研究論文

550. グラッシーカーボンとシリコンとの反応

鈴木弘茂*, 木村脩七*, 佐々木忠男†, 長谷貞三*

(1971年 3月3日 受理)

(1971年 3月30日 再受理)

*Reaction of Silicon in Glassy Carbon*By Hiroshige SUZUKI, Shiushichi KIMURA.
Tadao SASAKI and Teizo HASE

Silicon carbide is considered to be promising as coating material for nuclear fuel and as temperature monitors in reactors. The purpose of this study is to contribute to the elucidation of the mechanism of formation of SiC by examining the presence, and eventually the amount of diffusion of Si in carbon material. The reaction behavior of Si and glassy carbon at high temperatures was observed, mainly by means of electron probe microanalyzer.

The results obtained can be summarized as follows:

- (1) Si diffuses macroscopically in glassy carbon without the formation of any compound, in the temperature range of $1,500^{\circ}\sim 1,800^{\circ}\text{C}$.
- (2) The diffusion phenomenon can be explained approximately as one way volume diffusion of Si into the glassy carbon. The diffusion coefficient in the temperature range of $1,500^{\circ}\sim 1,800^{\circ}\text{C}$ can be expressed by

$$D = 2.1 \times 10^5 \exp(-125 \times 10^3/RT), \quad (R: \text{Gas const.})$$

- (3) The above observations on the diffusion phenomenon would indicate that Si can macroscopically form a solid solution with glassy carbon, and the solid solubility of Si in the glassy carbon is as about 0.07~0.20 w/o in the temperature range of $1,500^{\circ}\sim 1,800^{\circ}\text{C}$.

I. 緒 言

炭化ケイ素は、高温ガス冷却炉用の粒状燃料の被覆に用いられることはよく知られているが、また燃料分散材あるいは燃料粒子の結合材としても活用される可能性がある。あるいは原子炉々心の温度モニターとして用いられるなど極めて興味深い化合物である。しかし、C-Si あるいは C-SiC 間の反応、とくにその機構の詳細については案外研究が少ない。炭素には複雑な結晶構造の問題があるので、それを十分に織り込んで研究しなければならないが、本報ではまず均質性の高いグラッシーカーボンを用いて、その中へのシリコンの拡散に主体を置いて、両者の固溶あるいは反応について研究した。

Nowotny ら⁽¹⁾, Scafe & Slack, Wright ら⁽²⁾ などの C-Si 系状態図によれば、高温で Si が C を溶解する以外、唯一の安定な化合物 SiC を生成するのみで、C が Si を固溶する領域は示されていない。

しかし、Si が異方性構造のパイログラファイト(以下 PG)の層面に垂直な方向にはほとんど侵入しないが、層面に平行な方向には著しい侵入を見せて試料は膨潤破壊現象を呈すること、また多結晶の人造黒鉛はやはり著しい侵入と、時に SiC 化によると思われる破壊(クラック)が起ること、などが知られているから、Si の C 中の拡散の可能性が、相手の C の構造に

* 東京工業大学原子炉工学研究所 (Res. Lab. of Nucl. Reactor, Tokyo Inst. of Technol.)

† 現在、日本坩堝(株) (Nippon Crucible Co.)

よっては期待できそうだということが想像される。もしもC中をSiが拡散(体積拡散)する速さなどが解明されるならば、例えば、反応焼結法⁽⁴⁾⁽⁵⁾による高純度緻密質SiCの製造における反応機構の解明に1つの見解を与えることになるうし、また同時に、前述のC中のSiの固溶についても議論できよう。

そこで著者らは、SiのC中における拡散の程度を明らかにすることを第1の目的として、そのため、Siとの接触によって膨潤・破壊などの現象を呈さずしかも拡散現象を体積拡散として扱えるような材料として、比較的緻密で構造的にも等方性でガラスのようなグラッシーカーボン⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾(以下GC)を選び、Siとの高温下における反応挙動を、主にX線マイクロアナライザー(以下XMA)によって検討した。その結果、Siが僅かではあるが、GC中を拡散することを確かめたので、ここに報告する。

II. 実 験

1. 試 料

1,500°~1,800°Cで拡散焼ナマシを行うことから、GCの材質は、それによって組織変化をきたすことがないように、耐熱温度が2,000°CのGC20およびこれを2,800°~3,000°Cで高温精製処理したGC30S(共に東海電極(株)製)を選んだ。試料GCは、それらの直径5mmのロッドをダイヤモンドカッタにて長さ3.5mmに切断したもので、拡散面とする片方の断面は、0.05μmのアルミナペーストを用いて鏡面研磨仕上げした。光学および電子顕微鏡観察によると、その断面組織は大きなポアを含まない、おおむね均一な組織を示しており、X線回折結果からも結晶の存在が認められないものである。Photo. 1のa, bは、代表的なGCの研磨面の電子顕微鏡写真である。またSiには、高純度Si粉末(99.99%)を用いた。

a, b: Raw glassy carbon (a: GC20, b: GC30S⁽⁹⁾), c: Sample 20† diffusion annealed for 10 hr at 1,713°C

Photo. 1 Electron microphotographs of fresh fractured surfaces of glassy carbons

2. 拡散焼ナマシ

拡散焼ナマシ時に、Siは融けており(m.p. 1,420°C)しかも蒸気圧が高く極めて活性である⁽¹¹⁾⁽¹²⁾が、Fig. 1に示したような試料アセンブリーを使用することにより、拡散試料作製時に予測される諸種の問題は除去された。すなわち、人造黒鉛を加工して作った栓(プラグ)がSiを良く吸収する一方、同時に反応してSiC化するために、プラグは拡散焼ナマシ時にガス不透透性に変る。こうしてSiの初めの充填量(約1g)に対して試料アセンブリー系外への蒸発によるSi損失量は、たかだか1%におさえられ、試料(研磨面を下向きに置いた)は常にSiと接触を保った。また、試料

GCおよびSiはPGルツボ中にあるから、拡散焼ナマシ時に多少のCがSi中に入り得る(溶解する)以外、他の不純物の混入は全くなく、純粋なSiが試料GCに供給される。

試料アセンブリーは、Fig. 2に示したタンマン電気炉(発熱体：内径76×長さ570(mm)の炭素環、等温帯：1,500°±5°Cにおいて8cm)中において次のように拡散焼ナマシした。約400°Cで炉内を1気圧のAr雰囲気に変えた後、拡散焼ナマシ温度を T_d とすると、0.8 T_d に達してから試料アセンブリー全体が一樣な温度になるようしばらく保持する。のち15°C/minの昇温速度で T_d に到達させて所定時間(t)保持した。

Fig. 1 A schematic diagram of sample assembly

後、電源を断つことにより急冷した。温度は微小光高温計により、試料アセンブリーの表面(PGである)温度を測定した。これには、PGの表面放射率($\epsilon=0.9$ として)および炉の石英ガラス窓による吸収の補正を行ない、その測定精度は実験的にも $\pm 4^\circ\text{C}$ であることが確かめられた。時間については、Shewmon⁽¹³⁾の解析にならって検討した結果、昇温冷却過程を通じて補

(1) ②† 1,713°C 10 hr, (3) ⑤ 1,790°C 1.75 hr
(2) ② 1,713°C 4 hr, (4) ① 1,500°C 1.5 hr

Photo. 2 Microphotographs of polished cross sections of diffusion samples

Fig. 2 Schematic diagram of graphite furnace

正されるべき時間は5 min 間ほどであり、本実験の保持時間(t)に対して大きな割合を占めないで、 t を補正せずにそのまま正味の拡散焼ナマシ時間とした。

3. 拡散試料の分析法

拡散焼ナマシの後、得られた拡散試料を取り出し、これを初めのGC鏡面(拡散面)に垂直に切断し、前と同様に鏡面研磨仕上げした。Photo. 2に、その鏡面の顕微鏡写真を示す。これより拡散試料は、冷却の際凝固したSi部分(I)、SiとGCとの反応により形成した境界層部分(II)およびGC部分(III)の3部分から成

ることがわかる。このような断面上を XMA(明石社製)によって、拡散面に垂直方向に Si および C の点分析法による検出を行なった。Si の検出には分光結晶に KAP を、C の検出には LSD を使用した。特に、GC 部分の Si の検出では、Si が微量であるから、検出時間を 30 sec 間とし、それによってその検出限界⁽¹⁴⁾を 0.012 % と充分に向上させた。一方、Si の検出(Si-K α X 線)の安定性は極めて高く、同一位置の 5 min 間以上の長時間検出に対しても、ビームの試料表面汚染の影響を受けることはなかった。なお、定量分析のための Si の標準試料には、別に用意した高純度シリコン金属を、C には試料の GC を用いた。

Ⅲ. 結果と考察

1. 境界層

境界層が SiC からなることは間違いないと思われたが、念のため Si について、境界層部分の定量分析を行なって確かめた。(境界層中の Si-K α X 線の相対強度(k_{obs})が、化合物 SiC 中の Si の濃度 $C_{Si}=0.70$ に補正⁽¹⁵⁾を施して得られる計算相対強度値 $k_{cal}=0.675$ に良好な一致を示した)。また X 線分析から SiC の種類は β -型と同定された。

この SiC 層の厚さは、Photo. 2 からわかるように、時間あるいは温度の増加と共に、平均的に見て成長する傾向があるが、Photo. 2 の(1)からも予測されるように、液相の Si が SiC と接して存在するので、SiC が表面より Si 中へ剥落していく可能性もある。

一方、成長と同時に Si-SiC, SiC-GC 境界の乱れが増加してきて、高温度、長時間の試料(29, Photo. 2)では、GC 中へ SiC 層のヒゲ状の侵入が認められる。このことは(現在 GC の構造が充分解明されていないので、詳細な議論はできないが)、GC が照射試験の結果⁽¹⁶⁾から予測されるような、サブグレインより構成されるとすれば、その粒界で腐食が起って局部的に組織が僅か変化したものと考えられる。しかしながら、現状ではデータが少なく、このような現象の詳細に対してはさらに実験、検討が必要であろう。

2. Si の GC 中への拡散

XMA 分析結果の代表例を Fig. 3 に示す。横軸は距離(μ)の対数、縦軸はバックグラウンドを差し引いた正味の X 線強度の対数で、単位は cps に統一してある。Si および C の測定点がなす強度曲線(破線)は明らかに 3 領域(I, II, III)から成ることを示し、領域 III からともかく Si が GC 中に侵入を起していることがわかる。これらの境界位置は、XMA に付属した試料同

I: Si part, II: SiC layer part, III: Glassy carbon part, $X=0$: interface between SiC layer (II) and glassy carbon (III), I_{s0} : Si net intensity at $X=0$
XMA analysis conditions
Accelerating voltage: 20 keV, Probe current: 0.5 μ A, Counting time for Si: 30 sec in glassy carbon part (III)

Fig. 3 A typical example of intensity profiles for Si and C obtained by XMA point analysis

時観察顕微鏡によって肉眼的に確認できる。図中 $X=0$, $x=25$ は、そうして決められる SiC 層と GC との境界位置である。なお、 x は Si 中の任意の位置を原点とし、SiC, GC 中への距離を示したものであり、また図中横軸 X は $(x-25)$ より与えられるものである。

GC 部分中の Si の強度分布を見ると、Fig. 3 に示されるように、SiC 層付近で Si 強度が高くなっている部分を有するのが認められる。これは、電子線が充分絞られていても、試料に入ったのち減衰しながら拡

散するので、特性X線の励起範囲(径約 10μ 以下)が広がるためである。すなわち、SiC 付近では一部 SiC 中の Si も同時に計数することになる。実際、この部分を通るように描いた強度曲線は、後述の誤差関数に従うことはなかった。それゆえ、本実験では、このような SiC 層の影響を受けていると思われる範囲はこれを無視し、それ以後の測定点によって実線のような強度曲線を得、これについて拡散解析を行なった。 I_{s0} はその曲線上の $X=0$ における Si 強度であるから、 I_{s0} に相当する Si 濃度が Si の GC 境界の表面濃度 (C_0) ということになる。 C_0 は、 I_{s0} に相当する相対強度 $k_0(k_0=I_{s0}/I_s^0)$ 、 I_s^0 は標準 Si 試料における正味の Si 強度)に対して、この場合主要な補正⁽¹⁵⁾となる Philbert⁽¹⁷⁾の吸収効果、Poole & Thomas⁽¹⁸⁾の原子番号効果の補正を行なって求められる。補正量は約15%であった。

こうした Si の GC 中への侵入現象を、すべての試料の XMA 分析結果からまとめると、

- (1) 一定温度で時間と共に侵入距離 (X) が延びている。
- (2) $I_{s0}(\rightarrow C_0)$ が一定温度で時間に依らず一定とみなせる。また、それは温度上昇と共に増加する。

ことがわかった。したがって、この Si の GC 中への侵入現象は、明らかに拡散によるものであるといえる。

一方、C の Si 側への拡散も同時に起っているはずであるが、本実験の分析精度(検出限界 0.1%)では、Fig. 3 に示されるように、GC 部分ではCの強度は一定とみなせるし、また別に行なった Si 部分の分析では、境界層付近(たかだか数 10μ)を除いて、Si 中にCを検出し得なかった。また、 $1,500^\circ\sim 1,800^\circ\text{C}$ における Si 中のCの溶解度⁽¹⁹⁾として、Scace & Slack⁽²⁰⁾から0.0064~0.064%が、Hall⁽²⁰⁾からは0.029~0.35%が与えられる。以上から、本実験温度範囲では、Cの Si 側への拡散量が、Si の GC 中への場合に比べて必ずしも大きいものではないとみてよからう。また SiC 層の厚さが、本実験条件下では拡散距離に比べて $1/15$ 以下と十分に薄いので、 $X=0$ の位置の変動は無視できるとした。したがって、この Si の拡散は近似的に GC 中への単純な一方拡散と考えることがゆるされるとして、以下の解析を行なった。そこで、この拡散現象に、Fick の第2法則⁽²¹⁾⁽²²⁾ $\partial c/\partial t = D(\partial^2 c/\partial x^2)$ を境界条件として $t=0$ のとき $x>0$ で $C=0$, $x=0$ で常に $C=C_0$ (表面濃度が一定の場合の一方拡散)の下に解いた式

$$C/C_0 = \text{erfc}(x/2\sqrt{Dt}) \quad (1)$$

を適用して解析してみた。拡散係数(D)の算出例として、Fig. 3 の場合を Table 1 に示す。実線の強度曲線が(1)式に従うものとして、各点の拡散係数 D_i を求めてこれらを平均して D を得た。各 D_i が良い一致を示していることは、(1)式の運用が妥当なことを意味するものであり、結局、前述の Si の拡散現象の性格が、近似的に誤りないことを示したことになる。

Table 1 An example of calculated values of D

x μ	X μ	I_s (cps)	k_i $=I_s/I_{s0}$	$\frac{X}{2\sqrt{DT}}$	D_i (cm^2/sec)
25	0	33.6(I_{s0})	1.000	0.000	
30	5	32.8	.973	.024	1.72×10^{-8}
40	15	30.8	.917	.070	1.82
50	25	29.0	.863	.117	1.82
60	35	26.5	.789	.187	1.39
70	45	24.4	.726	.246	1.32
80	55	22.8	.679	.293	1.42
90	65	21.0	.625	.346	1.42
100	75	19.3	.575	.396	1.42
120	95	16.0	.476	.501	1.44
140	115	13.0	.387	.609	1.42
160	135	10.5	.313	.712	1.44
180	155	8.1	.241	.818	1.44
200	175	6.4	.191	.920	1.44
230	205	4.2	.125	1.08	1.44

(Sample ⑮-8, $1,790^\circ\text{C}$, 1.75 hr) $\Sigma D_i = 18.3 \times 10^{-8}$
 $D = \Sigma D_i/n = 1.42 \times 10^{-8}$

結果を Table 2 および Fig. 4 に示す。なお、Fig. 4 を見ると約 $1,650^\circ\text{C}$ で屈折する2本の直線を描くことも可能であり、その方がむしろ真実に近いとも考えられる。しかし、その裏付けは現段階ではまだ充分得られていないから、本報では本実験の温度範囲においては(2)式が近似的に成立するとして扱っておきたい。Fig. 4 より Si の GC 中の拡散係数として

$$D = 2.1 \times 10^5 \exp(-125,000/RT) \quad (2)$$

を得、比較のため Ba の C 中の拡散係数⁽²³⁾を示すと、同種の GC に対して

$$D = 2.24 \times 10 \exp(-66,300/RT) \quad (3)$$

異方性の大きな PG に対して
 層面に垂直方向

$$D_{\perp} = 2.51 \times 10^4 \exp(-87,100/RT) \quad (4)$$

Table 2 Diffusion coefficients (D) for Si in glassy carbon and the interface concentration of Si (C_0).

Annealing temp. (°C)	Annealing time (hr)	Sample number	D (cm ² /sec)	C_0 (%)
1,562	1.67	⑫-1	4.22×10^{-10}	0.0977
		2	5.58	.0911
		3	2.45	.0508
		4	4.41	.0819
1,638	1.5	⑧-11	7.23×10^{-10}	0.1138
		12	8.54	.145
	4	⑫-5	5.05	.0862
		7	4.96	.0842
1,713	1.5	⑪-7	3.02×10^{-9}	0.1372
		9	2.43	.0867
	4	⑫-4	2.81	.1414
		5	1.88	.1575
		6	1.59	.1304
	10	⑬†-4	1.85	.1685
		5	3.19	.1478
		6	2.51	.1781
		7	2.82	.1639
	?	⑭†-5		.1448
		6		.1208
		7		.1081
1,970	1.75	⑮-6	2.02×10^{-8}	0.1955
		7	1.98	.258
		8	1.43	.278
	?	⑮-5		.1369
		6		.1388
	?	⑯†-6		.1441

C_0 : Concentration of Si corresponding to I_{80} at $X=0$ (Fig. 5)

If Si formed a solid solution with glassy carbon, C_0 could be the solid solubility of Si in glassy carbon.

† for GC 30, and the others for GC 20

層面に平行方向

$$D_{||} = 4.3 \exp(-47,700/RT) \quad (5)$$

である。これより、Si の GC 中の拡散の活性化エネルギー((2)式, $Q=125$ kcal/mol)は同一 C における Ba の場合((3)式, $Q=66.3$ kcal/mol)の約 2 倍で、しかも、PG における最も拡散しにくい方向の値((4)式, $Q=87.1$ kcal/mol)よりも大きい。また頻度因子((2)式, $D_0=2.1 \times 10^5$)も、Ba のどの場合よりもいづれも大きい。

3. GC 中における Si の固溶

Fig. 4 The diffusion coefficients for Si in glassy carbon as a function of temperature

高温で長時間拡散焼ナマシ処理を施した試料に認められた局所的な SiC 層の成長領域を除けば、Si が GC 中に存在した現象は、XMA 分析から Si の一方的体積拡散で進行したとして説明された。Si が特性 X 線の励起径⁽²³⁾、約 10μ の領域からの平均値として測定されていることを考えると、このオーダでは Si が GC 中に均一に分散しているとみなしてよさそう。しかし、これらの Si が果して本当に均一に分散しているものかどうかは XMA の測定による限り明らかでない。GC 中に Si が固溶することを述べた報告も著者の知る限りない。一方、SiC の生成エネルギー⁽²⁴⁾が低いことから、GC 中に存在する Si が最終的には SiC として析出することも推察される。そこで試料の破断面につき電子顕微鏡観察を行なったが、Photo. 1(c)にはそのようなものの存在は認められない。エッチング処理をして同様な観察を行なっても、微細組織にそのような変化は認められない。したがって、たとえ Si が最終的には SiC の形態で存在するにしても、マクロな観点からともかく Si が“固溶”するとして解析すれば、その固溶度は、例えば Fig. 3 に示した I_{80} に相当する Si 濃度 C_0 にほかならず、この C_0 と温

度との関係より Fig. 5 が得られ、これより GC 中の Si の固溶度は、1,500°~1,800°C において約 0.07~0.20%と与えられる。

Fig. 5 Temperature dependence of the solid solubility of Si in glassy carbon

IV. 総 括

SiC 生成機構解明の観点から、Si の炭素材中への拡散の存否とその程度を知ることに関心を当て、GC と Si との高温下における反応挙動を、主に XMA によって検討することを試みたものである。結果は次のように総括される。

- (1) Si は本実験温度範囲(1,500°~1,800°C)でマクロな観点から、とくに化合物を形成することなく GC 中を拡散する。
- (2) その拡散現象は、GC 中への Si の拡散とする一方的な体積拡散現象として近似的に把握できた。その拡散係数として1,500°~1,800°C において

$$D = 2.1 \times 10^5 \exp(-125,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

を得た。この値は Ba などに比して極めて小さい。

- (3) 上記の拡散現象の結果、少なくともマクロな観点から、Si は GC 中に固溶されるものである。その固溶度として1,500°~1,800°C において約0.07~0.20%を得た。
- (4) 他の金属の C 中における拡散結果の比較から、Si は GC のみならず、一般に C 中を拡散し得るものであり、特に黒鉛構造を有する C の層面内で

は、GC の場合よりもより速やかに拡散すると推定される。

— 参 考 文 献 —

- (1) NOWOTONY, H., PARTHÉ, E., KIEFFER, R., *et al.*: *Monatsh. Chem.*, **85**, 255~272 (1954).
- (2) O'CONNOR, J.R., SMILTENS, J.: "Silicon Carbide", p. 24~30 (1960), Pergamon Press; O'CONNOR, J.R., SMILTENS, J.: *ibid.*, p. 31~39.
- (3) SUZUKI, H., KIMURA, S., MATSUI, M.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **6**[3], 107~112 (1969).
- (4) POPPER, P.: "Special Ceramics", p. 209 (1960), Pergamon Press.
- (5) Carborandum Co.: Brit. Pat. 828211.
- (6) PHILIP, M., LOSTY, H.H.W.: *6th Conf. Carbon*, Pittsburg, (1963).
- (7) YAMADA, S., SATO, H., ISHII, T.: *Carbon*, **2**, 253~260 (1964).
- (8) NODA, T., INAGAKI, M.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1534 (1964).
- (9) 古川和男: 結晶学会誌, **6**, 101~106 (1964).
- (10) KAKINOKI, J.: *Acta Cryst.*, **18**, 578 (1965).
- (11) ECONOMOS, G.: *Ind. Eng. Chem.*, **45**[2], 458~459 (1953).
- (12) ECONOMOS, G., KINGERY, W.D.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **36**[12], 403~469 (1953).
- (13) SHEWMON, P.G.: "Diffusion in Solids", p. 32 (1963), McGraw Hill Book Co.
- (14) HENKE, B.L.: "Advances in X-ray Analysis", Vol. 7, p. 471 (1962), Plenum Press.
- (15) 市ノ川竹男: 応用物理, **34**, 858~873 (1965).
- (16) SHIMADA, T., KIKUCHI, T.: *JAERI-memo* 2368, (1966).
- (17) PHILLBERT, J.: *Proc. 3rd Int. Symp. X-ray Optics X-ray Microanalysis*, p. 379 (1962), Academic Press.
- (18) POOLE, D.M., THOMAS, P.M.: *J. Inst. Met.*, **90**, 228 (1962).
- (19) O'CONNOR, J.R., SMILTENS, J.: "Silicon Carbide", p. 116~118 (1960), Pergamon Press.
- (20) HALL, R.N.: *J. Appl. Phys.*, **29**[6], 914~917 (1958).
- (21) JOST, W.: "Diffusion in Solid, Liquids and Gases", (1960), Academic Press.
- (22) SPEICH, C.R., GULA, J.A., FISHER, R.M.: "The Electron Microprobe", p. 525 (1964), John Wiley and Sons.
- (23) CASTANG, R.: "Adv. Electronics and Electron Physics", **13**, (1960), Academic Press.
- (24) KUBASCHEWSKI, O., EVANS, E.L.L., ALCOCK, C.B.: "Metallurgical Thermochemistry", p. 350 (1967), Pergamon Press.