

# 研究紹介

## 各種炭素源を用いたSiCの合成

### 1 はじめに

SiCは耐酸化性が高い、熱伝導率が高い、熱膨張係数が低い、低密度、高強度など高温構造材料としての利点が多いことから、最も多用されている炭化物の1つである。SiCの工業的製造方法にはアチソン法が有名である。アチソン法とは、電気抵抗炉で炭素材料と珪砂あるいは石英砂を1700-2500℃で加熱し、炭素還元法により $\alpha$ -SiCを生成させる方法である。この方法は合成量が多く工業向けであるが、電力使用量が多いことおよび高温焼成のために $\beta$ -SiCの製造が困難であるという特徴がある。

一方、アチソン法では生成が困難な $\beta$ -SiCの製造方法には気相反応法が用いられている。気相反応法とは、SiとCを含む有機系ガスの熱分解を利用してSiCを製造する方法である。この方法は、粒径が小さなSiCを得られるが、 $\alpha$ -SiCの製造方法と比較してコストが高い、大量生産が困難であるという特徴がある。

SiC材料の工業的役割は大きく、製造にかかるコストダウン（低温合成）、粒径制御および結晶形制御などを目的として、未だSiC合成の研究がなされている。その中でも、近年の報告ではSiCの原料にもみ殻を使用した合成方法が良く報告されている。もみ殻は熱処理することで炭素が得られ、このもみ殻炭に含まれる不純物（灰分）の87-97%は $\text{SiO}_2$ であると報告されている。つまり、もみ殻あるいはもみ殻炭の使用はアチソン法で使用される原料で構成されており、SiCの合成原料として適した産業廃棄物と言える。更に、この方法で合成されるSiCは、合成温度が1500℃とアチソン法と比較して低温であることや合成されたSiCが $\beta$ 型であり、気相法よりも安価で多量合成可能な製造方法として紹介されている。

当財団では、これまで、岡山県真庭市に集積される集積材、特に未利用である樹皮を用いて複合炭化物の合成を試みてきた。その結果、1000℃で熱処理して得られた樹皮炭からも単相である複合炭化物の合成に成功した。この結果および先述した近年における報告から、樹皮炭もSiCの原料と使用可能と思われる。そこで、本研究では、未利用樹皮の再利用先の1つとして、SiC合成における炭素原料への応用が可能か否かについて検討を行った。

### 2 実験

樹皮炭は1000℃、非酸化雰囲気下で熱処理し、炭素含有量約90%の樹皮炭を得た。また、灰分における $\text{SiO}_2$ 量を把握するために、樹皮炭を900℃、12時間、大気雰囲気中で熱処理し、得られた灰分をXRFにて分析した。

SiCの合成は、炭素源に鱗状黒鉛（粒径-200M、純度98%以上）、カーボンブラック（平均粒径70nm、揮発分0.6%）、1000℃で熱処理した樹皮炭（粒径-45 $\mu\text{m}$ 、純度88.2%）および比較材として100℃で乾燥した樹皮粉（粒

径不明、純度15%と仮定）を用いた。鱗状黒鉛、カーボンブラック、樹皮炭の純度はそれぞれ異なるが考慮せずに、樹皮粉は炭素純度が低いために100%換算して、それぞれ取り扱うこととした。

各炭素原料とメタシリ（-45 $\mu\text{m}$ ）をアルミナ乳鉢でC:Si=1:1（mol比）になるように混合した。混合粉末は、1200および1300℃、5時間、Ar中にて熱処理した。熱処理後の生成鉱物相は熱処理後粉末約0.3gを粉末X線回折（XRD）で同定した。

### 3 結果および考察

図1に木質の各温度での熱処理後の重量変化率を示す。いずれの木質も300℃で急激な重量減少を示し、800℃以上ではほぼ重量減少しない結果となった。300℃で観察された重量減少はセルロースやリグニンといった植物由来の有機成分の分解と思われる。また、1000℃熱処理後の樹皮の残炭率は約20%であったが、誤差を考慮し、木質の平均値の約17%とし、樹皮の炭素含有量は、残炭の約90%が純炭素であることから15%とした。

表1に木質の灰分の化学組成を示す。木質の灰分における $\text{SiO}_2$ 量は、樹皮で最も高く17.4mass%、広葉樹が最も低く1.3mass%であった。木質種において変化がみられたものの、もみ殻と比較して非常に低い値となった。

図2に1200℃、5h、Ar雰囲気中で合成したSiCのXRDパターンを示す。3C-SiCの生成が確認されたのは、炭素源にカーボンブラック、樹皮炭、樹皮粉を用いた場合であった。この結果より、SiCの合成には非晶質炭素が適している可能性が高い。また、全ての試料で出発原料であるSiが同定され、完全反応していない事がわかった。

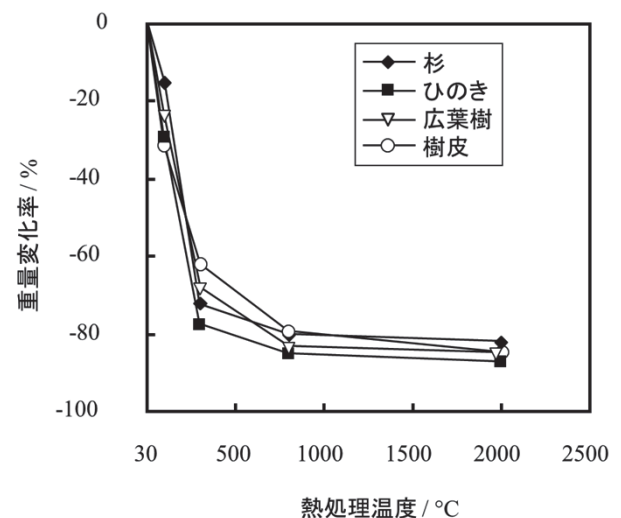
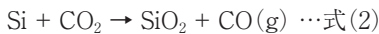
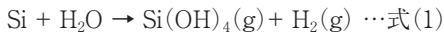


図1 各木質における熱処理後の重量変化率

図3に1300℃、5h、Ar雰囲気中で合成したSiCのXRDパターンを示す。すべての試料で3C-SiCが観察されたが、そのピーク強度は黒鉛<カーボンブラック<樹皮炭<樹皮であり、樹皮はほぼ単相の3C-SiCとなっていた。カーボンブラックも黒鉛と同様な固相-固相反応によりSiCが生成するならば、反応はほぼ進行しないはずであるが多くのβ-SiC (3C-SiC) の生成が認められた。これは、カーボンブラックが保有している揮発成分や官能基がSiC生成に影響を与えた可能性がある。樹皮炭もわずかなではあるがガス種が発生するため、ガス種が関与することでSiCの生成が促進されたと思われる。樹皮粉を用いた場合は最も多くのSiCの生成が認められ、1300℃熱処理ではβ-SiC (3C-SiC) 単相になるまで生成が促進していた。一般的に、木質は700℃付近までにCO、H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>を始めとする分解ガスを多量に発生させることが報告されている。樹皮粉ではほぼ単相のSiCが得られた理由として、カーボンブラックや樹皮炭以上にガス種の発生が多かったことが考えられる。その他に、樹皮粉の熱処理後のわずかな生成物がSiO<sub>2</sub>であるならば(XRDパターンにおいてSiO<sub>2</sub>とグラファイトの第一強線は同じ位置であり、且つ、非晶質は同様なブロードを示す)、低温領域で樹皮粉から発生するガス種とSiとの反応で式(1)や(2)などが進行し、このガス種が1200-1300℃では炭素と反応する(式(3)および(4): 諸言で先述したβ-SiCの製造方法である気相反応法に類似した反応)ことでSiCを生成した可能性も推測される。



以上結果から、SiC合成の炭素源は、非晶質炭素が適していると思われたが、木質やカーボンブラックの様なSiC生成に影響を与える分解ガスを発生させる炭素源が適していることが新たにわかった。

#### 4 まとめ

SiC生成における炭素源の影響を調査した結果、黒鉛と比較して木質系やカーボンブラック使用時では、揮発成分の関与によるSiC生成の促進のために生成温度を低温化することが可能であった。特に樹皮粉では、ほぼ単相のβ-SiCを得ることも可能であった。

表1 各木質の灰分の化学組成

	樹皮炭	杉炭	ひのき炭	広葉樹炭
	Mass%			
CaO	60.0	53.0	66.0	65.0
K <sub>2</sub> O	8.2	14.7	13.6	15.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.1	11.3	0.6	0.6
MgO	2.7	9.4	13.0	9.0
SiO <sub>2</sub>	17.4	2.5	1.4	1.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.4	2.0	4.2	6.9
Na <sub>2</sub> O	0.7	0.5	0.6	0.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	0.5	0.5	0.5

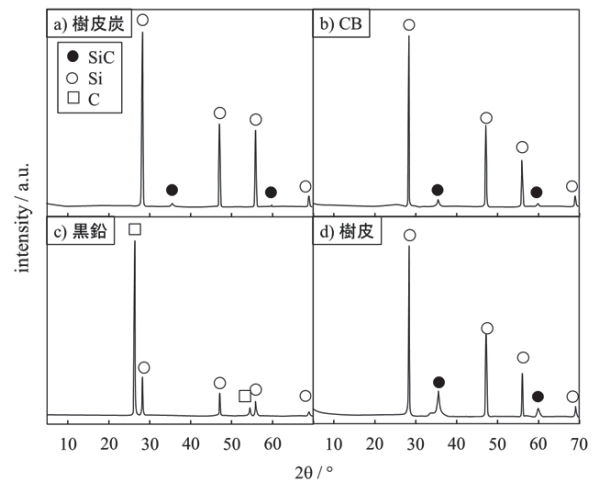


図2 1200℃、5h、Ar雰囲気中での合成後のXRDパターン

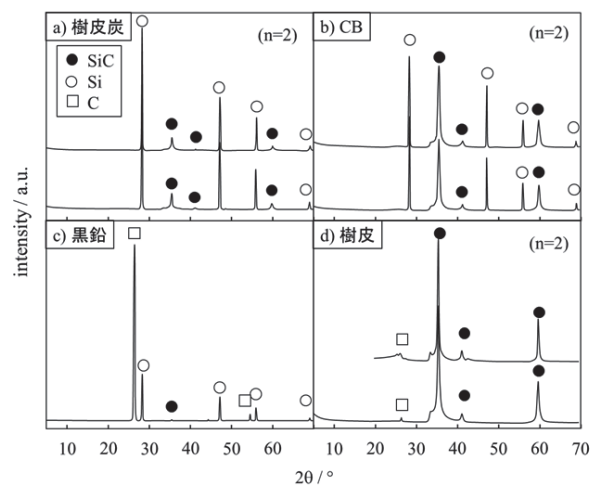


図3 1300℃、5h、Ar雰囲気中での合成後のXRDパターン

(主任研究員 前田 朋之)