

# プレカーサー Si-C-O 系バルクセラミックスの合成 — プロセッシングとセラミゼーション解析 —

柿本 健一

## アブストラクト

ニカロン繊維などの優れた耐熱工業用 SiC 系セラミックスのプレカーサーポリマーとして広く使用されているポリカルボシラン (PCS) から、初めてモノリシックなバルク形状の Si-C-O セラミックスを合成することに成功した。さらに、酸素導入と熱炭素還元反応の制御によって、C/O 原子比を広範囲に制御可能とした。その C/O 原子比はゾル・ゲル法によって作製される Si-C-O ガラスセラミックスの C/O 原子比と比較してかなり高く、微構造中の共有結合性も比較的強い。(1) PCS 試片中の酸素濃度はセラミゼーション中に密度上昇効果を与え、Si-C 結合ネットワークの構築による急激な結晶化および粒成長を抑制する、さらに、(2) 圧粉体密度はセラミゼーション現象の進行そのものを遅らせる作用をすることなどが明らかとなった。

## 1. はじめに

Si 系高分子を出発原料に用い、熱分解・焼成過程を経て、セラミックスを合成するポリマープレカーサー (前駆体) 法は、アモルファス、そしてその結晶化現象を利用して作製される微小ナノ結晶材料に至るまで、望みの微細構造を比較的低温において合成できる特長をもつ。したがって、ナノセラミックスが本来持つべき優れた諸特性を余すことなく引き出す可能性を秘めている。加えて、形状付与性にも優れているため、その出発原料となる高分子の構造設計や焼成プロセスの最適化などによって現在その応用範囲を大きく広げつつある。微粉末、薄膜、コーティング材、ウイスキー、長繊維、複合材料用マトリックスソースなどが開発またはすでに製品化されており、これらは優れた熱機械特性をもつため、高性能耐熱材料としての各種部材適用への期待が高まっている。

中でも Si-C(-O)系はプレカーサーセラミックスの発祥と礎をもたらした極めて重要かつベーシックな系であり、Yajima ら<sup>1)</sup>によって開発されたポリカルボシラン (PCS) から合成されるニカロン繊維はこれまでに耐熱複合材料用の連続強化繊維として優れた結果をおさめ、プレカーサーセラミックス分野をリードする卓越した成功例として広く知られている。

しかし、プレカーサーセラミックス分野での研究対象は今なお、新規繊維材料や複合材料の開発が中心に据えられており、モノリシックなバルク材料の合成研究例は極めて数少ない。Yajima とともにこの分野の創始者の一人である Rice は、プレカーサーセラミックスの萌芽期である 1980 年代前半に米国セラミックス協会報中の特集記事<sup>2)</sup>において、プレカーサー法による高密度バルクセラミックスの合成は難解であることを著述している。ポリマープレカーサー法は、出発原料である Si 系ポリマ

一の分子構造中に含まれる主に-H や-CH<sub>3</sub> といった側鎖基を熱処理焼成中にガス成分として脱離（熱分解）させて、Si-C や Si-N といった主鎖骨格のみを無機化固相凝縮（セラミゼーション）することにより微細セラミックス材料を得る手法である。この手法は、ミクロンオーダーの繊維材料やコーティング材料といった低容積材料の合成に対しては優れた適用結果を示す一方で、バルク体作製については適用が難しいと考えられてきた。その最大の理由は、セラミゼーション過程において大量発生する熱分解ガスが系外に脱離する際に、材料中に大きな気孔やクラックを多数形成して、バルク体密度の上昇（焼結）を阻害するためである。したがって、バルク体関連セラミックス工業分野では、有機溶媒に溶解しやすいというプレカーサーポリマーの特長を活かして、粉末冶金セラミックス合成時のバインダー助剤成分として用いられることだけに留まってきた。

比較的低温においてナノセラミックス材料が合成しやすいというプレカーサー法の優れた特長を、バルク体にも応用可能なものとして研究室レベルで最初に合成に成功したのは1992年のRiedelら<sup>3)</sup>である。彼らはSi-C-N-H系ポリマー（ポリシラザン）をプレカーサーに用い、粉末冶金的手法を組み合わせながら、順に架橋熱処理、粉体調整処理、温間プレス成形、焼成といった一連のオリジナルプロセスを経て高密度Si-C-N系バルクセラミックスを作製した。一方、Greilら<sup>4)</sup>の研究グループは、炭化物形成能の高い遷移金属元素の粉末を主にポリシロキサン（Si-O-C）系プレカーサーポリマーと混合し、セラミゼーション中に発生する遊離炭素成分と反応させることによって新たな遷移金属化合物相を生成させて、気孔および収縮領域を補填するというアプローチを考案した。それにより彼らは、完全モノリシックとして分類されないものの高密度で寸法精度が高く、電気的特性にも優れたプレカーサー系機能性セラミックスを合成する研究を展開している。その後もドイツの研究機関を中心にして、B元素を添加した新規Si-B-C-N系プレカーサーポリマーの開発およびプロセッシング技術の改良により、さらに優れた材料性能を示すプレカーサーバルクセラミックスが合成されつつある。

その一方で、PCSを中心とするSiC系プレカーサーポリマーについては、画期的なニカロン繊維の合成およびその改質研究以外は目立った材料化研究が進まず、これまでバルク体合成研究にもあまり関心が払われることがなかった。構造用セラミックス材料分野ではSiCの優れた高温および化学的安定性、比強度、熱機械的特性、さらには耐放射線性などが早くから注目されており、21世紀に大幅な部材適用が見込まれるセラミックス材料の有力候補として各研究機関で精力的に改質研究が進められている。したがって、ナノセラミックスの合成を得意とするプレカーサー法によっても高性能SiC系セラミックス材料の創出が待ち望まれていることは言うまでもない。そこで本プロジェクト研究では、ドイツのマックスプランク金属研究所（MPI-MF）において近年、研究開発が活発化しているプレカーサーバルク体合成技術<sup>5)</sup>を基にして、PCSのバルク体合成研究を実施するとともに、これをモデル系として、未だ詳細に解明されていないバルク形状のセラミゼーションプロセスの解析を

試みた。以降はこれらの研究において得られた成果<sup>6-10)</sup>の総括である。

## 2. プロセッシング

### 2. 1 Si-C-O バルクセラミックスの合成

架橋性に優れたビニル結合 (-CH=CH<sub>2</sub>)、シラン結合 (Si-H)、アミノ結合 (-NH<sub>2</sub>)等を多数含んだ他成分系のプレカーサーポリマーと比較して、PCS はその分子構造中の側鎖に結合強度が比較的強いメチル結合 (-CH<sub>3</sub>) を多数含んでいる。そのため、加熱処理による開鎖と結合による高分子架橋反応が促進されにくく、熱分解中にメタン (CH<sub>4</sub>) ガスを系外に放出しやすい。この架橋反応を起こしにくいといった PCS の特徴は、セラミゼーション熱処理の際に形状保持することが非常に難しく溶解しやすい。そこで、初期の繊維材料では形状安定化のために大気中で熱処理して、PCS 構造中に酸素原子を取り込み、その酸化架橋によって分子量を高めて不融化を達成している。このようにして、Si-C(O)組成を有する耐熱セラミックス繊維 (ニカロン) が合成されている。

本研究でも、この酸化架橋熱処理を採用して PCS の形状安定化 (不融化) を図り、PCS から Si-C-O バルク体の合成を試みた。繊維材料では熔融紡糸技術により直径 15 μm 程度の線材にした後に、その表面に酸化不融化処理を施すという手順に従う。一方、材料容積の大きい今回のバルク材料合成ではこの手順に従わず、PCS を微細粉体化した後に高熱伝導性ステンレス容器中で攪拌しながら酸化熱処理を行い、再度、微粉体化処理を施した後に冷間等方圧成形 (CIP) により円筒形バルク試片を作製するプロセスを実行した (図 1)。その結果、繊維形状のように材料表面が選択的に酸素リッチとならず、バルク試片内部全体に渡って組成均一性が保たれた。また、約 200MPa の CIP 印可領域に PCS 粉体の圧粉性 (成形性) が高まる領域が存在することを見だし、CIP プログラムの調整とラバー型形状の工夫により成形体の圧粉体密度の向上も図ることも可能とした。これは、プレカーサー粉体のレオロジー特性と関連しており、粉体の緻密化機構がプレス印可条件により再配列による空隙減少から粉体自身の塑性変形領域に変化したことによるものと想像される。

また、バルク体を焼成する際に熔融防止効果が発現する導入酸素量の下限界は約 6wt%であることが確かめられた。この値は繊維材料で必要とされる 12wt%の 1/2 で

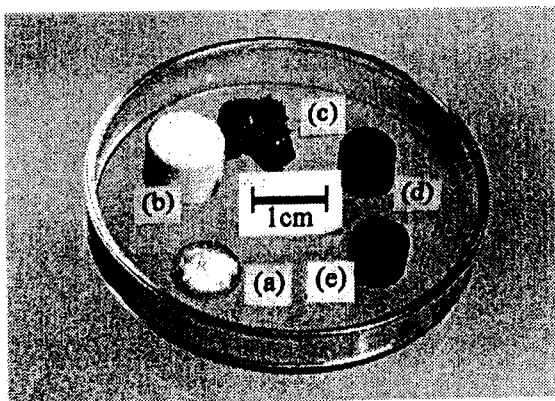


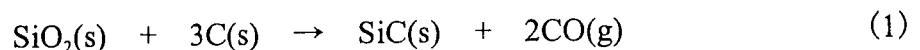
図 1 プロセッシング各段階の材料：  
(a) PCS 粉末、(b) CIP 圧粉体、(c) 熱分解熔融物 (無酸素)、(d) 焼成材、(e) 高温熱処理材

あり、低酸素量の Si-C-O バルクセラミックスが合成可能であることを示唆している。不融化が達成された PCS バルク試片は、その後 Ar 雰囲気下で 1300℃まで熱処理され、熱分解およびセラミゼーションにより Si-C-O バルクセラミックスに変換された。得られた Si-C-O バルクセラミックスは熱処理前の PCS バルク試片の約 70%の重量残存量を持ち、焼結収縮するとともに固体密度は 2.30g/cm<sup>3</sup> まで上昇した。この密度値はニカロン繊維のものと近似しており、この結果、PCS からバルク形状の Si-C-O セラミックスの合成に初めて成功した。また、その結晶性は導入酸素量によりアモルファスからナノ結晶に至るまで調整可能であることも X線回折 (XRD) および透過型電子顕微鏡観察 (TEM) により確認された。

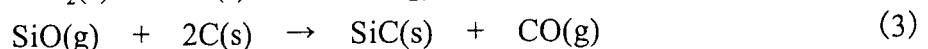
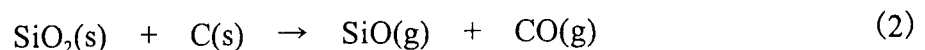
## 2. 2 熱炭素還元反応による Si:C:O 組成比の調整

前述したように、PCS は分子構造中に -CH<sub>3</sub> 基を多量に含んでいるために、熱分解によってその大部分が CH<sub>4</sub> ガスとして系外に脱離したとしても、合成されたセラミックスの化学組成は SiC の化学両論組成に対して炭素過剰 (遊離炭素の発生) となりやすい。この遊離炭素の構造はアモルファスまたは乱層構造 (Turbostratic) で 2-3nm 以下の微細なサイズを持ち、さらに材料中に広く均一分布しているため、炭素が関連する各種の高温化学反応に対して優れた炭素源となり得る可能性がある。加えて、Si-C-O バルクセラミックスは PCS 微粉体の均一酸化を経て合成されているため、酸素成分についても材料内部で均一分布性が高い。この酸素成分は架橋熱処理中に主に Si-O-Si 結合という形で PCS 分子構造中に取り込まれていることが赤外線分光分析 (FT-IR) で確認されている。さらに焼成処理中には、この酸素成分はシリカ (SiO<sub>2</sub>) 配置から次第に遊離炭素になりやすい構造の一部を取り込み SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 非平衡相を形成するとともにセラミックス化が完了すると考えられる。すなわち、酸素架橋した PCS バルク試片はセラミックス化や熱処理が進むとともに、均一なアモルファス構造ではなく、SiC、C、および SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 相を含んだナノ複合セラミックスへと変化する。

特に SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 相は 1500℃を越える高温環境下では熱分解して、さらに遊離炭素とも反応することにより SiC を生成するようになる。この反応は、高純度 SiC 粉末を連続的に合成する際に利用されるシリカの熱炭素還元反応<sup>11)</sup>：



に酷似したもので、実際はこのような総括固相反応だけでなく、SiO<sub>2</sub> と C の接触点において CO(g)がいったん生成すると、



といった気相の関与した連続反応も活発に起こる。したがって、今回合成に成功し

た Si-C-O バルクセラミックスを更に高温熱処理することによって、式 (1) - (3) をうまく利用しながら  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  相を SiC に変換して材料中の Si:C:O 化学組成比を調整することを試みた。

$\text{SiC}_x\text{O}_y$  相の高温熱分解反応は、これまでにニカロン繊維の高温材料特性を劣化させる反応として多数の報告がある。しかし、これはニカロン繊維中の酸素分布が不均一で特に材料表面が酸素リッチなため、表面において顕著に高温熱分解反応が起こり SiC の異常粒成長や表面二層構造 (Skin-Core Effect) を招く結果、表面欠陥から繊維破断が起こりやすくなるためである。一方、今回の Si-C-O バルクセラミックスの場合は、高温化学反応に関与する炭素および酸素源が材料中で広く均一分布しているため、材料内部でこのシリカの熱炭素還元反応が均質に起こり得た。加えて、バルク体内部には、PCS のセラミゼーション中に系外に生成脱離した熱分解ガスによって自然形成された開気孔が多数含まれており、式 (2) - (3) の気相反応も活発に起こりうる。さらに、反応に重要な SiO ガスの系外拡散による重量ロスを低減し SiC への変換効率を高めるために、熱処理プログラムも熱力学計算に基づいて工夫した。その結果、固相の密度低下や構造破壊を伴うことなく、1500-1700°C の高温熱処理によって Si-C-O バルクセラミックスの Si:C:O 化学組成比を広範囲に調整することに成功した (図 2)。実際に得られた化学組成幅は酸素量およびそれに対応する炭素

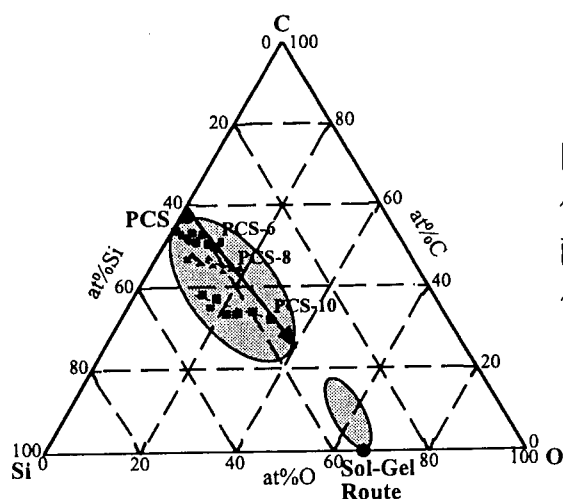


図 2 焼成後の熱炭素還元反応により化学組成の変化が可能な領域 (矢印は酸素含有量増加に伴う焼成時の組成変化を示す)

量がそれぞれ 8-30wt% および 34-20wt% となり、これらの値は近年注目されている炭素修飾したポリシロキサンポリマーからゾルゲル法によって作製される Si-C-O ガラスセラミックス<sup>12)</sup>の化学組成と比較して、高炭素・低酸素領域に大きくシフトしている。さらに、Si 原子周囲の原子間結合様式において Si-C 結合に基づく共有結合性が高いこともエネルギー損失分光分析 (EELS) で明らかにされており、優れた熱機械特性を示すことが期待される。

### 3. バルク体のセラミゼーション解析

#### 3. 1 焼結性と結晶性

ニカロン等のプレカーサー繊維材料では、セラミックス化段階における高分子体

からアモルファス構造さらに結晶化に至るまでの微構造変化について、様々な機器分析から得られるデータを基にして詳細多数に報告されている。これらのデータは、その後、薄膜や複合材料用マトリックスソースといったPCSから新規合成された各種SiC系プレカーサーセラミックスの構造解析に関しても、比較指標として広く利用されてきた。しかし実際には、純度（特に酸素量）だけでなく材料形態によっても観察・測定される微構造変化の様子は少なからず異なっており、すべてのPCS系プレカーサーセラミックスがわずかに直径15 $\mu\text{m}$ の繊維材料と全く同一なセラミゼーション過程を経てSi-C-Oセラミックスに変化するとは考えにくい。今回初めて合成されたPCS系プレカーサーセラミックスについては、バルク形状であるためにそのセラミゼーション中の焼結性に関する議論及び検討が可能であり、非常に興味深い。この結果は、連続強化繊維の影響を除外して単独での材料解析が容易でないPCS系複合材料用マトリックスソースのセラミゼーション過程の解明、さらには最重要懸案事項であるマトリックス相の密度向上のための改質研究にも役立つものと想像される。そこで本研究では、特に助剂的効果が期待できる酸素成分によるPCSの焼結性への寄与を調べることを第一の目的とした。

酸素濃度の異なる3種類のPCSバルク試片を、実際の連続昇温によるセラミゼーション過程に準じた条件下において熱機械分析装置（熱膨張計）に供した。500 $^{\circ}\text{C}$ 以下で熱膨張を示した後、熱分解ガスの放出に伴って急激な熱収縮が観察された。その後、すべての試片はよく似た収縮挙動を示したにも関わらず、900 $^{\circ}\text{C}$ 以上では酸素濃度が高い試片ほど強く収縮する挙動が認められた。セラミゼーション熱処理の完了時には、酸素濃度が12%差に対して最大3%余りもの収縮差が生じた。水銀ポロシメーター測定（ $\mu\text{m}$ レベル）によると、酸素濃度が高い試片ほどSi-C-Oバルクセラミックスへと焼成された際に、微構造に含まれるポア濃度及びその平均径が減じられていることが明らかとなった。さらに、詳細に粉末X線小角散乱法（SAXS）を用いて各温度で焼成を中断したPCSバルク試片のマイクロボイド解析（ $\text{\AA}$ レベル）を行ったところ、酸素を全く含まない試片は焼成温度が900 $^{\circ}\text{C}$ からマイクロボイドの大量発生が観察され、1100 $^{\circ}\text{C}$ でほぼ発生飽和状態を迎えることが明らかとなった（図3）。この1100 $^{\circ}\text{C}$ は未だセラミゼーションが完了する焼成温度ではないため、PCS試片からの熱分解ガスの脱離が、既に微構造中に大量発生しているマイクロボイドを通じて比較的スムーズに起こるためにボイドの発生飽和域が観察されたと推察している。一方、酸素を多く含む試片は焼成温度の上昇につれて、マイクロボイドの発生率と平均径が緩やかな右上がり曲線を示し、両者は最終的にともに酸素を含まないサンプルと比較して1/2程度の低い値を示した。熱分解ガスの発生挙動に差が認められないにもかかわらず、ボイド径の拡大が抑制されているという今回のデータは焼成中にボイド拡大と逆方向の力が働いたことを客観的に示す興味深いデータとなった。また、酸素量の多いPCSバルク試片は焼成後の微構造にしめるSiC粒径が小さく、SiC相の存在分率も40%程度となり、酸素を含まない試片の示す70%程度よりもかなり低い値を示すなど、アモルファスSiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>相が多く存在している特徴も明らかとなった。

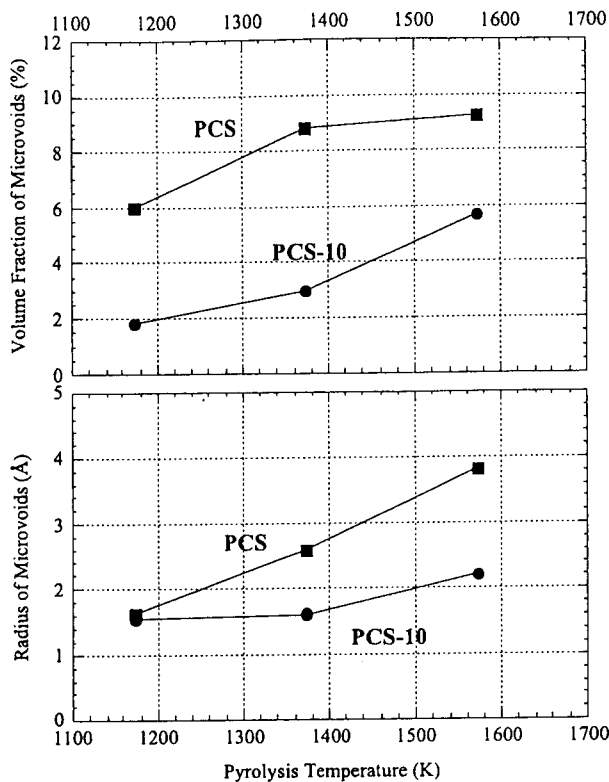


図3 X線小角散乱法による焼成中に発生するマイクロボイドの比較：PCS（無酸素）と PCS-10（酸素を含む）

以上から推察すると、粉末冶金セラミックスと比較して、プレカーサーセラミックスはその焼成中に熱分解ガスの放出に伴うマイクロボイド発生と固体密度上昇を伴う焼結の2現象が共生しているものと考えられる（図4）。特に、前者が焼成中の比較的低温域から活発に生じるため、このマイクロボイドの発生を抑制しなければ焼成後期においてバルク体の急激な密度上昇は望めない。Si-C-Oバルクセラミックスにおいて酸素成分は900℃以降の焼成後期に、(1)拡大しつつあるマイクロボイドに対して径収縮させるような働きを加える。さらに本来はSi-C結合を強固に形成しやすい結合環境中に酸素原子が割り込んで、 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ アモルファス構造をより長く保持できるために、(2)急激なSi-C結合ネットワーク構築とその結晶化にともなう組織損傷の影響を防ぎやすいと考えられるため、以上の2点がPCSバルク体の焼結性を高める酸素成分の役割と結論づけた。

### 3. 2 微構造発達に及ぼす諸因子

酸素濃度が高く、良好な焼結挙動（材料密度の向上）を示す PCS バルク試片はセラミゼーション終了後に微構造に占める SiC 結晶の割合が低く、アモルファス  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$  相が多く存在するセラミックスに変換されることが明らかとなった。ここで疑問となるのは、大きく影響を与えていると推測できるものの、化学組成（酸素濃度）の違いのみで PCS バルク試片のセラミゼーション中の微構造発達過程のすべてを説明可能か否かという点である。詳細なセラミゼーション解析のためには、材料密度や熱処理雰囲気といったプロセス中の他の重要な実験環境因子も、どの程度 Si-C-O バルクセラミックスの微構造形成に影響を及ぼしているのかを検討する必要がある。

特に、一般のセラミックス材料においても多数の報告例があるように、プレカー

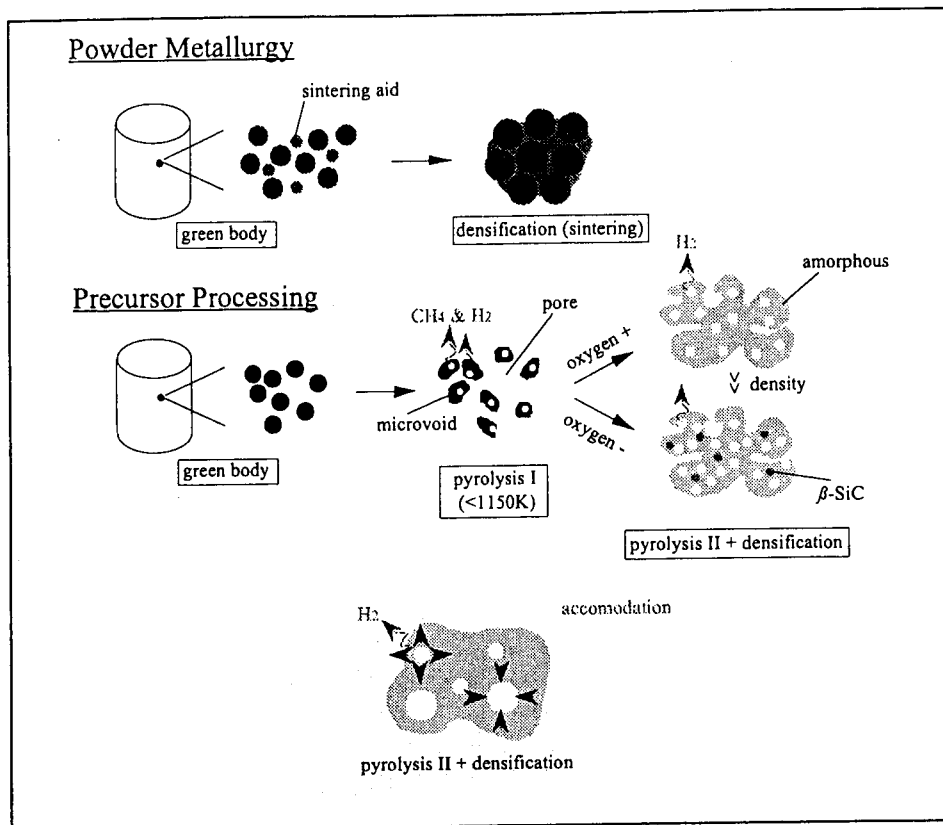


図4 粉末冶金セラミックスとプレカーサーセラミックスとの焼結挙動メカニズムの比較： プレカーサーセラミックスは焼成中にガス発生を伴うことに注目。さらに酸素成分はガス発生によって拡大するポアを収縮する方向に作用する。

サーセラミックスにおいても材料密度と微構造発達の間大きく相関性があることが予想される。そこで、酸素導入操作が終了した同一ロットの均一化学組成の PCS 粉体から、CIP プログラムを調整して得られた圧粉体密度のみが異なる 3 種類の PCS バルク試片を作製して、それらのセラミゼーション終了後の結晶性の差について調べた。XRD 測定や TEM 観察によると、圧粉体密度が高い PCS バルク試片は、前項で報告した酸素濃度が高い試片の場合と酷似して SiC 結晶性が乏しく、アモルファス構造をもつ領域が数多く観察された (図 5)。しかし、サンプル間に酸素濃度の差はないため、このアモルファス領域の量的な差は  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  相ではなく、セラミゼーション中に結晶化および粒成長の遅れた SiC アモルファス領域の差である。つまり、高い圧粉体密度は PCS 試片のアモルファス領域のセラミゼーションを遅らせる影響をもたらした。

通常、アモルファス固体は熱処理温度の上昇に伴い、核生成と成長の 2 過程が微構造中で進行する。熱力学的には圧粉体密度は温度パラメーターと等価と考えられ、核生成を起こすための自由エネルギー障壁に影響を及ぼす<sup>13)</sup>とされている。実際、



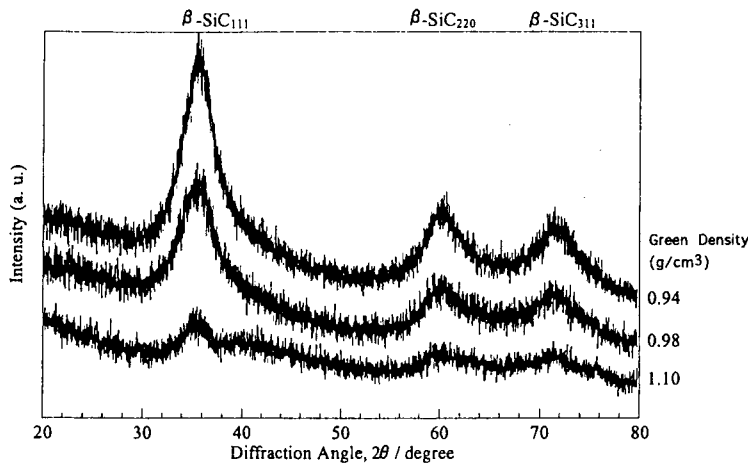
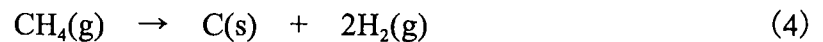


図5 圧粉体密度の異なる PCS 試片のセラミゼーション後の結晶性の違い

同一材料であっても圧粉体密度の上昇とともに核形成が活発化し結晶化も促進され、低温度であっても粒成長が活発に起こる事例がよく観察されている。しかし、今回の実験結果はこれとは全く正反対のユニークな傾向を示しており、プレカーサーセラミックスの場合はこの理論が当てはまらないことが考えられる。他のアモルファス材料と異なり、プレカーサーセラミックスではセラミゼーション熱処理中に熱分解ガスの発生・脱離といった現象があるため、これらの挙動が熱処理後期の結晶化現象と大きく関連しているものと推察される。すなわち、圧粉体密度が高い PCS 試片では初期段階で熱分解生成ガスが系外に拡散・放出されにくく、高まった自生ガス圧の効果により更なるガス生成が抑制され、セラミックス化するための SiC 骨格の形成が遅れたものと思われる。さらに、炭化水素系ガスの一部が (4) 式に表される相互気相反応により微構造中に炭素生成をもたらすことも考えられる。



実際、層状構造をもつ炭素相（遊離炭素）が圧粉体密度が高かった Si-C-O バルクセラミックス中においてよく観察されており、既報の各種ガス分析データを使用して得られた熱力学計算結果も (4) 式による炭素生成の可能性を示した。この遊離炭素相を多く含む Si-C-O バルクセラミックスは、ほぼ同一組成の実用材料であるニカロン繊維と比較して、1500°C以上の高温暴露試験でも SiC 結晶粒の成長粗大化が遅く熱安定性に優れているという結果も得た。この理由として、SiC 結晶粒界を取り囲むように配置している遊離炭素のチェーンが SiC 結晶粒子間の接触・食い合いによる粗大粒成長を抑制する働きを示したものと推測している。

材料密度と結晶性の関係は、特殊な製造法（溶融紡糸）によるため成形密度を制御することができない繊維材料ではこれまで全く報告例のない結果であり、プレカーサーセラミックス材料はセラミゼーション中の炭化水素系ガスの発生状態に微構造発達の様子が大きく影響を受けることが明らかとなった。すなわち、PCS 試片中

の酸素濃度はセラミゼーション中に密度上昇効果を与え、SiCの結晶化および粒成長を抑制する作用がある一方で、圧粉体密度はセラミゼーション現象の進行そのものを遅らせる作用をするというような、熱分解ガス発生を伴うプレカーサーバルクセラミックス特有の全く新しい知見を得ることができた。

一方、セラミゼーション熱処理中の昇温速度をかなり速めたPCS試片はアモルファス相の結晶化が速く進行した。前述した考察に基づけば、炭化水素系ガスの発生する温度域が高温側にシフトして(4)式の相互気相反応が起こるための熱力学条件を満足せず、一方的な系外へのガス放出による材料結晶化を示したものと推測できる。また、熱処理雰囲気については、アルゴン中に比較して窒素中焼成した場合、バルク体のごく表面層(1 $\mu$ m以下)においてSiC結晶化があまり進行していない領域が検出された。これは、表面層では特に炭化水素系ガスの脱離に伴って発生すると思われるSi結合周囲のフリーラジカルに、新たに雰囲気窒素が結合してSi-C-N(-O)アモルファス構造を形成してSiC結晶化が進行しにくくなったものと考えている。実際、バルク体表面層における窒素成分の吸着現象はオージェ電子分光分析(AES)によって確認されている。以上の結果は、ガス発生を伴うプレカーサーセラミックスの合成過程において高分子構造からセラミックス構造へと変換する際に、分子構造中の結合の切断や再結合が活発に起こっていることを示唆している。

#### 4. まとめ

本研究では、これまで得られていなかったバルク形状のPCS系Si-C-Oセラミックスの合成に成功した。PCSは他のSi系セラミックスプレカーサーと比較して非常に安定で、室温大気中でも危険性が伴わず大変ハンドリングしやすいなどの特徴を持ち、耐熱ニカロン繊維も合成される工業的に優れたポリマーである。しかし、逆にこの特徴が意味するものは、その分子構造が容易に開鎖および架橋することなく、たとえ焼成をおこなってもおよそバルク体とは呼べない気泡だらけの塊状のセラミックスしか得られないことである。今回のバルク合成では熱酸化架橋というニカロンの開発にも適用された古典的手法を用いた。しかし、バルク材料中に導入される酸素分布量の均一性を図り、さらに高温熱処理も組み合わせてSi:C:O化学組成の変化も試みるなど、一口にPCS系Si-C-Oセラミックスといってもその特徴はこれまでのPCS系材料と全く違っていると言える。特に、バルク形状のSi-C-Oセラミックスを初めて作製できたことにより、その焼結性やセラミゼーション機構に及ぼす酸素濃度やバルク形状の影響といったこれまでに全く得ることの出来なかった数多くのデータを得ることができた。これらは、近年活発化しているプレカーサー系セラミックス基複合材料におけるマトリックス相の高密度化研究にも有益な指標を与えるであろう。

とりわけ、わずかに数パーセントの酸素濃度の違いによって、PCSバルク試片の緻密化現象や微構造発達に大きな差が出るという結果は当初予期しないことであった。このことは現在盛んに行われているプレカーサーバルクセラミックスの改質研究において、プロセッシング初期(グリーン体作製)にポアやクラックの発生を防ぐこ

とのみに腐心するだけでは、指命課題となっている究極的な材料密度の改善を計ることは到底不可能であることを示唆しているかもしれない。すなわち、プレカーサー一体とセラミックス体間の自由エネルギー差のみを焼結駆動力にするのではなく、焼結助剂的な役割を果たす構成成分の積極的な選択や焼結性を飛躍的に向上させるような新規プロセスの導入が、特にバルク体のプレカーサーセラミックスの将来性のために重要なキーポイントであることを予想させる。

## 5. 文献

- 1) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, and K. Okamura, "Development of a Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength," *Nature*, **261** 683-85 (1976).
- 2) R. W. Rice, "Ceramics from Polymer Pyrolysis, Opportunities and Needs – A Materials Perspective," *Am. Ceram. Bull.*, **62** 889-892 (1983).
- 3) R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder, and R. J. Brook, "Synthesis of Dense Silicon-Based Ceramics at Low Temperatures," *Nature*, **355** 714-16 (1992).
- 4) P. Greil, "Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Pre ceramic Polymers," *J. Am Ceram. Soc.*, **78** 835-848 (1995).
- 5) J. Bill and F. Aldinger, "Progress in Materials Synthesis," *Z. Metallk.*, **87** 827-40 (1996).
- 6) K. Kakimoto, F. Wakai, J. Bill, and F. Aldinger, "Composition Change of Polycarbosilane-Derived SiC Ceramics by Carbothermic Reduction", *Proc. 6th Int. Symp. Ceram. Mater. & Components for Engines*, eds. K. Niihara et al., Arita, Japan, 1997, pp. 866-70.
- 7) K. Kakimoto, F. Wakai, J. Bill, and F. Aldinger, "Synthesis of Si-C-O Bulk Ceramics with Various Chemical Compositions from Polycarbosilane," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** 2337-41 (1999).
- 8) K. Kakimoto, F. Wakai, J. Bill, and F. Aldinger, "Fabrication of Polycarbosilane-Derived SiC Bulk Ceramics by Carbothermic Reduction: Effect of Green Density on Crystallinity of Pyrolyzed Compacts," *NanoStructured Materials*, **12** 175-78 (1999).
- 9) K. Kaneko and K. Kakimoto, "Nano-Structural Characterization and Nano-Chemical Analysis of Polycarbosilane-Derived Si-C-O Ceramics," *J. Non-Cryst. Solids.*, submitted.
- 10) K. Kakimoto, F. Wakai, J. Bill, and F. Aldinger, "Processing Analysis of Polycarbosilane-Derived Si-C-O Bulk Ceramics during Pyrolysis Conversion," in preparation.
- 11) V. D. Krstic, "Production of Fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** 170-174 (1992).
- 12) G. D. Sorarù, G. D'Andrea, R. Campostrini, F. Babonneau, and G. Mariotto, "Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol-Gel Precursors Containing Si-H Bonds," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** 379-87 (1995).
- 13) W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," 2nd ed., Wiley, New York, 1976, pp. 286.