研究論文

窯業系廃棄物を利用した非酸化物セラミックスの合成

高橋直哉[*1]

Synthesis of Non-oxide Ceramics from Waste Materials

Naoya TAKAHASHI[*1]

Seto Ceramic Research Institute[*1]

未利用原料や不良品といった窯業系廃棄物を原料とし、熱炭素還元反応を利用した非酸化物セラミックス(Al_4SiC_4 および SiC)の合成を試みた。Si 源としてキラ粘土、Al 源としてアルミナを用い、炭素と混合して 1700℃、Ar 雰囲気下 8h 焼成したところ、アルミナがほとんど還元されず、生成物はアルミナと SiC、微量の Al_4SiC_4 であった。アルミナを添加せず、キラ粘土とカーボンを混合して焼成した場合は SiC が主要な生成物となった。

1. はじめに

近年、製造業において SDGs への貢献は大きな課題となっており、各企業は製品の製造工程で出る廃棄物の活用法を模索している。また、炭化ケイ素(SiC)、窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、炭化チタン(TiC)、窒化チタン(TiN)等の非酸化物セラミックスは、硬度や耐食性、熱伝導性に優れるため、自動車や航空宇宙分野等、過酷な環境で使用される。そこで本研究では、窯業系の廃棄物を原料とし、熱炭素還元反応を利用して付加価値の高い非酸化物セラミックスの合成を試みた。原料としては微粒珪砂(キラ粘土)を用い、合成のターゲットはアルミニウムとケイ素の複合炭化物である Al_4SiC_4 および炭化ケイ素(SiC)とした。

2. 実験方法

2.1 各元素の単体を原料とした Al_4SiC_4 合成

試験場で保有している雰囲気炉を用いて Al_4SiC_4 を合成できる条件を確認するため、各元素の単体を原料として合成を行った。アルミニウム粉末((株高純度化学研究所 ALE11PB)、ケイ素粉末(信濃電気精錬(株) MSP-1A351)、カーボンブラック((株)箕輪漆行)を、mol 比で 4:1:4、計 150 g となるよう混合(**表 1**)し、50 g ずつに 3 分割した。これをそれぞれボールミルで粉砕、混合した。ポット、ボールともに磁製のものを用い、処理時間は 0 h、2 h、24 h の 3 条件とした。これらを高温雰囲気炉(富士電波工業(株) FVPS-R-150/200 FRET-40)により、Ar 雰囲気下、1700℃で 3 h 焼成した。得られた粉末について、X 線回折装置((株)リガク MiniFlex、以下 XRD とする)による分析および走査型電子顕微鏡(日本電子(株) JCM-5000、以下 SEM とする)による観察を行った。

表 1　原料(Al、Si、C)の配合

原料	重量(g)
アルミニウム粉末	87.95
ケイ素粉末	22.89
カーボンブラック	39.15

2.2 微粒珪砂(キラ粘土)とアルミナ粉末を原料とした Al_4SiC_4 合成

未利用原料である微粒珪砂(キラ粘土)を Al 源および Si 源として、Al_4SiC_4 の合成を試みた。キラ粘土の組成を**表 2** に示す。キラ粘土中の Al と Si の存在比は 1:3.44 であり、Al_4SiC_4 を得るには Al が不足することから追加の Al 源としてアルミナ粉末(和光純薬工業(株) 012-01965 を用いた。また、炭素による還元と炭化物の生成は次反応式

$$2Al_2O_3 + SiO_2 + 12C \rightarrow Al_4SiC_4 + 8CO \quad (1)$$

で表される [1]ことから、キラ粘土、アルミナ粉末、カーボンブラックを、Al:Si:C=4:1:12 となるよう、**表 3** の配合で原料を混合した。これをボールミルで 2 h 粉砕、混合し、高温雰囲気炉で Ar 雰囲気下、1700℃で 2 h 焼成した。得られた粉末について、XRD 分析および SEM 観察を行った。その後、粉末のうち 20 g を取り、高温雰囲気炉で Ar 雰囲気下、1700℃でさらに 6 h 焼成した粉末についても、XRD 分析および SEM 観察を行った。

2.3 微粒珪砂(キラ粘土)を原料とした SiC と Al_4SiC_4 の合成

[*1] 技術支援部　瀬戸窯業試験場　セラミックス技術室

Al_4SiC_4 を単一の生成物として得るには Si に対して物質量で 4 倍の Al が必要であるが、窯業分野における未利用原料や廃棄物の多くはキラ粘土に限らず SiO_2 を主

表 2　キラ粘土の組成

成分	割合(wt%)
強熱減量(1000℃)	9.1
MgO	0.2
Al_2O_3	27.8
SiO_2	56.4
K_2O	2.7
TiO_2	0.9
Fe_2O_3	2.9

表 3　原料(キラ粘土、アルミナ、カーボンブラック)の配合

原料	重量(g)
キラ粘土	20.02
アルミナ粉末	32.75
カーボンブラック	27.05

成分としている。また、SiC は硬度や熱伝導、耐薬品等において優れていることから、Al_4SiC_4 と SiC の混合物についても非酸化物セラミックスとして利用できる可能性がある。そこで、アルミナ粉末を添加せず、微粒珪砂(キラ粘土)のみを Al 源および Si 源として、SiC および Al_4SiC_4 の合成を試みた。式(1)および式(2)

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO \quad (2)$$

の反応により、キラ粘土中のアルミニウムとケイ素が SiC および Al_4SiC_4 となるよう、**表 4** の配合で原料を混合した。これをボールミルで 2 h 粉砕、混合し、高温雰囲気炉で Ar 雰囲気下、1700℃で 2 h 焼成した。得られた粉末について、XRD 分析および SEM 観察を行った。その後、粉末のうち 20 g を取り、高温雰囲気炉で Ar 雰囲気下、1700℃でさらに 6 h 焼成した粉末についても、XRD 分析および SEM 観察を行った。

表 4　原料(キラ粘土、カーボンブラック)の配合

原料	重量(g)
キラ粘土	50.01
カーボンブラック	25.21

3. 実験結果及び考察

3.1 各元素の単体を原料とした Al_4SiC_4 合成

Al、Si、C 各元素の単体を混合、焼成して得られたものについて外観を観察したところ、ボールミルによる処理時間が 0 h、2 h、24 h の 3 種類とも黄褐色の粉末であり、市販品の Al_4SiC_4 よりもやや明るい色であった。これらの粉末について、XRD による分析結果を**図 1** に示す。3 条件とも概ね Al_4SiC_4 のピークのみ検出されたが、ボールミル混合を行っていないものはピークがややブロードであった。

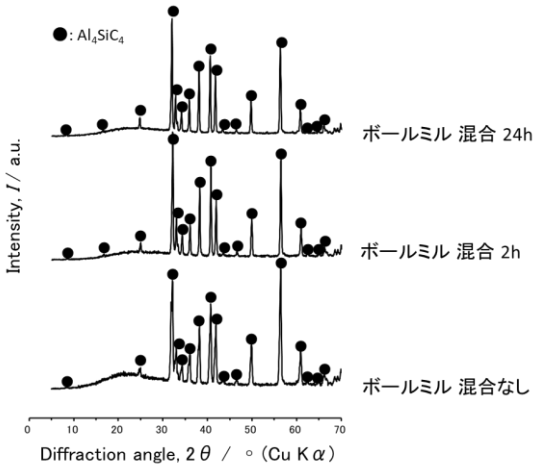

図 1　Al、Si、C の各単体を原料として合成した粉末の XRD 分析結果

また、得られた粉末について、SEM による観察で得られた像を**図 2**(a)～(c)に示す。

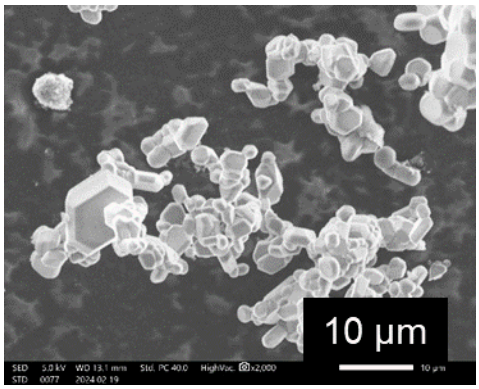

図 2(a)　SEM 像(ボールミル混合なし)

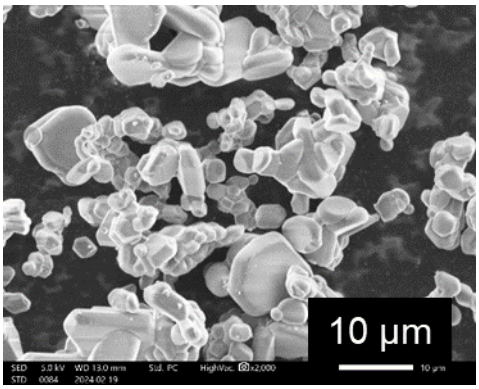

図 2 (b)　SEM 像(ボールミル混合 2h)

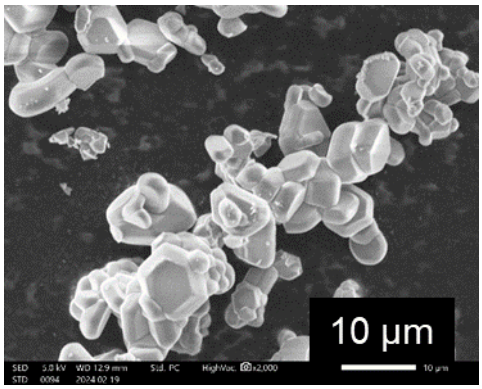

図 2(c)　SEM 像(ボールミル混合 24h)

Al_4SiC_4 の合成品は六角形の板状になることが知られているが [2]、今回得られた粉末についてはいずれも六角形の板状粒子が観察された。ボールミル混合の時間による明確な差は確認できなかった。

XRD 分析と SEM 観察の結果からは、3 条件で得られた粉末はいずれも Al_4SiC_4 が単一の生成物であることが示唆された。ボールミルによる混合については、2 h で十分であると考えられる。

3.2 微粒珪砂(キラ粘土)を原料とした Al_4SiC_4 合成

キラ粘土にアルミナ粉末を添加し、表 3 の組成で混合して 2 h および 8 h 焼成して得られた粉末は、いずれも黒色を呈していた。これらの粉末について XRD 分析を行った結果を**図 3** に示す。

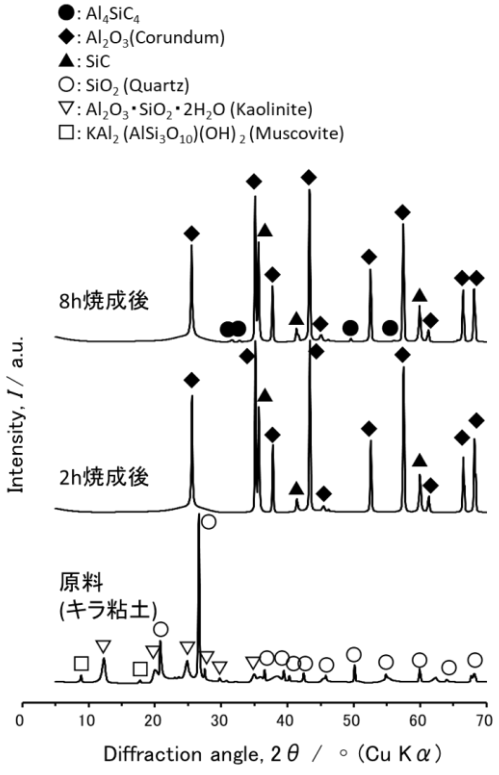

図 3　キラ粘土および焼成後粉末の XRD 分析結果

2 時間の焼成により、キラ粘土由来の石英(Quartz, ○)、およびカオリナイト(Kaolinite, ▽)や白雲母(Muscovite, □)といった粘土鉱物は消失し、アルミナ(◆)と少量の SiC(▲)が生成していた。さらにこれを 6 時間(計 8 時間)焼成したものでは、微量の Al_4SiC_4 が生成していた。しかし、SEM 観察により得られた像(**図 4**(a), (b))においては、Al_4SiC_4 とみられるような六角形の板状粒子は観察されなかった。

これらの結果より、1600℃、8 時間の焼成では、アルミナの還元が十分に進まず、Al_4SiC_4 はほとんど得られないことが判明した。Al_4SiC_4 を主要な生成物として得るには、温度を上げる等、反応条件の検討が必要であると考えられる。

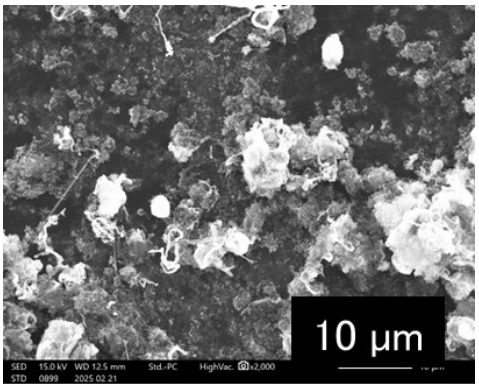

図 4(a)　SEM 像(2h 焼成後)

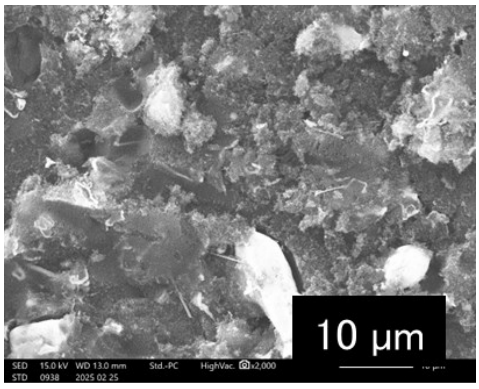

図 4(b)　SEM 像(8h 焼成後)

3.3 微粒珪砂(キラ粘土)を原料とした SiC と Al_4SiC_4 の合成

アルミナを添加せず、キラ粘土とカーボンブラックのみを表 4 の配合で混合して焼成して得られた粉末は、アルミナを添加したものと同様、黒色を呈していた。これについて、XRD 分析を行った結果を**図 5** に示す。アルミナ粉末を添加して焼成したもの(図 3)と同様に、2 時

間焼成した試料から原料(キラ粘土)由来のピークは観測されず、生成物はアルミナ(◆)と SiC(▲)であった。原料としてアルミナを添加していないため、観測されているアルミナはキラ粘土から生成したものであり、主要な生成物は SiC であった。さらに 6 時間(計 8 時間)焼成したものでは、アルミナのピーク(◆)が小さくなり、微量の Al_4SiC_4 が生成していた。**図 6**(a)～(c)は、これらの粉末について SEM 観察により得られた像である。Al_4SiC_4 とみられるような六角形の板状粒子は、2 時間焼成時点の粉末では観察されなかったが(図 6(b)、8 時間焼成後の粉末については、ごく一部であるが観察された(図 6(c))。ただし、これについては Al_4SiC_4 ではなく SiC の可能性もあり、判別するには元素分析を行う必要がある。

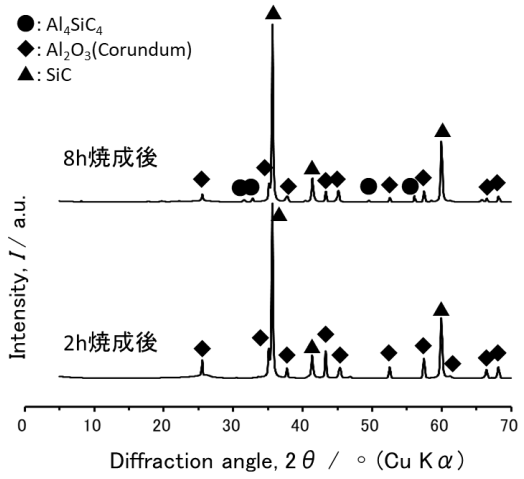

図 5　キラ粘土とカーボンブラックを混合、焼成して得られた粉末の XRD 分析結果

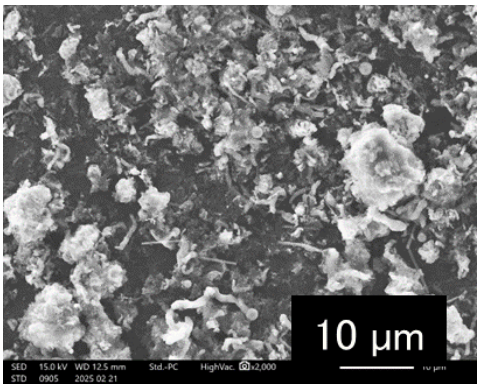

図 6(a)　SEM 像(アルミナ添加無し、2h 焼成後)

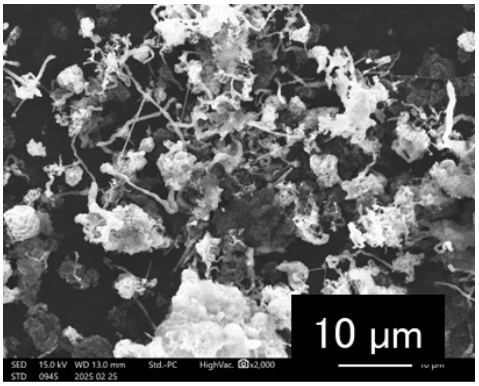

図 6(b)　SEM 像(アルミナ添加無し、8h 焼成後)

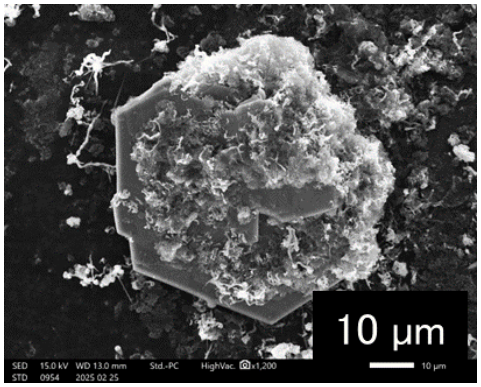

図 6(c)　SEM 像(アルミナ添加無し、8h 焼成後)
六角形の板状粒子

4. 結び

Al_4SiC_4 の合成について、各元素の単体を混合し、Ar 雰囲気下 1700℃、3 時間の焼成によって目的物を得ることができた。しかし、キラ粘土およびアルミナを原料とし、カーボンブラックを混合して熱炭素還元反応を利用した場合には、Ar 雰囲気下 1700℃、8 時間の焼成ではアルミナの還元がほとんど進まず、Al_4SiC_4 は微量しか生成しなかった。アルミナを添加せず、キラ粘土とカーボンブラックのみを原料とすると、SiC を主成分とし、少量のアルミナと Al_4SiC_4 を含む混合物が得られた。アルミナの還元および炭化物の生成を進めるには、焼成温度を高くする等の検討が必要である。

文献

1) K. Inoue, A. Yamaguchi: *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**(6), 1028(2003)
2) JS. Lee, SH. Lee, T. Nishimura, H. Tanaka: *J. Ceram. Soc. Japan*, **116**(1354), 717(2008)