シリカの熱炭素還元法によって合成した SiC 粉末の脱炭と酸化

下尾聡夫

大阪府立大学工学部金属工学科, 591 堺市百舌鳥梅町 4 丁804

Carbon Removal and Oxidation of SiC Powder Synthesized by Carbothermic Reduction of Silica

Toshio SHIMOO

Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture,
4-804, Mozu-umemachi, Sakai-shi 591

[Received March 16, 1991; Accepted July 18, 1991]

Three kinds of SiC powders were synthesized by the carbothermic reduction of SiO₂ at 1973 K in an Ar atmosphere from reagent graphite, electrode graphite and carbon black. The oxidation rates of free carbon and SiC component in these powders were measured in an O₂ gas stream at temperatures from 923 to 1573 K by the thermogravimetric analysis and the determination of CO₂ evolved. As the powders synthesized from the reagent graphite and carbon black were surrounded continuously by SiC layer, the free carbon could not be removed by oxidation. The free carbon in the powder synthesized from the electrode graphite was partly removed. The activation energy for the oxidation of free carbon was 173 kJ/mol. This oxidation was controlled by a chemical process. The oxidation of SiC component in the powder initiated at 1073 K. The oxidation rate was significantly dependent on surface state of the powder. Jander's rate equation was applicable to the oxidation rate of SiC. The activation energy varied from 217 to 283 kJ/mol. The oxidation of SiC is probably controlled by the diffusion of O²⁻ ion in the SiO₂ film formed around the SiC particles.

Key-words : Carbothermic reduction of silica, SiC powder, Free carbon, O₂ gas, Oxidation, Reaction kinetics, Reaction mechanism

1. 緒 言

低コストのβ-SiC 粉末合成法として SiO₂ の炭素還元法が重要である¹⁾。この総括反応は次式で示される。

著者らは反応(1)の化学量論比に相当する SiO₂/C=1/3の粉末混合試料を用いて、種々の観点から SiC 合成反応について速度論的検討を行ってきた^{2)~6)}。反応(1)式は(2)式と(3)式の連続反応からなる。

反応(2)式によって生成した SiO のすべてが反応(3)式によって SiC になるのではなく、一部はそのまま系外へ揮散する。したがって SiO₂ が100%還元されて反応が終了した時点で、必然的に C が残留する。SiC の純度を高めるためには未反応炭素を除去する必要がある。この除去方法としては O₂ による酸化が有効である。しかし SiC 粉末

中遊離炭素の酸化の速度論的研究は行われていない。

本研究では、炭材として試薬用黒鉛、電極用黒鉛及びカーボンブラックを用いて SiO₂ の炭素還元法によって合成した性状の異なる3種類の SiC 粉末^{2),4),6)}中の遊離炭素を O₂ によって酸化除去することを試みた。熱天秤法及び炭素定量法によって遊離炭素の酸化速度を測定し、反応機構について考察した。また SiC の酸化の反応機構については数多くの報告があるが、遊離炭素の除去と関連付けたものは見当たらない。そこで本実験条件下で遊離炭素の酸化と同時に進行する SiC の酸化機構についても検討した。

2. 実 験

供試材の SiC 粉末を下記の方法で合成した。

SiO₂ 粉末は和光純薬工業製の平均粒径143 μm の試薬級の無水ケイ酸である。炭材として和光純薬工業製の試薬用黒鉛及びカーボンブラックならびに大和田カーボン工業製の灰分0.1%以下の電極用黒鉛を用いた。ここで、それぞれの平均粒径は7.5, 4.5及び288 μm である。十分にかくはん混合した1/3のモル比の SiO₂-C 混合物を Ar 雰囲気中で1973 K に5 h 保持して SiC 粉末を合成した。以下では、上記炭材から合成した粉末をそれぞれ SiC(RG), SiC(CB) 及び SiC(EG) と称す。

SiC 粉末の組成を表1に示す。炭化ケイ素質研削材の分析法(JIS R6124)によって SiC 及び遊離 SiO₂ を定量し、残分を遊離炭素とした。本法で合成した SiC 粉末は多量の遊離炭素を含有する。これを除去するために、SiC 粉末の酸化実験を二通りの方法で行った。

Table 1. Composition of SiC powders synthesized by carbothermic reduction of silica.

powder	%SiC	%SiO ₂	%C
SiC(RG)	83.0	0.04	17.0
SiC(EG)	64.6	0.14	35.3
SiC(CB)	86.9	0.03	13.1

2.1 熱重量分析法

測定に供した熱天秤は自動記録式天秤（長計量器製）とシリコニット炉を組み合わせたものである。1 g の SiC 粉末を装入したマグネシアるつぼ（内径：20 mm，深さ：35 mm）を天秤に接続し，所定の温度に調整した炉の均熱部に吊す。炉底より $1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で O_2 を流通させた。以後，SiC 粉末の脱炭及び酸化による質量変化を連続測定した。

2.2 CO_2 生成量の測定による炭素分析法

0.1 g の SiC 粉末を入れた磁製燃焼ボート（JIS-6A，深さ：約 8 mm）を所定の温度に加熱したシリコニット炉均熱部に装入する。 $6.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の酸素気流中で SiC 粉末を酸化させて，発生した CO_2 の量を JIS 規定の溶液伝導法に基づく鋼中炭素定量装置（川鉄計量器製）によって連続測定した。

3. 結 果

3.1 熱重量分析結果

3.1.1 低温域における酸化挙動

SiC 粉末の酸化の熱天秤測定結果を図 1 に示す。測定温度は JIS の SiC 中遊離炭素定量法の温度より 100 K 低い。遊離炭素の酸化は次式で示され，質量減少をもたらす。

SiC (CB) 及び SiC (RG) では質量減少がわずかであるのに対して，SiC (EG) では質量減少が大きい。この理由として，未反応炭素の SiC 層による被覆度の差が挙げられる^{2),4),6)}。すなわち SiO_2 の炭素還元法による SiC の合成では，SiC 層が炭素粒の中心に向かって成長する⁶⁾。図 1 の結果は SiC (CB) 及び SiC (RG) 中の遊離炭素がほぼ完全に SiC 層によって被覆されていることを示唆する。したがって， O_2 による遊離炭素の酸化除去は期待できない。

SiC (EG) 粉末を用いて，923～1073 K の温度域で酸化減量を測定した結果を図 2 に示す。酸化曲線は S 字型と

なる。第 1 期は試料が実験温度に達し，反応が定常的に進行するようになる期間である。第 2 期では，質量がほぼ直線的に減少する。第 3 期では，反応可能な遊離炭素が減少し，酸化速度がしだいに低下する。各温度とも最終質量減少量は一定値に収束する。この値は約 110 mg であり，粉末中に含まれる遊離炭素（表 1）の 1/3 が除去されるに過ぎない。1073 K では，約 4 ks 以後で SiC の酸化反応⁷⁾が起こるために，質量変化は増加に転じている。

JIS では遊離炭素の酸化条件として，1123 K で 5 分保持と規定されている。本実験温度は 50 K 低いにもかかわらず，長時間の保持のために SiC の酸化が起こる。これと同様な結果が他の研究者によっても報告され，遊離炭素定量法の改良案が提唱されている^{8),9)}。

3.1.2 高温域における酸化挙動

高温では，SiC 粉末中遊離炭素のみならず SiC 自体も酸化される。1573 K における熱天秤測定結果を図 3 に示す。SiC 粉末の種類によって酸化挙動が異なる。SiC (EG) の酸化初期では遊離炭素の酸化による急激な質量減少が生じる。反応可能な遊離炭素が酸化しつくすと，SiC の酸化によって質量が増加する。最大質量減少は 90 mg であり，図 2 で得られた 110 mg より低い。高温では，SiC の酸化が活発に進行するためである。SiC (RG) 及び SiC (CB) では，反応開始時から質量増加が起こり，反応(5)式のみが進行する。この質量増加は遊離炭素が除去できない結果（図 1）とよく対応している。SiC (RG) では SiC が迅速に酸化され，約 50% の酸化率に達している。酸化後の粉末試料は緻密に焼結していた。これは SiC の酸化熱の放散が不十分であり，試料温度が実験温度以上に上昇したためと推定される。

図 4 は SiC (RG) の酸化速度に及ぼす温度の影響を示す。酸化は 1373 K 以下で緩慢であるが，1473 K 以上になると促進される。測定終了後に，前者の試料は簡単に崩壊・粉

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 1. TG curves of oxidation of SiC powders at 1023 K.

Fig. 2. TG curves of oxidation of SiC (EG) at various temperatures.

Fig. 3. TG curves of oxidation of SiC powders at 1573 K.

Fig. 4. TG curves of oxidation of SiC (RG) at various temperatures.

化したが、後者の試料は強固に焼結していた。

3.2 炭素分析法による酸化速度測定結果

図5はSiC(RG)の脱炭率 $100 \cdot \Delta W_c / W_i$ の経時変化を示す。ここに、 ΔW_c 及び W_i はそれぞれ試料粉末から CO_2 として脱炭された炭素及び初期試料の質量である。炭素定量装置には十分な O_2 が供給されるので、反応(5)式によって生成した CO は CO_2 へ完全に酸化される。図4との比較から明らかなように、この実験方法では酸化熱の蓄積による試料温度の上昇に基づくSiCの急激な酸化が起こっていない。そのため1473 K以上で酸化した試料も簡単に崩壊・粉化した。これは100 mgのSiC粉末が燃焼ボート中に薄く分布し、酸化熱の放散が容易であるためである。一方、熱重量分析法では、1 gの試料がマグネシアるつば中に約5 mmの厚さで充填される。これはSiCの酸化熱が試料中に蓄積されやすい状態にある。

図6はSiC(CB)中炭素の酸化曲線を示す。SiC(RG)と比較して酸化速度が著しく遅い。1573 Kでも、反応熱の蓄積がなく酸化の加速現象は認められない。これは酸化速度が小さく、反応熱の発生が穏やかであるためである。

SiC(EG)の酸化曲線を図7に示す。反応初期の急激な

脱炭の進行は熱重量分析法での質量の急減と対応する。これはSiC中遊離炭素の酸化に基づいている。この急激な酸化の終了後に、SiCの緩慢な酸化が進行する。

4. 考 察

4.1 遊離炭素の酸化除去の反応機構

緻密なSiC層で被覆されたSiC(RG)及びSiC(CB)粉末中の遊離炭素は O_2 によって酸化除去できない(図1)。SiC層による被覆が不完全であるSiC(EG)粒子では、遊離炭素が酸化される(図1, 2)が、それでも脱炭率は約1/3である。SiC層中の細孔を通して雰囲気と接触している遊離炭素のみが酸化除去されるにすぎない。以下に、SiC(EG)中遊離炭素の酸化機構について検討する。

SiC粉末中遊離炭素の酸化は次のように進行する。

- ① 粒子間空隙を通過する O_2 , CO_2 ガスの向流相互拡散
- ② O_2 及び CO_2 ガスのSiC粒細孔内拡散
- ③ 界面反応

Hottelらは炭素の燃焼反応について一連の詳細な研究を行って^{10)~12)}、そのデータは引用される場合が多い。彼らは973~1373 Kの温度域での炭素粒子の燃焼反応を(4)式、また速度式を(6)式で示し、化学反応律速であると報告している¹²⁾。

$$r_c / \text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = 9.55 \times 10^7 (p_{\text{O}_2} / \sqrt{T}) \exp(-44,000/RT) \quad (6)$$

(6)式によると、反応面積当たりの酸化速度は直線則で示される。そこで図2において、直線近似される反応第2期で、酸化速度を求めた。残留炭素の酸化速度 n_c のArrheniusプロットを図8に示す。各プロットは直線関係を良く満足している。直線の勾配から、活性化エネルギーとして $E=173 \text{ kJ/mol}$ が得られた。この値は(6)式にArrheniusの関係を適用して求めた $E=180 \text{ kJ/mol}$ とはほぼ同じである。すなわちSiC粉末中遊離炭素の O_2 による酸化は化学反応過程によって律速されていると言える。

以上の検討から、SiC粉末中の遊離炭素のみが酸化除去

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 5. Effect of temperature on carbon removal from SiC (RG).

Fig. 6. Effect of temperature on carbon removal from SiC (CB).

Fig. 7. Effect of temperature on carbon removal from SiC (EG).

できる温度域が存在する．しかし SiC 層で被覆された粒子をそのまま酸化処理しても，遊離炭素は除去できない．SiC 粉末を粉砕して遊離炭素を露出させる必要がある．微細な炭材を用いて合成された SiC 微粉末では粉砕処理を行うことが困難である．したがって，SiC 粒中に未反応炭素を残留させないように，反応系から SiO を逸出させない密閉式あるいは外部から反応系に過剰に SiO を供給する連続方式によって反応(2)式を完全に進行させる必要がある．

4.2 SiC の酸化の反応機構

低温域及び高温・短時間での SiC の酸化において，表面に保護性の非晶質 SiO₂ 層が形成される．酸化速度は放物線則で処理でき，SiO₂ 層での拡散によって律速される．高温・長時間の反応ではクリストパライトへ結晶化し，酸化速度が変化したり¹³⁾あるいは反応機構が複雑になる¹⁴⁾．本研究対象は比較的低温で短時間の酸化であるので，放物線則で処理できる．

反応(5)式は SiO₂/SiC 界面で進行する¹⁴⁾ので，反応物及び生成物の移動を伴う．酸素は分子¹⁴⁾あるいはイオン¹⁵⁾の形で界面へ拡散する．CO の挙動については種々報告されている．SiC 焼結体では SiO₂/SiC 界面で CO 気泡が生成する^{7),16)}．また多結晶 SiC では介在物の C の酸化による CO 気泡生成が起こるが，単結晶 SiC では気泡が発生しない¹⁷⁾．この場合，SiC の酸化が CO の拡散によって律速されると考えられている．

反応(5)式の化学量論から次の関係が得られる．

$$\begin{aligned} (W_i + \Delta W) \cdot (\% \text{SiO}_2) \times 10^{-2} \\ = \Delta W \cdot M_{\text{SiO}_2} / (M_{\text{SiO}_2} - M_{\text{SiC}}) \end{aligned} \quad (7)$$

ここに， W_i ：試料の初期質量

ΔW ：系の質量増加量（計算値）

(%SiO₂)：酸化後の試料中 SiO₂ 濃度（分析値）

M_{SiO_2} , M_{SiC} ：SiO₂, SiC の分子量

酸化終了後の SiC(RG) 及び SiC(CB) 試料について，SiO₂ の化学分析を行った．(7)式によって，系の質量増加量 ΔW_{cal} を計算した．この値と熱天秤による測定値 ΔW_{meas} との関係を図 9 に示す．1473 及び 1573 K での SiC(RG) のプロットは $\Delta W_{\text{meas}} \approx 200 \sim 350 \text{ mg}$ に位置し， $\Delta W_{\text{meas}} > \Delta W_{\text{cal}}$ になっている．酸化熱の蓄積に基づく試料温度の上昇によって酸化後の試料が緻密に焼結し，CO の一部が試料中に気泡として閉じこめられたためであると考えられる．一方，SiC(CB) 及び 1273, 1373 K で酸化した SiC(RG) のプロットは $\Delta W_{\text{meas}} < 50 \text{ mg}$ に存在する．プロットは原点を通る勾配 1 の直線関係を満足する．すなわち CO が SiO₂/SiC 界面に気泡として閉じこめられないで，そのすべてが SiC 粒子中から CO₂ として除去されている．

SiO₂ 皮膜を通しての O₂ 及び CO 分子の拡散は起こり難いので，酸素及び炭素がイオンの形で拡散する酸化機構が考えられる．ここにケイ酸塩融体中の炭素は C²⁻ として存在する¹⁸⁾ので，SiO₂ 中でも同じイオン形態とした．

① 粒子間空隙における O₂ の拡散

② SiO₂ 中への O₂ の溶解反応

③ SiO₂ 層を通しての O²⁻ の SiO₂/SiC 界面への拡散

④ SiO₂/SiC 界面での化学反応

⑤ C²⁻ の SiC/SiO₂ 界面から SiO₂ 表面への拡散

⑥ SiO₂ 表面での化学反応

⑦ CO の粒子間空隙における拡散

(8),(9)及び(10)式から総括反応式(5)式が得られる．

SiC の酸化増量 ΔW と SiC 中 C の酸化量 ΔW_c の間に

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 8. Arrhenius plots for oxidation rate of free carbon in SiC (EG).

Fig. 9. Comparison of measured values with calculated ones of mass gain by SiC oxidation.

Fig. 10. Comparison of carbon removal measured by carbon determination (a) with one measured by thermogravimetric analysis (b).

Fig. 11

Fig. 12

Fig. 13

Fig. 11. Application of Jander's equation to data shown in Fig. 5.

Fig. 12. Application of Jander's equation to data shown in Fig. 6.

Fig. 13. Application of Jander's equation to data shown in Fig. 7.

(11)式の関係が成立する。

$$\Delta W_c = \Delta W \cdot M_c / (M_{SiO_2} - M_{SiC}) \quad (11)$$

この関係式を用いて、熱天秤測定法による結果と炭素定量法による結果との比較を行ったのが図10である。試料の質量、反応容器への充填方式及び O_2 ガスの流量、流通方法などの実験条件が異なるにもかかわらず、両者の酸化速度はほぼ等しい。この結果は SiO_2 層における固体拡散律速とする従来の報告^{13),14),21)}と矛盾しない。以下に、炭素定量法による本実験結果を用いて検討を進めた。

粉末試料で固体拡散律速の場合には、Jander の式が適用できる。

$$\{1 - (1 - X)^{1/3}\}^2 = kt \quad (12)$$

ここに、 X 及び k はそれぞれ SiC の酸化率及び速度定数である。 X は(13)及び(14)式によって求めた。

$$X = 1 - \Delta W_c / W_c \quad (13)$$

$$W_c = (\%SiC)_i \times 10^{-2} W_i (M_c / M_{SiC}) \quad (14)$$

$(\%SiC)_i$ 及び W_c はそれぞれ初期試料中に含まれる SiC の濃度及び SiC の形態をとる炭素の質量である。

図5、6及び7に示した結果に対して(12)式を適用したのがそれぞれ図11、12及び13である。なお SiC(EG) の場合(図7)には、測定値の ΔW_c から遊離炭素の酸化量を差し引いた値を用いた。いずれの場合にも、良好な直線関係が成立する。

図14は速度定数、 k の Arrhenius プロットを示す。SiC(RG) 及び SiC(CB) では、プロットは直線関係を良く満足する。活性化エネルギーはそれぞれ $E = 272$ kJ/mol 及び 283 kJ/mol である。SiC(EG) の場合、1073~1273 K で直線性が成立し、 $E = 217$ kJ/mol が得られた。これらの値は従来報告されている $E = 209 \sim 335$ kJ/mol^{19)~21)} の範囲内にある。また SiO_2 中酸素の拡散の活性化エネルギー $E = 298$ kJ/mol²²⁾ に近い値である。

ところで Jander の式の速度定数 k は SiC 粒子の粒径 d_{SiC} の自乗に逆比例する²³⁾。

Fig. 14. Arrhenius plots for rate constant k of Jander's equation.

$$k \propto 1/d_{SiC}^2 \quad (15)$$

SiC(RG) 粒子の見掛けの粒径は SiC(CB) 粒子のそれより大きいにもかかわらず、 k の値は著しく大きい。この結果は(15)式の関係と矛盾する。走査型電子顕微鏡(SEM)観察結果より、この理由は各 SiC 粒子の表面状態の差に求められる。すなわち SiC(RG) 粒子では、黒鉛粒の周囲に成長した SiC は薄片状であり²⁾、粒の比表面積が大きい。一方、カーボンブラック粒子表面に緻密な粒状の SiC が成長したのが SiC(CB) 粒子である⁴⁾。また原料黒鉛の粒径が 2 桁大きいにもかかわらず、SiC(EG) の k の値は SiC(RG) のそれとあまり差がない。SiC(EG) 粒の表面に割れ目、細孔⁶⁾ 及び残留炭素の酸化によって生じた空隙が存在して、SiC 酸化の反応面積が大きいと推定される。

5. 結 言

O_2 による SiC 粉末中遊離炭素及び SiC の酸化速度を測定し、以下の結果を得た。

5.1 遊離炭素の酸化

試薬用黒鉛及びカーボンブラックから合成された SiC 粉末, SiC(RG) 及び SiC(CB), は緻密な SiC 層で被覆されているので, 遊離炭素が除去できない。

電極用黒鉛から合成した SiC 粉末, SiC(EG), では SiC 層に細孔が存在するために遊離炭素の一部が除去できた。遊離炭素の酸化の活性化エネルギーは 173 kJ/mol であった。この値は炭素粒の燃焼の活性化エネルギーの文献値¹²⁾ とほぼ等しい。酸化速度は界面化学反応によって支配されていると考えた。

SiC 合成に際して炭材と SiO を十分に反応させて, 遊離炭素を残留させない対策を講じる必要がある。

5.2 SiC の酸化

1073 K 以上では SiC の酸化も進行するようになる。酸化速度は SiC 粉末の表面特性に強く依存し, SiC(RG) > SiC(EG) > SiC(CB) であった。SiC(RG) の高温酸化では反応熱の蓄積による試料温度の上昇が起こる場合があった。

酸化速度は Jander 式で処理できた。SiC(RG), SiC(CB) 及び SiC(EG) の活性化エネルギーはそれぞれ 272, 283 及び 217 kJ/mol であった。SiC 酸化の律速段階は SiO₂ 皮膜中酸素イオンの拡散過程であると推定された。

文 献

- 1) 山本昌孝, セラミックス, **22**, 46-50 (1987).
- 2) 下尾聰夫, 水瀧房吾, 安藤 繁, 木村 弘, 日本金属学会誌, **52**, 945-53 (1988).
- 3) 下尾聰夫, 水瀧房吾, 日本金属学会誌, **53**, 938-39 (1989).
- 4) 下尾聰夫, 日本金属学会誌, **54**, 41-47 (1990).
- 5) 下尾聰夫, 稲垣秀哉, 日本金属学会誌, **55**, 186-93 (1991).
- 6) 下尾聰夫, 岡村清人, 粉体と粉末冶金, **37**, 121-26 (1991).
- 7) S. C. Singhal, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1246-53 (1976).
- 8) 柘植 明, 上養義則, 石塚紀夫, 窯協, **94**, 59-62 (1986).
- 9) 小野田 維, 稲本 勇, 近藤次郎, 鉄と鋼, **73**, S397 (1987).
- 10) C. M. Tu, H. Davis and H. C. Hottel, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 749-57 (1934).
- 11) H. Davis and H. C. Hottel, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 889-92 (1934).
- 12) A. Parker and H. C. Hottel, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1334-42 (1936).
- 13) J. A. Costello and R. E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 327-31 (1981).
- 14) P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth and I. V. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 613-16 (1959).
- 15) P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth and I. V. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 209-12 (1960).
- 16) J. Schlichting and J. Kriegesmann, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **56**, 72-75 (1979).
- 17) D. M. Mieskowski, T. E. Mitchell and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C17-18 (1984).
- 18) J. H. Swisher, *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 2033-37 (1968).
- 19) 中戸川 武, 工化, **57**, 348-50 (1954).
- 20) G. Ervin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 347-52 (1958).
- 21) R. F. Adamsky, *J. Phys. Chem.*, **42**, 305-07 (1959).
- 22) E. W. Sucov, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 14-20 (1963).
- 23) S. F. Hulbert, *J. Brit. Ceram. Soc.*, **6**, 11-20 (1969).