ノート

カルボシランポリマーを前駆体とする 炭化ケイ素シートの試作

川村和郎, 山中清二*, 古賀譲二*, 尾野幹也*

(平成 2 年 12 月 4 日受理)

Preparation of SiC Sheet from Carbosilane Polymer

Kazuro Kawamura, Seiji Yamanaka*, Jyoji Koga*
and Mikiya Ono*

Department of Materials Science and Engineering,
The National Defense Academy, 1-10-20
Hashirimizu, Yokosuka 239, Japan
*Mitsubishi Materials Corporation,
Yokoze-cho, Chichibu-gun, Saitama-ken, 368, Japan

A slurry was prepared by the mixture of carbosilane polymer, binder and plasticizer. This slurry was formed to a sheet by the doctor blade method, and heated to create a SiC sheet. As the result, SiC sheet of 0.3 – 0.4 mm thickness and 25 mm X 25 mm wide was obtained. The SiC sheet which was obtained by the heat-treatment at the temperature at 1260°C gave the values as follows; specific gravity was 2.03, bending strength 281 MPa and electrical resistivity for the direction of thickness was $1.8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$.

KEYWORDS: Polycarbosilane, SiC sheet

1. 緒 言

有機金属化合物を原料としてセラミックスを合成する研究が材料開発の一分野を占めるようになった。有機ケイ素ポリマーからの炭化ケイ素 (SiC) の合成もその一例である。有機ケイ素ポリマーは、一般のポリマーと同様の取り扱いが可能であり、焼成時における無機化温度が低く、得られる低温焼成体は粉末の焼成では達成できない構造的特性を有するので利用面でも関心が持たれている。有機ケイ素ポリマーの中で典型的な利用例としてはカルボシランポリマーからの SiC 連続繊維の製造が

上げられる^{1), 2)}。この製造方法の要点は、カルボシランポリマーを細い繊維状に加工し、この繊維を予備加熱処理して不融化处理後、不活性ガス雰囲気下 1200°C 近傍の温度で焼成して SiC 繊維としている。繊維製造が可能であれば、同様にして SiC シートの製造も可能であるように思われる。しかし、実際に予備的に検討してみると、熔融カルボシランポリマーを入れた容器のノズルから一様にシート状に押し出す操作と、押し出されたシートの平面を保ったまま裏表なく一様に不融化处理する操作に難しさがある。カルボシランポリマーを細い繊維状に加工した場合では、このような問題は起こらないし、さらにより高温での熱処理による無機化の際の収縮は繊維軸に垂直方向では等方的であるために、局所的な応力集中は避けられる。結果として繊維状加工方法が材料開発にうまく適合している。

防衛大学校材料物性工学教室：〒239 横須賀市走水 1-10-20

*三菱マテリアル(株)：〒368 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬 2270

Fig. 1 Appearance of green sheet (a) and one heat-treated at 1200°C (b).

本研究では、カルボシランポリマーを原料として、問題点を含む不融化处理操作を必要としない次の方法でSiCシートを作製することを試みた。(1)初期三次元重合体のカルボシランポリマーを使用して、ドクターブレード法に適するスラリーを調整し、シートに成形する。(2)得られた乾燥グリーンシートを加熱処理してSiCシートとする。

2. 実験

2.1 カルボシランポリマーの合成

前報と同様に³⁾、まずジメチルジクロロシランを出発原料とし、金属ナトリウムによる脱塩素反応によりポリジメチルシランを合成した。次にポリジメチルシランに少量のポリボロジフェニルシロキサンを加えて熱重合させて、キシレン中でゲル状態に膨潤する程度の重合度の発泡状カルボシランポリマーを得た。

2.2 グリーンシートと加熱処理

合成したカルボシランポリマー15gにキシレンとエタノール混合溶媒を適量加え、48時間以上ボールミル粉砕した。さらにバインダーとしてポリビニルブチラール7.5gと可塑剤としてジブチルフタレートを加え、よく混合してスラリーを調整した。このスラリーを減圧下において脱泡と粘度調整を行った。スラリーがゆっくり落下する程度の粘度でドクターブレード法によりシートに成形し室温で乾燥させた。得られたグリーンシートの厚さは0.3mm~0.7mmの範囲にあった。グリーンシートを適当な大きさに切断し、黒鉛セッターに挟み、内径50mmの管状炉内に置いて、窒素ガス雰囲気下で加熱処理した。

2.3 加熱処理シートのキャラクタリゼーション

比重は小片状試料についてゲイリュサック比重びんを使用してn-ブタノール中で20°Cで求めた。X線回折は前回と同じ装置でおこなったが、格子定数、結晶子の大きさは、バックグラウンドを除去した回折線から求めた。バックグラウンドの除去はSonneveld-Visser法により⁴⁾

回折装置に付属するコンピューター(FR-6000)でなされた。結晶子の大きさは次式から求めた。

$$L = K \lambda / \beta \cos \theta$$

ここで、Lは結晶子の大きさ、Kは定数(K=0.9)、 λ はX線の波長、 β は回折線の半値幅、 θ はBragg角である。

加熱処理シートの組織観察は金蒸着した破断面についてJEOL-JEM-1200EX型電子顕微鏡に付属するEM-ASIDI型走査像観察装置を使用しておこなった。

曲げ強度はスパン20mmの3点曲げ法で求めた。試験片の幅は6~7mm、厚さは0.3~0.4mmであった。なお試験片は厚さが非常に薄いので研磨せずにおこなった。

抵抗率は次式から求めた。電気抵抗はIn-Ga合金を電極材とし、厚さ方向に10Vの電圧を印加して測定した。

$$R = \rho \cdot l / A$$

Rは抵抗率、 ρ は電気抵抗、Aは電極面積、lは厚さを示す。

3. 実験結果

グリーンシートを加熱処理して無機化する際には大きな収縮が起こる。加熱処理前後のシートの外観をFig.1に示す。収縮が大きいため試験片は若干変形しているが、平面は保たれている。Fig.2に300~1400°Cの範囲の種々の温度で加熱処理した試験片(40×40×0.3~0.4mm)の減量($\Delta w/w$)と面積収縮($\Delta s/s$)の変化を示す。加熱処理温度(HTT)300°Cで、 $\Delta w/w$ は0.32、 $\Delta s/s$ は0.15となっており、HTT 300°C以下ですでに無視できない減量と収縮が見られる。HTT 1000°C以上で $\Delta w/w$ は0.54、 $\Delta s/s$ は0.6で一定となり、HTT 1000°Cではほぼ無機化は終了している。

Fig.3は加熱処理シートのX線回折結果である。HTT 1200°C以下で回折線は著しくブロードである。HTT 1300°C以上で $2\theta=35.5^\circ, 60^\circ, 72^\circ$ の回折線が明瞭となっている。これらの回折線は β -SiCの(111)、(220)、(311)に同定される。(111)回折線から L_{111} を求めたら、HTT 1200°Cで25Å、HTT 1300°Cで30Å、HTT 1400°Cで38Åであったので、結晶子は微細であると言える。 d_{111} はこのHTT範囲で変化せず2.52±0.01Åであった。

Fig.4はHTT 300°C、600°C、1200°Cのシートの破断面のSEM写真である。これらの写真に見られる組織は一樣であり、一般のセラミックス粉末焼結体で認められるような粒界は存在しない。Fig.4の組織中には角張

Fig. 2 Changes of weight loss ($\Delta W/W$) and area shrinkage ($\Delta S/S$) of green sheet obtained from carbosilane polymer/binder/plasticizer with HTT under N_2 gas atmosphere.

Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns of SiC sheets from heat-treated green sheets at various temperatures.

Fig. 4 SEM photographs of fracture surfaces of SiC sheets which were heat-treated at various temperatures.

a: HTT 300°C b: HTT 600°C c: HTT 1200°C

った形の空隙（気孔を含める）が一面に存在している。HTT 1300°CではFig.5aに見られるように微細な空隙はさらに増加し、組織の連続性は減退しているように観察される。

一方、SiCシートの比重は、HTT 1200, 1260, 1300, 1400°Cでそれぞれ1.97, 2.03, 2.07, 2.18であった。HTTに対する比重の増加は、結晶化が進行することを示している。

Table 1はHTT 1200~1400°Cの範囲における曲げ強度の測定結果である。曲げ強度はHTT 1260°Cの場合、平均値で281 MPaであるが、HTT 1400°Cの場合、214 MPaであり、強度に減少傾向が認められた。また、電気抵抗率を作製したSiCシートについて求めたら、こ

れらの処理温度範囲で $1.8 \sim 2.3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ という値が得られた。

4. 考 察

カルボシランポリマーを主成分とするスラリーを調整して、これをドクターブレード法でシートに成形し、得られたグリーンシートを不活性雰囲気中で加熱処理してSiCシートとすることを試みたが、この一連の製法では次の条件を満足させる必要があった。

- (1) カルボシランポリマーは微粉砕され易いこと。
- (2) スラリー調整段階ではスラリーが凝集して塊状にならないこと。
- (3) スラリーをシートに成形し、これを乾燥する過程で

Fig. 5 SEM photographs of fracture surfaces of SiC sheets heat-treated at 1300°C on considering PCS in the green sheet which is synthesized at 350 – 370°C in N₂ gas for 2 hrs (a) or 6 hrs (b).

Table 1 Bending strength of SiC sheet.

HTT (°C)	Bending strength (MPa)	Mean value (MPa)
1200	217	245
	296	
	221	
1260	290	281
	217	
	336	
1300	247	254
	197	
	319	
1400	204	214
	211	
	226	

成分分離が起らず、均質で様なシートが得られること。加うるにグリーンシートは切断できる程度の可塑性を持つことが好ましい。

(4) 加熱処理によってクラックのない平面性のよいSiCシートが得られること。

(1)はカルボシランポリマーの重合度に関係し、キシレン中でゲル状に膨潤する程度のものが適当であった。(2)、(3)に関してはバインダーと可塑剤の選定ならびにそれらの用法に負うところが大きい。本研究ではポリビニルブチラールとジブチルフタレートとの組み合わせで良い結果が得られた。(4)に関しては加熱処理時の収縮と減量が小さいほど好ましい結果を与える。すなわち、混合するバインダーと可塑剤は少ない方がよい。しかし、良好なグリーンシートを得るためにはこれらを一定量混合する必要がある。カルボシランポリマーに関しては、高重合物ほど加熱処理時の減量は小さく、SiC原料として好

ましい。しかし、三次元架橋構造が高度に発達したカルボシランポリマーは硬く、ボールミル法で均一に微粉砕することは容易でなかった。さらに大きな欠点は、高重合物を原料としてグリーンシートを作製し、これを加熱処理しても Fig.4b に示すように緻密な組織のSiCシートは得られなかったことである。すなわち、カルボシランポリマーは粉砕された粒子状のまま、またはそれに近い状態でSiC化し、Fig.4, Fig.5aに見られるような連続した様な組織を形成していない。この結果は、使用するカルボシランポリマーの三次元の程度を厳密にコントロールする必要があることを示している。作製したSiCシートの曲げ強度は、Table1に示したように最高値で336MPaであった。一方、SiC粉末をプレス成型して常圧焼結されたSiCセラミックスの強度として460MPaという値がある⁵⁾。作製したSiCシートはきわめて薄いので、棒状の研磨されたSiC焼結体について求めた値と単純に比較はできないが、それでもかなり低い値である。Fig.4に示したように組織中には空隙が一面に存在しており、この空隙の存在が強度低下をもたらす。さらに個々の空隙が角張った形態を持つということは、その部分に応力集中が起こり易いために好ましいことではない。空隙の発生はFig.4aに示したようにHTT300°Cですで見られている。HTT300°C以下で起こることのような空隙の発生は、主としてグリーンシートに含まれるバインダーと可塑剤の熱分解による散逸によると考えられるから、これらの混合量をいかに少なくするかということが今後の研究課題として残る。また、個々の空隙が角張っているという現象は、カルボシランポリマーの熱重合縮合による一体化が十分に進行していないことを示している。初期三次元重合物を使用するかぎりこの現象が避けられないとすれば、二次的な改善策が必要となる。例えば、可溶性カルボシランポリマーを用いた再度

の含浸焼成処理や炭素との複合化が考えられる⁶⁾。

Table 1 の曲げ強度データで重要な点は、曲げ強度は HTT 1400°C で低下する傾向が認められることである。本実験ではより高温で熱処理した場合についての測定データはないが、カルボシランポリマーから製造されている SiC 繊維では 1400°C 以上で急激な強度低下が起こることが知られている¹⁾。HTT に対する SiC シートの比重の変化を考慮すると、空隙の発達のみならず結晶化の進行も強度低下の要因となっている。したがって、カルボシランポリマーを熱分解して SiC に変換して利用する場合、結晶化が十分に進行していない無定形領域に限定されるということになる。

5. ま と め

本報の内容は、初期三次元重合体の発泡状カルボシランポリマーを原料としてグリーンシートを準備し、これを加熱処理して SiC シートを作製し、その構造上の特徴を調べたものである。グリーンシートの加熱処理による無機化の段階では減量と収縮が大きかった。さらに作製

した SiC シートには空隙が一面に存在した。したがって、工場規模の生産に適するこの製造方法は現段階では問題を含んでいるが、改善の余地はあるように思われる。

文 献

- 1) S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **62**, 893 (1983)
- 2) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori and K. Okamura, *Nature* **26**, 683 (1976)
- 3) 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** [143] 115
- 4) E.J. Sonneveld and J.W. Visser, *J. Appl. Cryst.* **8**, 1 (1975)
- 5) 阿部 弘他, “エンジニアリングセラミックス”, セラミックスサイエンスシリーズ 5, 山口 喬, 柳田博明編, 技報堂 (1986) p. 20
- 6) 川村和郎, 古賀譲二, 山中清二, 尾野幹也, 第16回炭素材料学会年会 (1989) 予稿集 p. 114

1990年炭素材料学会2月セミナーテキスト頒布のご案内

B5版 59頁

1部 3,605円 (送料, 消費税込)

主 題: 炭素の未来像とキーテクノロジー

1. ニューカーボンの現状と今後の展開
稲垣道夫 (豊橋技科大)
2. 航空宇宙用複合材料の現状と課題
菅原憲明 (富士重工業㈱)
3. 核分裂炉, 核融合炉用材料の現状と課題
奥 達雄 (日本原子力研究所)
4. 電気, 電子材料の現状と課題
野崎 健 (電子技術総合研究所)
5. ニューダイヤモンドの現状と課題
栗田 学 (ファインセラミックスセンター)

6. 炭素材料の組成と構造の解析
石谷 炯 (東レリサーチセンター)
7. ニューカーボンへの期待と夢
大谷杉郎 (群馬大)

ご希望の方は、書名、申込者名、所属、送付先住所、電話番号を明記の上、学会事務局まで書面にてお申込下さい。折り返し現品に納品書・請求書を添え発送いたします。

炭素材料学会事務局
〒113 東京都文京区湯島2-16-13
斉藤ビル