木炭を出発原料とした炭化ケイ素セラミックスの作製[†]

松 村 優* 鎌 田 郁 子*
塩 野 剛 司** 西 田 俊 彦**

Preparation of SiC Ceramics from Charcoal

by

Yutaka MATSUMURA*, Ikuko KAMADA*, Takeshi SHIONO** and Toshihiko NISHIDA**

Charcoal has been recognized as new carbon resource because it is reproducible and good for earth resource drain and environmental problems. For production of SiC ceramics, in the present study, charcoal was utilized as a carbon source. In order to examine the usefulness of charcoal powder, three kinds of carbon, charcoal, carbon black and graphite were used for the reaction of SiC formation and the reactivity with silicon was investigated. SiC from charcoal had good crystallinity. Charcoal powder showed better reactivity with silicon due to the characteristic porous structure. Charcoal was found to become carbon source for ceramics production. Porous SiC was prepared utilizing the characteristic structure of charcoal by Si-infiltration technique. The infiltration was carried out at 1450°C for 2h under a flow of Ar gas. Obtained specimen was almost reacted to SiC but a little bit of silicon was observed via XRD. However, the characteristic structure of charcoal was maintained after the reaction with Si. The mechanical properties of the porous SiC materials were improved compared with as-received charcoal.

Key words : SiC, Charcoal, Carbon source, Silicon, Porous structure, Si-infiltration

1 緒 言

セラミックスは、耐熱性、耐食性、耐磨耗性など優れた性質を有することから、高温構造部材、耐磨耗部材などの広い用途に使用する目的で、活発な研究開発が進められている。^{1)~3)}しかし近年、セラミックスの開発においては、低コスト化や環境負荷の低減、地球資源枯渇問題への配慮が望まれるようになってきており、このような課題に対応するために、再生可能な資源である木炭を用いたセラミックスの作製が注目されている。

木炭を使用する利点としては、コストが低く、資源量が豊富なことが挙げられるが、それ以外にも多孔質、軽量で機械的特性において比強度や弾力性に優れており、また合成機能の面からも、石油や石炭などの枯渇資源からなる炭素に比べ灰分が多いため、反応性が高いことなどが挙げられる。^{4), 5)}

また近年のセラミックス開発においては、かつてのような高密度化重視から、多孔質構造を有するようなものなどへの多様化が進みつつある。その中でも生物組織を人工的に模倣して作製するバイオミメティックセラミックスの開発が進められており、木炭のような木質材料特有の1次元細孔構造を持った多孔質セラミックスの開発が望まれている。^{6)~9)}

本研究では、従来使用されてきた枯渇資源からなる炭素ではなく、木炭を炭素源として用い、これをシリコン(Si)と反応させることにより、炭化ケイ素セラミックス(SiC)の作製を試みた。具体的にはまず、木炭粉末と枯

渇資源からなる炭素粉末とをSiとの反応性の観点から比較し、木炭の炭素源としての有用性を調査した。さらにバルク状の木炭に熔融Siを含浸・反応させることによって、木質材料特有の組織構造を活かした多孔質SiCセラミックスの作製を検討した。

2 実 験 方 法

2・1 炭素源としての木炭粉末の有用性の調査

木炭の有用性を調査するために、バルク状の木炭(樫)を乳鉢で粗砕後、遊星型ボールミル(Fritsch製, Pulverisette-5)で、水を媒体としジルコニアボール(ニッカトー製, 5mmφ)を用いて湿式粉碎した。この木炭粉末と比較する粉末としては、市販のカーボンブラック粉末(三菱化成製, 平均粒径5μm以下)とグラファイト粉末(高純度化学研究所製, 平均粒径5μm)の二種類の炭素源粉末を用いた。これら粉末の微細構造と粒子径を走査型電子顕微鏡(SEM; 日立製作所製, S-800)で観察した後、比表面積測定装置(島津製作所製, ASAP2000)を用い、BET法によりその比表面積を求め、各粉末のキャラクタリゼーションを行った。

次に、これら炭素源粉末とSi粉末(高純度化学研究所製, 平均粒径5μm)を、SiCの化学量論組成比となるように秤量し、エタノールを分散媒としてジルコニアボール(ニッカトー製, 5mmφ)を用い、ポリエチレン製ポット中で24h湿式混合した。混合後の粉末はロータリー式エバポレータを用いて乾燥させた後、80MPaで一軸加圧成形を行って直径20mm×厚さ3~5mmのパレツ

† 原稿受理 平成14年9月10日 Received Sep. 10, 2002

* 京都工芸繊維大学工学部物質工学科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎, Dept. Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

** 正 会 員 京都工芸繊維大学工学部物質工学科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎, Dept. Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

ト状の成形体とし、アルゴン雰囲気中 1450℃、2h 保持の条件で反応させた。反応後、異なる炭素源を用いることによって生じる反応状態の相違について、X 線回折 (XRD；理学電機製、RAD-C) により結晶相の同定および結晶状態の調査を通して比較した。その際、木炭粉末については、木炭と Si の組成比依存性や、成形圧の効果について、詳しく調査した。

2・2 木炭の構造を活かした SiC の作製

前項で記載したように、木炭が有している木材特有の組織構造を活かした SiC を作製するために、木炭を粉末化せずにバルクのまま SiC 化することを検討した。木炭 (樫) を機械加工により木材の成長方向に、厚さ (B) × 幅 (W) × 長さ (L) が 5 × 6 × 40mm の直方体の試片に切り出し、アルミナボート上に置いて Si 粉末 (高純度化学研究所製、平均粒径 5μm) で覆い、アルゴン雰囲気中 1450℃、2h 保持の条件で熔融 Si を含浸・反応させた。

得られた試片の生成物や残留物について XRD 分析により結晶相を同定した後、組織構造の変化、試片断面における元素の分布状態、導管径の変化について、SEM 観察、エネルギー分散型 X 線 (EDX；堀場製作所製、EMAX-7000) 面分析、水銀ポロシメータ (島津製作所製、Auto Pore 9400) を用いた水銀圧入法による細孔径分布の測定をした。また機械的特性については、嵩密度をアルキメデス法で測定した。

三点曲げ強さは、材料試験機 (米倉製作所製、CATY-500BL) を用いて、クロスヘッド速度 0.5mm/min スパン 30mm の条件で測定した。破壊じん性値 (K_{IC}) の測定は SENB (Single-Edge-Notched-Beam) 法に従い、直方体状の試片中央にカミソリ刃を用いて約 1mm の長さの鋭いシングルノッチを導入し、三点曲げ法により破壊荷重 (P) を測定し、次式より求めた。^{10), 11)}

$$K_{IC} = Y \frac{3PS}{2BW} \sqrt{a} \quad (1)$$

ここで、 B 、 W 、は試片の厚さと幅、 S はスパン長さ、 a はノッチ長さ、 Y は形状係数である。

2・3 燃焼処理による残留木炭部分の除去

2・2 節によって作製した試片はいずれも完全に SiC 化せずに木炭部分が残された状態であった。そこで未反応の木炭部分を大気中 800℃、1h 保持の条件で、燃焼させて SiC 化している部分のみを残すことにより、どの部分において顕著な SiC 化が見られるかを調査した。この燃焼処理に供した試片は、Si を含浸・反応させた試片と含浸させる前の木炭であり、燃焼処理前後における外観を肉眼で観察することにより比較し、さらに試片内部の燃焼処理後における状態を SEM 観察した。

3 結果と考察

3・1 木炭と他の炭素源との比較

3・1・1 微細構造および比表面積 本実験に供した (a) 木炭粉末、(b) カーボンブラック粉末、(c) グラファイト粉末の SEM 写真を Fig. 1 に、また BET 法による比表面積測定結果を Table I に示す。粒子径はカーボンブラックが最も小さく、次いでグラファイト、木炭の順で

Fig. 1. SEM photographs of various powder carbon sources. (a) charcoal, (b) carbon black, (c) graphite.

Table I. Specific surface areas of various carbon sources.

Sample	Specific surface area (m ² g ⁻¹)
Charcoal	65.3
Carbon black	299.3
Graphite	17.6

あった。また粒子径から推察されるようにカーボンブラックが最も大きな比表面積を示した。しかし木炭とグラファイトについては、グラファイト粉末の方が粒子径が小さかったにもかかわらず、木炭の方がより大きな比表面積を示したことから、木炭が粒子においても微細な気孔を含む多孔質構造をとっていることが分かる。

3・1・2 各種炭素源粉末と Si との反応性 SEM 観察や比表面積測定の結果より、木炭が Si との反応のような固相-液相反応に有利であることが推察された。そこでこれら炭素源粉末を Si と反応させ、反応前後に XRD 分析を行うことにより、炭素源が異なることによる反応状態の相違について調査した。

Fig. 2 に各種炭素源粉末の Si との反応前後における XRD 分析の結果を示す。炭素源にカーボンブラック粉末を用いた場合、反応後において β -SiC のピークのみが見られ、未反応結晶物は検出されなかったが、木炭やグラファイト粉末を用いた場合には、 β -SiC と共に未反応 Si のピークが検出された。このことは、Table I に示した比表面積測定結果を反映していると考えられ、熔融した Si が C の表面で SiC 生成後は、この生成層が炭素表面で保護膜となって反応の継続を阻害するため、Si は残留してしまうと考えられる。また Fig. 2 から、炭素源に木炭を用いた場合には、他の炭素源に比べ生成した β -SiC の半値幅が小さく、回折強度が高いことが確認できる。一般に、XRD の半値幅や回折強度は試料の結晶質、非晶質、結晶構造の影響を強く反映することから、木炭と Si との反応により得られた β -SiC は結晶性や結晶化度に優れていると考えられる。すなわち、木炭は他の炭素源に比べ Si との反応性に優れていると言える。この原因としては、木炭のような無定形炭素がグラファイトのような結晶構

Fig. 2. XRD patterns of various carbon sources
(a) before and (b) after reaction with silicon.

造を持つ炭素に比べ反応性が高いことや、木炭中に含まれる微量不純物が燃焼反応を活性化させているためである⁵⁾。

次に、木炭粉末に混合するSi粉末の量を20, 30, 40, 50mol%とした場合や、一軸加圧成形後さらに200MPaにてCIP成形した場合のXRD分析の結果をFig. 3に示す。ここで、混合するSi粉末の量は木炭内に含まれる微量不純物の存在を無視して計算している。Fig. 3より、混合するSi粉末の量をSiCの化学量論比である50mol%とした場合には、残留Siが見られ、20mol%~30mol%とした場合には生成した β -SiCの半値幅が大きく、回折強度が低い。その結果から、混合するSi粉末の量を40mol%程度とした場合が、未反応Siの少ないSiCを生成させるための最適量であると考えた。またこの分析結果からも、木炭粉末に対して混合するSi量を少なくするとSiの残留が少なくなることから、Siの残留は炭素反応面の量に依存していることが分かる。さらにCIP成形を行った場合にはSiは多く残留しており、CIPにより溶融Siが流れ込む隙間を失ったために残留してしまうと考えることができる。以上のような考察から、木炭の多孔構造や反応性はSiとの反応においては、有利に働くことが明らかとなった。

Fig. 3. XRD patterns of charcoal after reaction with silicon in various condition. (a) non-CIP, (b) CIP.

3・2 木炭の組織構造を活かしたSiCの作製

3・2・1 得られた試片の構造および機械的特性 直方体状に切り出したバルク状の木炭に対する、40mol%のSiを含浸・反応前後におけるXRD分析結果をFig. 4に、また組織構造のSEM写真をFig. 5に示す。これらの試片については、Siの含浸量から未反応木炭部分が存在すると思われるため、以後SiC/Charcoalと示す。木炭にSiを含浸・反応させることにより β -SiCが生成しており、含浸するSi量を40mol%にすると、未反応Siはあまり見られなくなる。またSEM写真からは、木材特有の1次元細孔構造は反応後においても維持されていることが確認できる。つまり、XRD分析の結果と合わせると、木炭が木材の組織構造を維持したままSiC化されていることが分かる。このようなSiC化において、Siがどのような経路を経て浸入するのかを調べるために、反応後の試片断面をEDX元素面分析した結果をFig. 6に示す。白色部分がSiの分布である。これよりSiが木質材料の導管部分を中心にして木炭の断面全体に分布していること

Fig. 4. XRD patterns of Charcoal and SiC/Charcoal.

Fig. 5. SEM photographs of charcoal (a) before and (b) after Si-infiltration.

が確認できる。特に導管周辺にSiの分布が集中していることから、高温で熔融したSiが、導管を利用した毛管現象により木炭内部へ浸透していると推察できる。

Siを含浸・反応させる前後におけるバルク試片の細孔径分布測定結果をFig. 7に示す。Si含浸前の木炭においては200μm前後の細孔が多く分布していたが、Siを含浸することによって30～50μmに減少していた。一般にSiCの生成反応において、Cに対して系外からSiを加えた場合は体積増加を伴う。すなわちこの結果は導管周辺を中心に体積増加を伴うSiC生成反応が起こっていることを示唆している。

木炭へのSi含浸前後における、嵩密度の算出結果、および三点曲げ強度と破壊じん性値の測定結果をTable II

Fig. 6. EDX photographs of silicon.

Fig. 7. Pore size distribution of charcoal before and after Si-infiltration at 1450°C for 2h.

に示す。木炭特有の多孔質構造によるき裂の鈍化や枝分かれなどによる K_{IC} の向上が期待されたが、測定値には顕著な向上は見られなかった。しかしながら三点曲げ強度は、嵩密度の向上や結合形態の変化に伴い約1.5倍に向上した。以上のような結果より木炭へのSiの含浸・反応によるSiC化に伴い機械的特性（特に曲げ強度）を向上させていることが分かった。

3・2・2 燃焼処理による木炭部分の除去実験 得られたSiC/Charcoalを大気中800°C、1h保持の条件で木炭部分を燃焼させ、その前後における外観をFig. 8に示す。Siを含浸していない木炭については、燃焼処理により灰となって元の形態を保てなくなったが(a)、Siを含浸・反応させた木炭については、木炭表面および内部においてSiC化しており、このSiCの骨格によって構造を維持したまま残った(b)。特に内部には、Fig. 9のように導管部分の形態が保持されたまま残っていた。このことから、導管周辺を中心とした顕著なSiC化が確認されると共に、本研究で示した実験技術が、植物組織を維持したセラミックスの作製に有用であることを示唆している。

Table II. Mechanical properties of Charcoal and SiC/Charcoal.

Sample	Bulk density (g · cm ⁻³)	Fracture strength (MPa)	Fracture toughness (MPa · m ^{1/2})
Charcoal	0.97	32.7 ± 2.0	0.58 ± 0.07
SiC/Charcoal	1.35	44.7 ± 1.8	0.70 ± 0.14

Fig. 8. Photographs of (a) Charcoal and (b) SiC/Charcoal (a), (b) before and (a)', (b)' after burning treatment.

Fig. 9. SEM photographs SiC/Charcoal after burning treatment.

4 結 論

セラミックスの製造に際して、炭素源として木炭を利用することの有用性について調査し、木炭の成長構造を活かした SiC セラミックスの作製を試みて、以下の知見が得られた。

(1) 炭素源としての木炭と、市販のカーボンブラックやグラファイト粉末とを、熔融 Si との反応性の観点から比較した結果、木炭が微細な気孔を持つ多孔質構造を有

していることや、得られた SiC の結晶性や結晶化度が優れているなどの長所を見出すことができ、木炭は SiC 調製用の炭素源として有用であることが分かった。

(2) バルク状の木炭に熔融 Si を含浸・反応させることにより SiC セラミックスを作製した。この反応は木炭表面に SiC を生成し始めると、生成 SiC 層がその後の反応を阻害するために完結し難いが、SiC の配合量を化学量論比より少し少なくすることによって、Si の残留を抑えた SiC/Charcoal が作製できた。そして得られた試片においては、木材特有の細孔構造をほぼ維持したまま、導管部分を中心として SiC 化が進行していることが分かった。またその SiC 化部分は、木炭を強化する作用を果たし、三点曲げ強度を約 1.5 倍程度まで向上させることが分かった。

参 考 文 献

- 1) Y. Itoh, T. Kameda, S. Suyama and K. Nagata, J. Ceram. Soc. Jpanan, **106**, 1190 (1998).
- 2) T. Kameda, S. Suyama, Y. Itoh and Y. Goto, J. Ceram. Soc. Japan, **107**, 327 (1999).
- 3) S. Suyama, Y. Itoh, A. Kohyama and Y. Katoh, J. Ceram. Soc. Japan, **109**, 315 (2001).
- 4) S. Ishihara, J. Soc. Mat. Japan, **48**, 473 (1999).
- 5) 阿部房子, 林業試験場研究報告. 林産, No.352, 1 (1988).
- 6) D. W. Shin, S. S. Park, Y. H. Chao and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 3251 (1999).
- 7) P. Greil, T. Lifka and A. Kaindl, J. Europ. Ceram. Soc., **18**, 1961 (1998).
- 8) P. Greil, T. Lifka and A. Kaindl, J. Europ. Ceram. Soc., **18**, 1975 (1998).
- 9) T. Ota, M. Takahashi, T. Hibi, M. Ozawa, S. Suzuki, Y. Hikichi and H. Suzuki, J. Am. Ceram. Soc., **78**, 3409 (1995).
- 10) T. Nishida, Y. Hnaki and G. Pezzoti, J. Am. Ceram. Soc., **77**, 606 (1994).
- 11) 西田俊彦, 安田榮一編, “セラミックスの力学的特性評価”, p.70 (1986) 日刊工業新聞社.