400°C, however, the bending strength dropped rapidly in a similar manner as PCS-derived SiC fiber.

Key-words : Polycarbosilane, Silicon carbide, Silicon carbide/Alumina composite sheet

1. 緒 言

有機金属ポリマーをセラミックス前駆体（プレカーサーポリマー）として利用する研究が盛んに行われている。これは成形加工の自由度や焼結性や組織制御の上で粉末原料を使用する場合に比べて有利な点があると考えられることによる。これらの利点は製造工程の効率化を高める上でも重要であるために、この分野の研究はポリマーの設計まで含めて更に発展すると思われる。しかし、プレカーサーポリマーを準備し、これを直接熱変換してセラミックスを製造する方法には問題点もある。例えば、SiC 繊維製造における代表的プレカーサーポリマーはポリカルボシラン (PCS) であるが、これを加熱処理して SiC とする場合には次の問題がある。(1)無機化の際に大きな減量を伴って収縮が起こる。(2)強度が最大となる焼成温度はほぼ 1200°C であり、より高い焼成温度では強度劣化が著しい¹⁾。

PCS の重合度を高めたり、架橋構造体とすることは(1)の現象の改善に効果がある。(2)の現象は結晶化の進行と関連し問題を含むが、用法によってはこの欠点は改善される。例えば、PCS の部分変成樹脂と考えられるポリチタノカルボシランを熱変換して得られている Si-Ti-C-O 系繊維では 1300°C まで強度劣化は起こらないと言われ、

PCS からの SiC 繊維に比べて耐熱性が高温側に若干シフトする²⁾。また、PCS/ α -SiC 粉末混合物の 1000°C 焼成物については、PCS 含量 10 wt% で曲げ強度は最高で 57 MPa であったという報告がある³⁾。最近では SiC 前駆体としてポリシラスチレンを用い、これ（～20 wt% 混合）と β -SiC 粉末との混合物を 1500°～1750°C で焼成した複合体では、275 MPa の強度を示し強度劣化は見られなかったという報告がある⁴⁾。以上の結果は、有機ケイ素ポリマーを SiC 前駆体として利用する場合、同種又は異種のセラミックス粉末原料と混合焼成した方が高温強度に優れた材料が得られることを示唆しているように思われる。本研究の目的は、異種のセラミックス粉末との組み合わせ、すなわち、PCS/Al₂O₃ 粉末混合系から SiC をマトリックスとした複合体を準備し、組織と強度に関して知識を得ることであった。

2. 実 験

2.1 試 料

PCS はジメチルジクロロシランを出発原料として文献に従って合成した^{5),6)}。得られた PCS は発泡状で、キシレン中で膨潤（一部分溶解）する程度の重合物であった。Al₂O₃ 粉末は昭和電工製品（易焼結性アルミナ）を使用した。SiC/Al₂O₃ 複合体は次の方法で準備した。まず、PCS/Al₂O₃ 粉末/バインダーからなるスラリーを調整し（重量比で PCS/Al₂O₃=2/1 とした）、これをシート状に成形し、このシートを焼成して SiC/Al₂O₃ 複合シートとした。強度に関してのデータは曲げ試験から得た。

2.2 加熱処理と物性測定

試料片をアルミナセッターに挟み、管状炉を使用して窒素ガス雰囲気下 1200°～1400°C の範囲の温度で焼成した。測温は白金-白金ロジウム熱電対により行った。昇温速度は 200°C/h、最高温度での保持時間は 1 時間とした。

X 線回折測定は線源に Cu K α を使用して粉末法で、また走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察は金蒸着した破断面について行った。

密度は小片状試料に対して、ゲイリュサック比重びんを使用して *n*-ブタノール中、20°C で測定した。

曲げ試験は3点曲げ法で、スパン20 mm、クロスヘッドスピード0.5 mm/minで行った。試験片の大きさは幅6 mm、厚さ0.34~0.35 mmであった。

3. 結果と考察

焼成前の白色試料は1200~1400°Cの範囲の温度で焼成することによって黒灰色に変化した。図1に得られた焼成シートのX線回折結果を示す。○印で示した回折ピークは α - Al_2O_3 の、矢印で示したブロードで弱い回折線は低角側から β -SiCの(111), (220), (311)に相当する。SiCの回折線は Al_2O_3 の回折線に比べると強度が著しく弱くブロードである。この回折パターンはPCS変換SiCが構造的に無定形の度合いが高く、結晶子も小さいことを示している。

破断面のSEM写真を図2に示す。これらの写真に見られる組織はこの範囲の焼成温度で同じようであり、焼成温度が組織に与える影響は明瞭でない。組織上の特徴は、PCS変換SiCがマトリックスとなって様な組織を形成し、 Al_2O_3 粒子を包んでいるように観察されることである。これに対してマトリックス中の Al_2O_3 は粒子状態のままであり、焼結が進行しているように見えない。

Fig. 1. X-ray diffraction profiles of SiC/ Al_2O_3 composite sheets obtained by firing of polycarbosilane (PCS)/alumina powder/binder mixture. a: Firing temperature 1200°C, b: Firing temperature 1300°C, c: Firing temperature 1400°C.

一方、焼成温度に対する密度の変化は明瞭であった。密度は焼成温度1200°, 1300°, 1400°Cでそれぞれ2.49 g/cm³, 2.62 g/cm³, 2.72 g/cm³と直線的に増加した。この密度の増加はSiC成分の結晶化の進行に起因すると考えられる。

図3は3点曲げ強度(3試料の平均値)を示す。曲げ強度は焼成温度1300°Cで最高で333 MPaで、この焼成温度より高くても低くても減少している。特により高温処理で曲げ強度の減少が大きい。焼成温度1400°C処理での強度劣化はPCS変換SiC繊維の引っ張り強度でも認められている現象である¹⁾。すなわち、作製したSiC/ Al_2O_3 複合体の曲げ強度は、マトリックスであるSiCの構造特性に依存している。SiC繊維の強度挙動と比較しての若干の変化は、曲げ強度が焼成温度1300°Cで最高となったことである。この高温側への耐熱性移行現象は、ポリチタノカルボシランからのSi-Ti-C-O系繊維の場合に似ている。

有機金属化合物であるPCSの無機化に伴う減量は大きい。本試料の場合、無機化によって約25%の減量が起こった。残分がすべてSiCとすると、PCS/ Al_2O_3 =2/1混合比は、無機化後のSiC/ Al_2O_3 モル比では、SiC/ Al_2O_3 ≒3.8/1に相当する。PCSに対して Al_2O_3 の混合割合をより多くとった場合、例えばPCS/ Al_2O_3 =1/1混合比では

Fig. 3. Changes of bending strength with firing temperature for SiC/ Al_2O_3 composite sheet obtained from PCS/alumina powder/binder mixture.

Fig. 2. SEM photographs of fracture surface of SiC/ Al_2O_3 composite sheets obtained by firing of PCS/alumina powder/binder mixture. a: Firing temperature 1200°C, b: Firing temperature 1300°C, c: Firing temperature 1400°C.

焼成温度1400°C以下では測定可能な程度の強度のある焼成物は得られなかった。これは図2のSEM写真からも推察されるが、Al₂O₃ 粒子の混在量が多いとSiCマトリックス組織の連続性が失われるためであると考えられる。

著者らは先に同じ方法でPCSを原料としてSiCシートを作製することを試みた。この場合、曲げ強度は焼成温度1260°Cで最高で281±6 MPaであった⁷⁾。両者の値を比べると、ポリカルボシランに適当量のAl₂O₃ 粉末を混合することは、強度増加に効果があるという結果を示している。図2のSEM写真を見ると、先に述べたようにAl₂O₃ 成分は粒子状態のままであり、焼結が進行しているように見えないので、強度増加をAl₂O₃ の焼結の進行に求めるには無理がある。しかし、SiCマトリックスとAl₂O₃ 粒子との接着性は良好であるように観察されるので、強度増加はこの接着効果によると推察される。その意味でPCS/SiC粉末混合系では焼成によって同種の化合物を形成するので、両成分の界面における組織の一体化は起こりやすく、大きな複合効果が期待できる。本混合系の場合、より高温、例えば1600°Cで焼成すればAl₂O₃ 粒子の焼結は進行すると思われるが、同時にマトリックスのSiCの結晶化も進行し、強度低下の原因となる。したがって、本研究のようにマトリックスのPCS変換SiCが強度を支配するような用法では、より高温のAl₂O₃ 粒子の焼結が進行す

る温度で焼成しても強度増加は期待できないように思われる。

結論として、PCSとセラミックス粉末との組み合わせで複合化を考える場合、緒言で述べた研究例のようにPCSをバインダーとして少量混合するような用法が好ましい。また、組織の一体化という観点からは同種の化合物を与える組み合わせがよい。しかし、異種のセラミックスとの複合化においても、用法によって強度増加が期待できることを本実験結果は示している。

謝 辞 三菱マテリアル(株)の古賀譲二氏、岩田富雄氏、山中清二氏には研究遂行の上でご援助を頂いた。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi and M. Iimura, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2569-76 (1978).
- 2) T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2589-94 (1988).
- 3) S. Yajima, T. Shishido and K. Okamura, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 1060-1063 (1900).
- 4) 新原皓一, 奥村正利, 竹本竜二, 山本 孝, 有馬 純, 菅沼 要, 西川唯一, 昭和62年度窯業協会年会予稿集 (1987) p. 249.
- 5) 岡村清人, “炭化ケイ素材料”, シーエムシー (1985) p. 22.
- 6) 川村和郎, 藤本司郎, 岩田富雄, 山中清二, 丸山軍二郎, 尾野幹也, 炭素, 1990[No. 143], 115-20.
- 7) 川村和郎他, 炭素, 投稿中.