

炭化珪素原料，炭化ホウ素原料の純度に影響する炭素の定量分析

Quantitative Analysis of Carbon Affecting Purity of Silicon Carbide Raw Materials and Boron Carbide Raw Materials

池 上 克 重^{*1}
Katsushige IKEGAMI

延 原 誠 二^{*1}
Seiji NOBUHARA

内 田 茂 樹^{*2}
Shigeki UCHIDA

Abstract

In determining the purity of silicon carbide raw materials and boron carbide raw materials, quantitative analysis of the free carbon contained in the raw materials is necessary. Free carbon could not be analyzed with sufficient accuracy with the conventional combustion and infrared absorption method. Therefore, a new method was developed by improving the wet chemical oxidation and coulometric titration method so as to enable application to these raw materials. As a result, it has become possible to analyze the free carbon content in the raw materials with high accuracy. By applying this method, it has also become possible to separate and analyze carbonates from products in which carbonates and free carbon exist in a mixed state.

1. はじめに

炭化珪素原料，炭化ホウ素原料の受入れ検査，あるいはそれらを用いた耐火物製品の材料設計，品質管理において，炭素の定量分析は不可欠である。また，炭酸塩含有の連続鑄造用モールドパウダー製品の品質管理においても，同様に，炭素の定量分析が重要である。

日本では，炭素の分析は燃焼方式による機器分析が一般的である（JIS R2011, JIS R2015）。機器分析は，操作が比較的簡単であり，迅速かつ高精度に測定できるメリットがある。しかし，分析条件の制約から，分析に適用できる試料は限定される。

1. Introduction

Quantitative analysis of carbon is indispensable in receiving inspections of silicon carbide raw materials and boron carbide raw materials, and in material design and quality control of refractory products using these materials. Similarly, quantitative analysis of carbon is also important in quality control of continuous casting mold powder products containing carbonates.

In Japan, the general practice in the analysis of carbon is instrumental analysis by the combustion method (as provided in the Japanese Industrial Standards JIS R2011 and JIS R2015). As merits of instrumental analysis, operation is comparatively simple and measurements can be performed quickly and with high accuracy. However, due to restrictions related to the

*1 試験センター Testing & Evaluation Center

*2 試験センター 試験センター長 工学博士 Dr.Eng., General Manager, Testing & Evaluation Center

例えば、炭化珪素原料の分析では、金属類が含まれていると、精度良く定量分析ができない。特に、高純度原料中の微量の不純物金属は見掛け上、純度の高い結果を与えるので、その分析精度はスペックアウトの原料を合格にする危険性をもっている。

また、炭化ホウ素原料は、炭化ホウ素だけでなく不純物である遊離の炭素も酸化反応を起すため、それらを分離して分析できない。すなわち、燃焼方式では精度の高い結果を得ることができない原料である。高価な原料であるため、スペック内に炭化ホウ素が入っていることを確認できる分析方法がより切実になる。

また、連続鋳造用モールドパウダー製品は炭酸塩と炭素とを含有することが多いが、同様に遊離の炭素と炭酸塩を分離できない。両者を分離して分析することは品質管理上重要な課題になる。

以上の諸課題を解決し、かつ従来の燃焼方式による機器分析方法を補うことができる分析方法を開発した。以下では主に炭化珪素の分析を例にあげて説明する。

2. 炭素分析における課題

燃焼方式による機器分析法は、加熱した試料中の炭素と酸素との反応によって生じる二酸化炭素および一酸化炭素の赤外線吸収量または熱伝導度を測定し、炭素量に換算する分析方法である。試料を900℃で燃焼させることにより遊離炭素量を、1350℃で燃焼させることにより全炭素量を求めている。

通常、炭化珪素の定量分析では、遊離炭素を分離分析することが必要になるが、上記方法だけでは、900℃で炭化珪素も多少ながら酸化されるので、遊離炭素量を正確に求めることができない。そこで、加熱前後の試料の質量を秤量することに

analytical conditions, the applicable materials are limited.

For example, in the analysis of silicon carbide raw materials, if the raw materials contain metals, high accuracy quantitative analysis is not possible. In particular, because trace amounts of impurity metals in high purity raw materials give results showing apparent high purity, the analytical accuracy of this method poses the risk that out-of-specification raw materials may be judged as passing.

With boron carbide raw materials, because the oxidation reaction occurs not only with boron carbide, but also with free carbon, which is an impurity, it is not possible to analyze these substances separately. In other words, high accuracy results cannot be obtained for boron carbide raw materials with the combustion method. An analytical method which can confirm that boron carbide is within specifications is even more urgently needed, considering the high cost of this raw material.

Furthermore, many continuous casting mold powder products contain carbonates and carbon, but as mentioned above, free carbon and carbonates cannot be separated. Separation and analysis of these two substances is an important issue for quality control.

This report describes a newly-developed analytical method which solves the above-mentioned problems and can also complement the conventional instrumental analysis by the combustion method. This method is explained in the following, mainly taking analysis of silicon carbide as an example.

2. Problems in Carbon Analysis

Instrumental analysis by the combustion method is an analytical method in which the amount of infrared absorption or the thermal conductivity of the carbon dioxide and carbon monoxide generated by the reaction between oxygen and the carbon in a heated specimen is measured, and the result is converted to a quantity of carbon. The quantity of free carbon is obtained by combustion of the specimen at 900℃, and total carbon is obtained by

よりその補正を行い、より正しい炭化珪素量を求めている。この補正は、炭化珪素の一部が二酸化珪素になることを前提に理論的に求められるものである。しかし、実際の試料中には、Si, Al, Fe等の金属が微量含まれ、その量が無視できない場合がある。特に、高純度炭化珪素の場合、微量の遊離炭素と微量の金属とが相殺し、見掛け上、高純度を示す。

このような場合には、金属の含有の影響を受けないで精確に遊離炭素を分析できる測定方法を見出す必要がある。新規分析方法は、クーロメトリ法を適用することで、金属等の影響を受けることなく遊離炭素を精確に分析できる方法である。

3. 新規分析の考え方

試料中の遊離炭素だけを200℃以下の低温で選択的に湿式酸化分解することにより、二酸化炭素を生成させる。それを一定pH値の弱アルカリ性溶液に吸収させる。吸収によってpH値が低下するので、その溶液を電気分解によって元のpH値に戻す。その際に要した電気量を測定することにより遊離炭素量を算出できる。すなわち、湿式酸化分解法とクーロメトリー法を組み合わせた方法である。(Fig. 1)

Table 1 Quantity of free carbon contained in silicon carbide certified as reference material [mass%]

Item	①	②
	Certified value	Wet chemical oxidation and coulometric titration method
Sample name		
JCRM R022	1.62±0.06	1.57
JCRM R023	0.39±0.07	0.44

JCRM R022 and R023 are certified by The Ceramic Society of Japan.

4. 検証

4. 1 標準物質を用いた新規方法の検証

認証値の付いた、(社)日本セラミックス協会の炭化珪素標準物質中の遊離炭素量を分析し、湿式酸化分解－クーロメトリー法の精度を検証した。本認証値は、燃焼－赤外線吸収法を用い、質量補正を行って得られた値である。これはJIS R2011に示された方法と同じであり、従来方式によるものである。Table 1に示すように、認証値と同等の数値が得られた。

4. 2 炭化珪素原料の分析

炭化珪素原料中の遊離炭素量を従来の燃焼－赤外線吸収法と湿式酸化分解－クーロメトリー法とで比較した。(Table 2)

A原料はFeを比較的多く含有する原料であるため、遊離炭素量を少なく見積もってしまう原料である。通常はFe含有量は未知であり、特別でない限り分析されることはない。従来法にてFe含有量未知のA原料の遊離炭素量を分析し、炭化珪素量を求めると、97%を超える。一方、新法では97%以下である。97%をスペックとする原料なら、新法では不合格の原料が従来法では合格扱いになってしまう。

B原料中の遊離炭素量は従来法で質量補正を行っても、新法よりも多い。これは原料中に含ま

4. Verification

4. 1 Verification of new method using certified reference materials

The accuracy of the new wet chemical oxidation and coulometric titration method was verified by analyzing the quantity of free carbon in silicon carbide certified reference materials with certified values. These materials were certified by The Ceramic Society of Japan. The certified values were obtained by using the combustion and infrared absorption method and performing mass compensation. This is the same as the method provided in JIS R2011, and thus is a result by the conventional method. As shown in Table 1, the values obtained by the new method were within the ranges of the certified values.

4. 2 Analysis of silicon carbide raw materials

The contents of free carbon in silicon carbide raw materials obtained by the conventional combustion and infrared absorption method, and the wet chemical oxidation and coulometric titration method were compared (Table 2).

Because raw material A has a comparatively high content of Fe, it is a material in which the content of free carbon tends to be underestimated. Normally, the Fe content is unknown and is not analyzed except in special cases. When the quantity of free carbon in raw material A with an unknown content of Fe is analyzed and the silicon carbide content is obtained by the conventional method, the result exceeds 97%. On the other hand, with the new method, the result is less than 97%. Thus, assuming a raw material has a SiC specification of 97%, raw materials which fail using the new method would be treated as passing with the conventional method.

With raw material B, when mass compensation was performed by the conventional method, the free carbon content was larger than with the new method. This is attributed to the effect of the SiO₂ fraction contained in the raw material. Because SiO gas was generated during measurement by the conventional method, the mass decreased after measurement. If mass

Table 2 Quantity of free carbon contained in silicon carbide raw materials [mass%]

Item Sample name		Analyzed by other methods	Combustion and infrared absorption method		Wet chemical oxidation and coulometric titration method
			Before mass compensation	After mass compensation	
Raw material A	Free carbon	—	0.286	0.071	0.140
	SiC estimated from quantities of total and free carbon	—	96.36	97.08	96.85
	Metals	Fe=0.87 Si=0.84			
Raw material B	Free carbon	—	1.500	0.604	0.391
	SiC estimated from quantities of total and free carbon	—	86.37	89.36	90.07
	Metals	Fe=0.22 Si=0.29			
	SiO ₂ *)	—	13.32	10.33	9.62

*) shows a value which is obtained by subtracting the quantities of silicon and silicon carbide from a value based on JIS R2216.

れているSiO₂分の影響である。従来法での測定時にSiOガスが発生したために、測定後の質量が減少した。このような試料の質量補正を行なうと、遊離炭素量を多く見積もり、したがって、炭化珪素量が低く見積もられてしまう。90%をスペックとすると、従来法ではスペックアウトになる原料であろう。

このように質量補正法は、純粋なSiCの酸化による補正には適用できるが、加熱燃焼によりSiC以外の成分の質量増減を伴う場合は適応が難しい。一方、湿式酸化分解－クーロメトリー法では、含有される不純物の影響を受けることなく遊離炭素の定量分析が可能であるので、炭化けい素の純度を精確に求めることができる。

4. 3 炭化ホウ素原料と炭酸塩の分析

湿式酸化分解－クーロメトリー法は炭化ホウ素原料中の遊離炭素の定量分析にも応用できる。基本的には、前記の炭化珪素原料のときの分析と同様である。

compensation is performed on a specimen of this kind, the content of free carbon will be overestimated, which means the quantity of silicon carbide will be underestimated. If the SiC specification is 90%, this material might be judged out-of-specification with the conventional method.

As described above, the mass compensation method can be adapted to compensation for oxidation of pure SiC, but it is difficult to adapt in cases where the mass of constituents other than SiC changes as a result of heating and combustion. On the other hand, with the wet chemical oxidation and coulometric titration method, quantitative analysis of free carbon is possible unaffected by the impurities contained in the specimen. Thus, the purity of silicon carbide can be obtained accurately with the newly-developed method.

4. 3 Analysis of boron carbide raw materials and carbonates

The wet chemical oxidation and coulometric titration method can also be applied to quantitative analysis of the free carbon in boron carbide raw materials. Fundamentally, this is the same

また、連続鑄造用モールドパウダー製品中の炭酸塩と遊離炭素の分析では、炭酸塩のみを湿式酸化分解させた。燃焼－赤外線吸収法の結果も利用することにより、炭酸塩、遊離炭素の定量分析が可能になった。

5. まとめ

従来の燃焼－赤外線吸収法では分析できない炭化珪素原料、炭化ホウ素原料中の遊離炭素の定量分析が、湿式酸化分解－クーロメトリー法を適用することにより可能になった。また、本方法を応用すれば、炭酸塩と遊離炭素とが混在した試料中から炭酸塩を分離して分析することも可能である。

as the analysis of silicon carbide raw materials discussed above.

Furthermore, in the analysis of carbonates and free carbon in continuous casting mold powder products, wet chemical oxidation was performed, limited to the carbonates. By using these results in combination with the results of the combustion and infrared absorption method, quantitative analysis of both carbonates and free carbon is possible.

5. Conclusion

Quantitative analysis of the free carbon in silicon carbide raw materials and boron carbide raw materials had been impossible by analysis using the conventional combustion and infrared absorption method. However, by applying the newly-developed wet chemical oxidation and coulometric titration method, quantitative analysis of the free carbon in these materials has become possible. If this method is applied, it is also possible to separate and analyze the carbonates from specimens in which carbonates and free carbon exist in a mixed state.