ポリカルボシランを前駆体とする SiC 系繊維の熱分解機構

下尾 聰夫* 杉本 雅樹** 岡村 清人*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 7 (1990), pp. 802-808

Mechanism of Pyrolysis of Amorphous Silicon Carbide Fibre Obtained from Polycarbosilane as Precursor

Toshio Shimoo*, Masaki Sugimoto** and Kiyohito Okamura*

The mechanism of pyrolysis of silicon carbide fibre (Nicalon) has been investigated at temperatures from 1673 to 1973 K under an argon atmosphere. The rate of pyrolysis was measured by means of thermogravimetry, and the formation of the pyrolysis product was examined by chemical analysis and TEM observation.

The rate of pyrolysis depends on temperature. The mass loss measured was attributable to both SiO and CO gas evolved by the pyrolysis. During pyrolysis, the three-dimensional growth of the crystallite of SiC was observed in the fibre. As a result, the amorphous fibre was crystallized in β -SiC.

The rate of pyrolysis was described by the Avrami-Erofeev equation. The order of this equation was $m=1.3$. The Arrhenius plots of the rate constants gave the apparent activation energy of 484 kJ/mol. These results showed that the rate was controlled by the crystal growth of SiC involving the diffusion of carbon in the fibre.

(Received January 27, 1990)

Keywords: silicon carbide fibre, pyrolysis, crystal growth, reaction mechanism, Avrami-Erofeev equation

I. 緒 言

最近, SiC 系繊維はセラミックス複合材料の強化材として注目されている⁽¹⁾⁽²⁾。しかし 1573 K 以上の高温になると, 繊維の引張強度が急激に低下することが指摘されている⁽³⁾⁽⁴⁾。この原因としては高温熱分解反応により繊維の結晶構造および形態が変化することが挙げられている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。繊維の高温特性を改善するためには, 熱分解の反応機構等についての知見が不可欠である。しかし, この分解反応そのものを対象とした研究はほとんどなされていないのが現状である。

SiC 系繊維はポリカルボシランの溶融紡糸により得られたプレカーサー繊維を酸素雰囲気中で約 423 K において不融化处理を行い, その後 1273~1573 K で焼成して製造される⁽⁷⁾。したがって必然的に繊維には酸素が含有されている。そのうえ炭素も SiC の化学量論的組成よりも過剰に存在している⁽⁷⁾。また構造解析の結果によると, 繊維の構造は非晶質である⁽⁷⁾。このような状態の SiC 系繊維を高温に保持すると, 安定な状態すなわち結晶質の SiC に変化しようとする。熱天秤測定によって分解の際に質量減少を生じることが確認され, 繊維中の過剰の C と O より

CO が生成するためと考えられている⁽⁶⁾。

本研究では Ar 雰囲気, 1673~1973 K の温度域で SiC 系繊維の熱分解による質量減少量を熱天秤によって測定した。その結果に対して速度論的検討を加えるとともに, 化学分析および透過型電子顕微鏡観察による検討をも併せて SiC 系繊維の熱分解機構の解明を試みた。

II. 実験方法

供試材の SiC 系繊維として日本カーボン社製の炭化珪素繊維(商品名: ニカロン200)を用いた。繊維は 1573 K の高温で焼成されたものであり, モル組成は $\text{SiC}_{1.20}\text{O}_{0.41}$ で表される。また平均繊維径および繊維の密度はそれぞれ $15 \times 10^{-6} \text{ m}$ および 2.55 kg/m^3 である。

黒鉛のつぼ(内径 26 mm, 深さ 50 mm)に装入した 1 g の繊維を Ar 雰囲気下でカンタル炉によって 1073 K に 1 h 加熱保持して, 付着物および吸着物を除去した。この予備処理の際に熱天秤測定を行ったが, 質量変化は認められなかった。つぎに床下秤量型の自動天秤(秤量: 100 g, 感量: 0.1 mg)とタンマン炉とを組合せた装置によって, Ar 雰囲気下, 1673~1973 K の温度域で炭化珪素繊維の熱分解速度を測定した。予備処理した試料 1 g を黒鉛のつ

* 大阪府立大学工学部金属工学科(Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

** 大阪府立大学大学院生(Graduate Student, University of Osaka Prefecture, Sakai)

ぼに入れて、所定の温度に調整した炉均熱部に吊して、分解にともなう質量減少を連続測定した。Ar は炉底より $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ の流量で導入した。なお空るつぼを用いて同一操作を行ったところ、ブランク値として僅かに質量減少が生じた。そこで毎回の測定に先立ってブランク値を測定して、補正を行った。測定終了後、試料を炉上部の低温部に引き上げ Ar 雰囲気中で冷却した。

また 1873 K で種々の段階で熱分解を中断した試料を作成した。繊維中 Si, C および O の化学分析を行って、反応の化学量論より分解生成物の推定を行った。また走査型電子顕微鏡によって繊維表面の熱分解に基づく形態変化の観察を行った。さらに繊維を粉末にして透過型電子顕微鏡 (JEM-2000FX) 観察によって SiC 結晶粒の成長の状況を調べた。

III. 実験結果

1. 繊維の熱分解反応

本実験に供した炭化珪素繊維は非晶質であり、また前述のように SiC の化学量論的組成より過剰の炭素を含有し、さらにポリカルボンランの不融化処理に由来する酸素をも含んでいる。この炭化珪素繊維を高温に保持すると、ガス

を発生して質量減少が生じることが報告されている。このガスの種類としては CO のみを取り上げられ、SiO の発生については考慮されていない場合が多い。

ところで、測定終了後の黒鉛るつぼ内壁に白緑色の付着物が観察された。その SEM 写真を Fig. 1 に示す。粒状に成長した多数の突起物が存在していて、高温では粗大化している。X 線回折によって、付着物は SiC と同定された。これは繊維の熱分解によって SiO が生成し、その一部が黒鉛と反応して SiC と成ったものである。

また測定終了後のるつぼの質量は僅かに増加していた。これは式 (1) の反応が生起するためである。なお、この質量増加は熱天秤で測定した質量減少量の 2~3 % に過ぎなかったため、以下の検討ではその値を無視した。さらに後述する分析結果に基づく検討からも、CO 以外に SiO も発生しているのは確実である。したがって熱天秤で測定した系の質量減少量は式 (2) の反応に基づくものとなる。

ここに、 α および β の値は温度等の実験条件によって変化する。

2. 熱分解曲線

炭化珪素繊維を 1673~1973 K の各温度に保持した場合の熱分解率の経時変化を Fig. 2 に示す。なお熱分解率 X は式 (3) によって求めた。

$$X = W_t / W_f \quad (3)$$

ここに、 W_t : 時間 t における質量減少量

W_f : 熱分解終了時 (質量減少が無くなった時点) における質量減少量

熱分解速度の温度依存性は非常に大きい。分解終了までに 1673 K では 10 ks 以上の長時間を要するのに対して、1973 K の高温では約 0.3 ks を要するに過ぎない。

3. 分解後の繊維の表面形態

1873 K で熱分解後の炭化珪素繊維の表面状態を走査型

Fig. 1 SEM photographs of SiC deposited on surface of graphite crucible wall after pyrolysis of silicon carbide fibre at 1773 K (A) and 1873 K (B).

Fig. 2 Decomposition curves for silicon carbide fibre at various temperatures.

電子顕微鏡で観察した。Fig. 3はSEM写真を示す。供試材の繊維の表面は平滑である。分解の進行とともに繊維表面が次第に荒れていくのが認められる。しかし $X=1$ の分解終了時(1.8 ks)までは、その変化は僅かである。また繊維の色は黒褐色から褐色へと変化しているに過ぎない。 $X=1$ に達して以後さらに保持すると(3.6 ks), 繊維はその表面の起伏が激しくなるとともに、SiCに特有な白緑色を呈していた。これはSiC結晶粒の粗大化現象と良く対応している(Fig. 10)。なお、この状態に至っても繊維の形状は保たれていた。

Fig. 3 SEM photographs of surface of silicon carbide fibre after pyrolysis at 1873 K. (A) original, (B) 1.8 ks, (C) 3.6 ks.

4. 熱分解による組成変化

1873 Kにおける熱分解を中断した試料についてSi, CおよびOの分析を行った。その結果をモル分率 N_{Si} , N_C および N_O でFig. 4に示す。時間の経過とともに N_{Si} は増加する一方で、 N_O は減少している。また熱分解の進行とともに、 N_{Si}/N_C の値は1すなわちSiCの化学量論比に近づいている。

熱分解によって発生する気体種がSiOとCOの両者であるので、式(4)および(5)の関係式が得られる。Siの分析値を代入することによってSiOおよびCOの発生量を計算することができる。

$$(\%Si)_t \times 10^{-2} = \{(\%Si)_i \times 10^{-2} \cdot W_i - W_{SiO} \times (M_{Si}/M_{SiO})\} / (W_i - W_{SiO} - W_{CO}) \quad (4)$$

$$W_t = W_{SiO} + W_{CO} \quad (5)$$

ここに、 W_{SiO} および W_{CO} : SiO および CO の発生量

$(\%Si)_i$ および $(\%Si)_t$: 初期および時間 t における繊維中の Si 濃度

Fig. 4 Variation of mole fractions of Si, C and O in fibre with reaction time.

Fig. 5 Relation between mass of SiO, CO evolved and reacted fraction of silicon carbide fibre heated at 1873 K.

W_i : 繊維の初期質量

M_{SiO} および M_{Si} : SiO および Si の分子量

Fig. 5 は W_{SiO} および W_{CO} と分解率 X との関係を示す.

Fig. 6 TEM photograph and electron diffraction pattern of original silicon carbide fibre.

Fig. 7 TEM photograph and electron diffraction pattern of fibre heated at 1873 K for 0.9 ks. (A) bright field image and (B) 111 dark field image.

プロットはかなりバラつくが、これは専ら分析誤差に基づくもので止むを得ない。ほぼ直線関係が成立することより、分解中では SiO と CO が一定の比率で発生していると推定される。これは 1873 K での結果である。SiO と CO の生成比は相違するが、他の温度でも同様な関係が成立すると推定される。すなわち式(3)で定義する分解率で検討を進めても差支えないことを意味する。

5. 透過型電子顕微鏡観察

1873 K において熱分解させた炭化珪素繊維の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を SiC の(111)面からの回折リング像とともに Fig. 6, 7, 8 および 9 に示す。供試材の炭化珪素繊維の回折リングは非晶質であることを示すハローパターンである。また TEM 写真も非晶質に近いものであることを示している(Fig. 6)。時間の経過とともに(111)の暗視野像に SiC の粒子像が観察され、結晶化が進行するとともに、結晶粒が大きくなっているのが認められる。またこれと対応して回折リングも鮮明なものとなっている。この回折像は β -SiC のものと一致した。

Fig. 8 TEM photograph and electron diffraction pattern of fibre heated at 1873 K for 1.8 ks. (A) bright field image and (B) 111 dark field image.

Fig. 9 TEM photograph and electron diffraction pattern of fibre heated at 1873 K for 3.6 ks. (A) bright field image and (B) 111 dark field image.

6. SiC 結晶の粒径の変化

TEM 写真より SiC 結晶の平均粒径を測定し、その経時変化を示したのが Fig. 10 である。粒径は大きくなっていて、粒成長が起きていることがわかる。しかし熱分解が進行している間の粒成長は緩やかであり、 $X=1$ の熱分解終了時の平均粒径は 20 nm 程度に過ぎない。分解終了後も粒成長が起きている、しかも急激に大きくなっている。熱分解中は非晶質な炭化珪素繊維からの SiC 粒の成長が起きている。一方、分解終了後の SiC の粒成長は粒同士が食い合うことによって進行する。このようにして粗大化した粒とそうでない粒が混在するために、粒径に大きなバラツキが生じると推定される。

IV. 考 察

固体分解反応に対しては種々の速度式が提案されてい

Fig. 10 Relation among crystallite size of SiC, reacted fraction and reaction time at 1873 K.

る⁽⁸⁾。本実験結果に対して、これらの速度式の適用性を検討した。その結果いわゆる Avrami-Erofeev の式を最も良く満足した。この式は固体化学の反応において広い適用性を持ち、核生成とそれに引き続いて起こる成長の過程によって律速されている場合に成立する。本実験対象の炭化珪素繊維は熱分解によって非晶質の状態から結晶質の SiC へ変化するが、その際には核生成と成長の過程をとまなう。炭化珪素繊維の熱分解速度がこの過程によって支配されていることを示唆する。

Avrami-Erofeev の式は式(6)で表される。

$$-\ln(1-X) = k \cdot t^m \quad (6)$$

ここに、 X は反応率であり、式(3)の分解率に相当する。 k, m は反応機構(反応律速、拡散律速)、核の数および核の形状(1, 2 および 3 次元的)などによって決まる定数である。とくに m は 0.5 から 4 の間の値となる⁽⁹⁾。

式(6)の両辺の対数をとると、次式を得る。

$$\ln\{-\ln(1-X)\} = \ln k + m \cdot \ln t \quad (7)$$

上式は $\ln\{-\ln(1-X)\}$ と $\ln t$ との間に直線関係が成立することを意味し、切片および勾配の値よりそれぞれ k および m が求まる。

Fig. 2 の結果に対して式(7)の適用を試みた。その結果を Fig. 11 に示す。0.10 < X < 0.95 の範囲で良好な直線性が得られる。 m の値は 1.1 ~ 1.6 の範囲にあり、平均値は 1.3 となる。

Fig. 12 は k のアレニウス・プロットを示す。各プロットはほぼ直線関係を満足している。これより見かけの活性化エネルギーとして 484 kJ/mol の値が得られた。この値は SiO₂ の炭素還元による SiC 生成速度が SiC 中 C の拡散によって律速されているとして求めた活性化エネルギー $E=429^{(10)}, 426^{(11)}$ および 544 kJ/mol⁽¹²⁾ に近い値である。また SiC 中 C の自己拡散の $E=590$ kJ/mol⁽¹³⁾ および粒界拡散の $E=305$ kJ/mol⁽¹⁴⁾ の中間にある。

Fig. 11 Application of Avrami-Erofeev equation to decomposition curves for silicon carbide fibre shown in Fig. 2.

Fig. 12 Arrhenius plots for rate constant, k of the Avrami-Erofeev equation.

ところで核形成が終了して粒成長のみが起こり、結晶粒が3次的に成長し、しかも拡散律速である場合には次式が成立する⁽⁹⁾。

$$-\ln(1-X) = N_0 \cdot (4\pi/3) \cdot D^{3/2} \cdot t^{3/2} \quad (8)$$

ここに、 N_0 : 単位体積当たりの核の数

D : 拡散係数

この場合、式(6)との比較から $m=1.5$ となる。本実験で得られた $m=1.3$ はこの値に近い。また TEM 観察(Fig. 6~9)によって、SiC 粒が3次的に成長することが確認されている。さらに式(6)の k には D が含まれていて、これはアレニウス・タイプの温度依存性が成立する。上記のように本実験で得られた活性化エネルギーは SiC 中 C の拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい。これは SiC の粒成長が C の拡散過程によって律速されていることを示唆する。以上に指摘したことはすべて式(8)が成立する

前提条件となっている。すなわち炭化珪素繊維の熱分解速度は SiC の粒成長過程によって支配されていると考えられる。

ところで Avrami-Erofeev の式は $0.1 < X < 0.95$ の範囲でのみ成立した。これは種々の熱分解反応において良く認められるように、分解曲線がジグモイド型となるためである。すなわち誘導期、促進期および停滞期からなる。しかし Fig. 2 の各曲線においては高温での反応であるために、誘導期の存在が判然としない。これには本実験に用いた炭化珪素繊維は 1573 K で焼成処理を行っているために、核生成がかなり進行した状態となっていて安定核が存在することも影響していると考えられる。いずれにせよ $X < 0.1$ は誘導期に近い期間であり、SiC 結晶の核生成と成長段階に相当する。 $0.1 < X < 0.95$ は促進期に相当する。この段階では核形成が終了し、専ら粒成長のみが活発に起こっている。したがって、この範囲で式(8)の関係が良く成立したと推定される。

V. 結 言

Ar 雰囲気下、1673~1973 K において非晶質の SiC 系繊維の熱分解速度を熱天秤によって測定し、反応機構について検討した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 熱分解速度の温度依存性は大きい。
- (2) 分解の進行とともに、繊維中酸素濃度が減少する。一方 Si と C のモル比は SiC の化学量論的組成比に漸近する。
- (3) 熱分解によって SiO と CO の両ガスが同時に発生する。
- (4) 繊維の構造は非晶質な状態から結晶質へ変化し、最終的に β -SiC となる。
- (5) SiC 結晶粒は3次的に成長する。また分解終了後の粒成長が著しい。
- (6) 熱分解速度は Avrami-Erofeev の式によって整理できた。Avrami の式の次数は $m=1.3$ であった。
- (7) 得られた活性化エネルギーは 48.4 kJ/mol であり、SiC 中 C の拡散のそれにほぼ等しい。
- (8) 炭化珪素繊維の熱分解速度は核生成と粒成長過程によって支配されていて、しかも拡散律速であると推定される。

文 献

- (1) K. M. Prew, I. J. Brennan and G. K. Layden: Amer. Ceram. Soc. Bull., **65**(1986), 305.
- (2) K. M. Prew and O. Y. Chen: Proc. 1st Japan International SAMPE Symposium, Nov. 28-Dec. 1, (1989), p. 875.
- (3) K. Okamura, M. Sato, T. Matsuzawa and Y. Hasegawa: Polym. Prepr., **25**(1984), 6.

- (4) D. J. Pysher, K. C. Goretti, R. S. Hodder, Jr. and R. E. Tressler: J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989), 284.
- (5) Y. Sasaki, Y. Nishina, M. Sato and K. Okamura: J. Mater. Sci., **22**(1987), 443.
- (6) K. Okamura, M. Sato, T. Ishikawa and T. Yamamura: Sintering '87, vol. 1, p. 61.
- (7) S. Yajima: *Handbook of Composites*, ed. by A. Kelly and Y. N. Rabotnov, vol. 1, "Strong Fibers", North-Holland, (1985), p. 201.
- (8) 橋本栄久: 化学総説, (1975), No. 9, p. 209/236.
- (9) S. F. Hulbert: J. Brit. Ceram. Soc., **6**(1969), 11.
- (10) 下尾聰夫, 水滝房吾, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, **52**(1988), 279.
- (11) 下尾聰夫, 水滝房吾, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, **52**(1988), 945.
- (12) 下尾聰夫: 日本金属学会誌, **54**(1990), 41.
- (13) R. N. Goshtagore and R. L. Colbe: Phys. Rev., **143**(1966), 423.
- (14) T. L. Francis and P. L. Colbe: J. Amer. Ceram. Soc., **51**(1968), 115.