微細な $\text{SiO}_2\text{-C}$ 混合粉末からの SiC の合成

村川紀博・中島睦男

三井東圧化学(株)総合研究所, 247 横浜市栄区笠間町 1190

Synthesis of SiC from Fine $\text{SiO}_2\text{-C}$ Mixed Powders

Norihiro MURAKAWA and Mutsuo NAKAJIMA

Central Research Institute, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., 1190, Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama-shi 247

[Received March 20, 1991; Accepted May, 23, 1991]

Mixed powders containing silica and carbon were chemically synthesized by spraying a mixture of silicon tetrachloride and heavy oil into air-propane flame. The particle size of the mixed powders was less than 1 micron and each particle contained both silica and carbon. Fine SiC powders were obtained by heating compressed tablets of the mixed powders. The powders sintered to high density by pressureless sintering method. SiC whiskers were also obtained by heating the mixed powders without compression. The whiskers had high crystallinity.

Key-words : $\text{SiO}_2\text{-C}$ mixed powder, SiC powder, SiC whisker

1. 緒 言

焼結体用の炭化ケイ素粉末は、サブミクロンの微粒子であることが必要で、また粒子径分布が狭く、二次凝集がなく、高純度であることが望ましいとされている。

現在工業的に確立されている炭化ケイ素粉末の製造法は次の三通りである。①アチソン法で得られる α 型炭化ケイ素インゴットを微粉碎する方法¹⁾、②シリカと炭素の粉末を 2000°C 以下で加熱して、 $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ の反応で β 型炭化ケイ素の粗粒を製造し、これを微粉碎する方法²⁾、③シリコンと炭素を 1400°C 以下で直接反応させ、 β 型炭化ケイ素の粗粒を製造しこれを微粉碎する方法³⁾。これらの方法によって得られる炭化ケイ素は、粉碎工程によって微粒化されるため、粒子径分布は広くなり、高純度となり難い問題がある。このため気相反応法^{4)~6)}などによって、粉碎せずにサブミクロンの微粒子を合成する方法も研究されている。

著者らはシリカと炭素の粉末を加熱する方法において、シリカと炭素とが極めてミクロに混合された状態であれば、加熱して合成される炭化ケイ素粉末は、そのまま微粒子であることを期待し、またこのシリカと炭素とが極めてミクロな混合状態にある粉末（以下、混合粉末と略称する）は、火炎中にケイ素化合物と重質油との混合液を噴霧して、化学的にシリカと炭素を同時に合成することによって得られることを期待して実験を行った。この結果、混合粉末は粉末の単一粒子の中にシリカと炭素とが共存する状態で得られ、混合粉末を加熱して合成される炭化ケイ素粉

末は、そのまま粒子径分布が狭い微粒子として得ることができた^{7),8)}。また混合粉末を加熱する条件によっては、炭化ケイ素ウィスカーも得ることができた⁹⁾。

これら混合粉末の特性、炭化ケイ素の合成条件、炭化ケイ素の特性について報告する。

2. 実 験

2.1 混合粉末の製造

図1に示した耐火炉材を内貼りした反応容器（内径300 mm, 長さ3 m）に、空気ダクトより空気を、ガスバーナーよりプロパンガスを送入して火炎を発生させ、この火炎中に SiCl_4 と重質油の混合液を、フィードノズルより注入して、煙状のエ어로ゾルを生成させた。エ어로ゾルは排出ダクトより反応系外に導き出され、バックフィルターで気固分離して混合粉末を得た。

2.2 混合粉末の特性評価

次の物性値によって、混合粉末の特性を評価した。

(a) シリカと炭素のモル比：混合粉末を空気中で 650°C に加熱し、炭素を燃焼除去したときの重量減と、シリカ残量より求めた値で、炭素モル分率をシリカモル分率で除した値。

(b) N_2 ガス吸着による BET 法で測定した比表面積値：混合粉末、及び混合粉末を空気中で 650°C に加熱し、炭素を燃焼除去して残存したシリカ、及び混合粉末を 55% フッ化水素酸水溶液に浸した後、水洗してシリカを溶解・除去して得た炭素粉末の3種の粉末を測定。

2.3 炭化ケイ素の合成

混合粉末100重量部に、成形助剤としてタール質バインダーを25重量部加え、ヘンシェルミキサーにて混練した

Fig. 1 Model of the reactor to obtain $\text{SiO}_2\text{-C}$ mixed powders.

後、荷重が 1 t/cm^2 の一軸プレス成形によって密度が 0.90 g/cm^3 、寸法が $40 \text{ mm}\phi \times 20 \text{ mm}h$ のタブレット状に成形し、これを 1 l の黒鉛製のつば内に設置し、高周波加熱炉にて窒素ガス雰囲気中、所定温度で30分間加熱して合成品を得た。合成品は余剰炭素を空气中で 650°C に加熱して燃焼・除去した後、フッ化水素酸にて処理し、水洗乾燥して試料とした。なお後粉碎は行っていない。

タール質バインダーを加えずに、採取した状態の、かさ比重が 0.08 g/cm^3 の混合粉末 10 g を、 1 l の黒鉛製のつば内に設置して 1500°C 、 1700°C でそれぞれ1時間加熱し、同様に洗浄処理した合成も行った。

2.4 機械的に混合した原料からの炭化ケイ素粉末

シリカ微粉末（商品名アエロジル、比表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ）と炭素微粉末（ケッチェンブラック、比表面積 $510 \text{ m}^2/\text{g}$ ）とを、 $\text{C/SiO}_2=7.5$ となるよう、4:6の重量割合でヘンシェルミキサーを用いて、機械的に混合した粉末 100 重量部に先の混合粉末と同様にして、タール質バインダーを加えて混練した後、タブレットにした状態で、所定の温度で30分間加熱した後、余剰炭素とシリカを除去して炭化ケイ素粉末を合成した。

2.5 炭化ケイ素粉末の特性評価

次の物性値によって、炭化ケイ素の特性を評価した。

(a) 比表面積：炭化ケイ素粉末の、 N_2 ガス吸着による BET 法で測定した比表面積値。

(b) 圧粉体密度：炭化ケイ素粉末の 1 g を 300 kg/cm^2 の一軸加圧によって、直径 10 mm のタブレットに金型成形した後、 2 t/cm^2 の静水圧を付加してラバープレスした粉末成形体の密度。

(c) 焼結体密度：炭化ケイ素粉末 100 重量部に焼結助剤のホウ素（Starck 社の無定形金属ホウ素粉末）と炭素（比表面積が $120 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック）をそれぞれ 0.3 重量部と 2 重量部を加えた粉末 1 g を、上と同様にして成形した後、 1 気圧のアルゴン雰囲気中で 2100°C 、 15 分間加熱して得た焼結体の密度。

2.6 形態観察

透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）

を用いて、混合粉末、炭化ケイ素の形態を観察した。またウィスカーの電子線回折像を観察した。

3. 結 果

3.1 混合粉末の混合形態

表1の混合粉末の特性より、混合粉末中のシリカと炭素とは、特異な混合形態を呈していることが分かった。すなわち混合粉末の比表面積は $45.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であるが、炭素を除去して残存したシリカの比表面積は $490 \text{ m}^2/\text{g}$ と増加し、またシリカを除去して残存した炭素の比表面積も $459 \text{ m}^2/\text{g}$ と増加する。 $\text{C/SiO}_2=7.5$ よりシリカは 40.0 重量％、炭素は 60.0 重量％であり、比表面積に加成則があるとすれば混合粉末の比表面積は $(490 \times 0.4 + 459 \times 0.6) = 471 \text{ m}^2/\text{g}$ となるはずであるが、実測値 $45.2 \text{ m}^2/\text{g}$ は計算値の1割以下である。一方で、シリカ微粉末と炭素微粉末とを機械的に混合した粉末の比表面積の計算値 $(300 \times 0.4 + 510 \times 0.6) = 426 \text{ m}^2/\text{g}$ は、実測値 $425 \text{ m}^2/\text{g}$ とほぼ一致していた。このことは、混合粉末の粒子の内部でシリカと炭素とは、その表面のかんりの部分を、お互いに粒子の内部で接触させた、混合状態となっていると判断される。

このような混合状態は電子顕微鏡像からも推察することができる。図2(a), (b), (c)はそれぞれ混合粉末の、混合粉末より炭素を燃焼・除去して残存したシリカの、混合粉末よりシリカを溶解・除去して得た炭素粉末の TEM 像を示したものである。混合粉末は一次粒子径が $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の、二次凝集体と観察される。シリカは二次凝集体の大きさは混合粉末と同等であるが、一次粒子の輪郭が不明瞭になり、混合粉末の一次粒子よりも微細な粒子の集合体のように観られる。一方で炭素は、やはり二次凝集体の大きさは混合粉末と同等であるが、混合粉末に比較して粒子がまだら状に観られ、殻状の形状の粒子も観察される。このようにシリカと炭素とが、混合粉末とは異なった形態で観られることは、両者が粒子の中で入り混じった状態の混合粉末より、一方が除去された状態となっているためである。

これらより、混合粉末はサブミクロンの微粒子でありな

Table 1. Properties of SiO_2 -C mixed powders and SiC powders.

Mixed powders	Properties of mixed powders				Properties of SiC powders		
	C/SiO ₂	BET	SiO ₂ -BET	C-BET	BET	Green density	Sintered density
		m ² /g	m ² /g	m ² /g	m ² /g	g/cm ³	g/cm ³
Chemically mixed	7.5	45.2	490 ¹⁾	459 ²⁾	12.7	1.82	3.11
Mechanically mixed	7.5	425	300 ³⁾	510 ⁴⁾	11.4	1.58	2.76

1) BET of SiO_2 obtained by burning chemically mixed powder

2) BET of carbon obtained by excluding SiO_2 from chemically mixed powder

3) BET of SiO_2 as raw material of mechanically mixed powder

4) BET of carbon as raw material of mechanically mixed powder

Fig. 2 TEM images : (a) mixed powders, (b) silica powders, (c) carbon powders.

Fig. 3 SEM images of SiC obtained from SiO_2 -C mixed powder. Bulk density of mixed powder and firing temperature : (a) 0.08 g/cm^3 , 1500°C ; (b) 0.90 g/cm^3 , 1700°C ; (c) 0.08 g/cm^3 , 1700°C .

がら、その単一粒子の中にそれよりも小さい粒径のシリカと炭素を共存した、極めてミクロなナノコンポジットともいえる混合状態を呈しているものと判断される。

なお混合粉末の生成収率として、注入した SiCl_4 に対する得られた混合粉末中のシリカは、ケイ素を基準として 98% で、注入した重質油の炭素に対する混合粉末中の炭素は 52% であった。

3.2 合成条件と炭化ケイ素の形態

混合粉末より炭化ケイ素粉末を合成する条件として、混合粉末のかさ比重と混合粉末を加熱する温度の影響をみた。

図 3 (a) は混合粉末を、かさ比重が 0.08 g/m^3 の状態で 1500°C に 1 時間加熱した後、同様にして得た炭化ケイ素の SEM 像であり、ほとんどがウィスカーである。図 3 (b) は混合粉末をタブレット状に成形し、 1700°C に 30 分間加熱した後、余剰炭素とシリカを除去して得た、炭化ケイ素の SEM 像である。顕微鏡像より粒子の形状に異方性がない、粒状の炭化ケイ素であると観察される。また図 3 (c) はかさ比重が 0.08 g/cm^3 の状態で、 1700°C に 1 時間加熱し、同様にして得た炭化ケイ素の SEM 像であり、この場合はウィスカーと粗大粒子が混在した状態となっている。

このように同じ混合粉末から、合成条件によって炭化ケイ素のウィスカーと、粒子状の炭化ケイ素が生成すると結果が得られた。

図 4 (a) は、炭化ケイ素ウィスカーの一本の TEM 像で、図 4 (b) はその制限視野電子線回折像である。回折パター

Fig. 4 (a) TEM image of SiC whisker. (b) Selected area electron diffraction pattern of the whisker.

ンの解析より、 β -SiC の単結晶と同定された。

3.3 炭化ケイ素粒子の比較

図 5 は、化学的な本方法で合成した混合粉末のタブレッ

Fig. 5 Relations between firing temperature and specific surface area of SiC powders obtained from chemically mixed SiO_2 -C powder and mechanically mixed one.

Bulk density of mixed powders : 0.90 g/cm^3 .

トと、機械的にシリカと炭素とを混合した粉末のタブレットを $1600^\circ\sim 2000^\circ\text{C}$ の温度で加熱して、得られた炭化ケイ素の比表面積を示したものである。図5より、同じ合成温度では、本方法の混合粉末より得られた炭化ケイ素の方が、比表面積が高いことが分かる。

図6(a)は、混合粉末を 1800°C に加熱して得た、比表面積が $12.7 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭化ケイ素のTEM像であり、図6(b)は、これと比表面積が同等な、機械的に混合した粉末を 1700°C に加熱して得た、比表面積が $11.4 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭化ケイ素粉末のそれである。図6(a)では粒子径が $0.1\sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲にあると観られるのに対し、図6(b)では $0.1 \mu\text{m}$ 以下の粒子から約 $1 \mu\text{m}$ の径の粒子までが観察され、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の粒子は二次凝集しているように観察される。

また表1に示したように、前者の炭化ケイ素粉末の圧粉体密度は 1.82 g/cm^3 、焼結体密度は 3.11 g/cm^3 （理論密度の96.9%）で、後者の炭化ケイ素粉末では、圧粉体密度

Fig. 6 TEM images of SiC powders from SiO_2 -C mixed powder (a) from chemically mixed powder (firing 1800°C), (b) from mechanically mixed powder (firing 1700°C).

は 1.58 g/cm^3 、焼結体密度は 2.76 g/cm^3 （理論密度の86.0%）と、前者の方が顕著に圧粉体密度、焼結体密度が高いことが分かる。

4. 考 察

4.1 混合粉末の微細混合状態

本実験で炭化ケイ素の中間原料として用いたシリカと炭素との混合粉末は、シリカ源の SiCl_4 と、炭素源の重質油より化学的に合成して得たものである。

水蒸気を含んだ高温ガス中に SiCl_4 を注入すると、 $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ の反応によってシリカの微粉末が生成し、また酸素を含んだ火炎中に重質油を注入すると、熱分解によって炭素の微粉末が生成することはよく知られている。これらの生成機構は SiCl_4 がまず蒸発し、次にガス状の SiCl_4 より上記の反応によって SiO_2 の核が生成し、反応が進むとともに、核の周りに SiO_2 が析出して粒子が成長するものと考えられる。同様に重質油の場合も、ガス状の炭化水素より炭素の核が生成し、その核の周りに炭素が析出して粒子が成長するものと考えられる¹⁰⁾。直径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下のシリカ微粉末であるアエロジルと、炭素の微粉末であるカーボンブラックは、これらの方法によって工業的に製造されている。著者らの期待は SiCl_4 と重質油との混合液を火炎中に注入すれば、まず SiCl_4 と炭化水素とが蒸発し、これらがガス状で混合した状態となり、次に SiO_2 及び炭素の核が生成し、 SiO_2 の核の周囲に炭素が生成し、あるいは炭素の核の周囲に SiO_2 が生成して、シリカと炭素とが入り混じった微粉を得ることにあったが、3.1節「混合粉末の混合形態」に示したように、期待した結果が得られている。

4.2 炭化ケイ素のウイスキーと粒子の生成

炭化ケイ素が生成する反応は $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$ によってまず気体の SiO が生成し、次に $\text{SiO} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}$ や $\text{SiO} + 3\text{CO} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}_2$ などで SiC が生成する、固相-気相の不均一反応と考えられる¹¹⁾。

本実験では、混合粉末をかき比重が低い状態で、比較的低温で加熱するとウイスキーが生成し、かさ比重が高い状態で加熱すると粒子状の炭化ケイ素が生成するとの結果が得られた。この理由は、かさ比重が低い、したがって、空隙が多いことが、ウイスキーが成長する障害物がないためと推測する。また混合粉末はシリカと炭素との接触面積が大きいため、 $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$ によって生じる SiO と CO の分圧が高く、ウイスキーの成長に関与する $\text{SiO} + 3\text{CO} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}_2$ の反応が、起こりやすいためであり、また 1500°C 付近の温度条件が、結晶性の高い SiC を生成するに適切な成長速度を与えるためと考えられる。

逆に混合粉末をかき比重が高い状態で加熱すると、障害があるためにウイスキーが成長できず、生成する SiC は異方性がない、即ち粒子状となるものと考えられる。

4.3 炭化ケイ素粒子の比較

本方法の混合粉末より得られる炭化ケイ素粒子と、機械的にシリカと炭素を混合した粉末より得られる炭化ケイ素

粒子とを比較すると、前者の方が粒子径分布が狭いとの理由は、機械的な混合粉末ではシリカや炭素の分布が不均一であり、圧粉体内部で局所的に SiO と CO の分圧が異なるため、粒子径の分布が大きくなると考えられる。

また前者の方が、圧粉体密度、焼結体密度が高いことは、二次凝集や粗大粒子がない粉末の方が、これらの値が高いといった傾向を示している。

5. 結 論

火炎中にケイ素モノマーと重質油との混合液を噴霧してシリカとカーボンとの混合粉末を製造し、次にこの混合粉末を加熱して炭化ケイ素を合成する方法を検討して、次のような知見を得た。

(1) 混合粉末はサブミクロンの微粒子であって、その粒子の中にシリカと炭素を共存した、極めて微細な混合状態を呈する。

(2) 混合粉末を圧縮してかさ比重の高い状態で加熱すると、粉碎することなく炭化ケイ素の微粉末が生成し、こ

の炭化ケイ素粉末は常圧焼結法で、高密度に密化する。

(3) 混合粉末をかさ比重の低い状態で加熱すると、炭化ケイ素ウイスキーが生成する。

(The 6th International Meeting on Modern Ceramics Technologies, Milan, Italy, June, 1986 にて一部発表)

文 献

- 1) 宗宮重行, 猪股吉三, “炭化珪素セラミックス”, 内田老鶴圃 (1988) pp. 261-68.
- 2) 榎本 亮, セラミックス, 17, 828-33 (1982).
- 3) G. Schwier, 工業レアメタル, 73, 98-102 (1980).
- 4) 岡部安三, 北條純一, 加藤昭夫, 日化, 188-93 (1980).
- 5) 木島弼倫, 小西幹郎, 窯協, 93, 511-16 (1985).
- 6) 田中英彦, 金 哲鎬, 広田和土, セラミックス論文誌, 98, 607-10 (1990).
- 7) 三井東圧化学, 特公昭61-5647.
- 8) 宗宮重行, 猪股吉三, “炭化珪素セラミックス”, 内田老鶴圃 (1988) pp. 237-68.
- 9) 三井東圧化学, 特公昭61-2640.
- 10) カーボンブラック便覧, 図書出版社 (1971) pp. 238-40.
- 11) 宗宮重行, 猪股吉三, “炭化珪素セラミックス”, 内田老鶴圃 (1988) pp. 251-59.