する反応, または異種の珪酸塩が化合してそれらと別種の珪酸塩を生成する反応などについて, それらの SiO_2 グループ 1 mole 当たりの遊離エネルギー変化を計算する一般的方法を提出した. この方法によって, 珪酸塩ガラスの生成に関与すると考えられる多種類の反応の平衡を計算することができる.

(3) この方法を2つの例について説明した. それらのうちの1つは, 室温において(オルト)珪酸ナトリウムの基礎的構成単位とシリカのそれが化合して, (メタ)珪酸ナトリウムの基礎的構成単位を生成しようとする反応についてである. また, 他の1つは, 高温において(メタ)珪酸ナトリウムの基礎的構成単位とシリカのそれとが化合して, 2珪酸ナトリウムの基礎的構成単位を生成する反応についてである.

(4) この報文で述べた平衡計算の方法は, その応用の一部として, 珪酸塩ガラスが, 異なった型の SiO_2 グループを含む“微視的不均一構造”をもつ可能性や, それに関連のある問題などを考察するのに役立つであろう.

終りに, 本研究に対して有益な御助言と御関心を与えられた大阪府立大学教授上池修博士, 京都大学名誉教授沢井郁太郎博士, 同大学教授田代仁博士, および米国スタンフォード研究所 Maurice L. Huggins 博士に深く感謝する.

なお, 本報告は, 主として昭和31年11月の化学関係学会連合研究発表大会(東京)と昭和32年4月の日本化学会第10年会(東京)で発表した内容のうちの熱力学的計算方法に関する部分をまとめたものである. (3/24/60 受付)

文 献

- 1) P.L. Kirby. *J. Soc. Glass Technol.*, **37**, 7-26 T (1953)
- 2) W.D. Kingery and J.F. Wygant. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **31**, 165-68 (1952)
- 3) W.H. Zachariasen. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841-51 (1932)
- 4) B.E. Warren, H. Krutter, and O. Morningstar. *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 202-6 (1936)
- 5) B.E. Warren and J. Biscoe. *J. Am. Ceram. Soc.*, **21**, 49-54 (1938)
- 6) B.E. Warren and J. Biscoe. *J. Am. Ceram. Soc.*, **21**, 259-65 (1938)
- 7) B.E. Warren. *Chem. Rev.*, **26**, 237-55 (1940)
- 8) K. Endell and J. Hellbrügge. *Naturwissenschaften*, **30**, 421-22 (1942); *Chem. Abstr.*, **39**, 1791^a (1945)
- 9) M.L. Huggins, K.-H. Sun, and A. Silverman. *J. Am. Ceram. Soc.*, **26**, 393-98 (1943)
- 10) J. O'M. Bockris and D.C. Lowe. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **226 A**, 423-35 (1954)
- 11) J. O'M. Bockris, J.D. Mackenzie, and J.A. Kitchener. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1734-48 (1955)
- 12) J. O'M. Bockris, J.W. Tomlinson, and J.L. White. *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 299-310 (1956)
- 13) I. Simon and H.O. McMahon. *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 160-64 (1953)
- 14) Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Series I-II. National Bureau of Standards, Washington, D.C. (1952)
- 15) K.K. Kelley. *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 339-41 (1943)
- 16) W.J. Knapp and W.D. Van Vorst. *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 384-87 (1951)
- 17) M.L. Huggins and K.-H. Sun. *J. Soc. Glass Technol.*, **30**, 318-26 T (1946)
- 18) F.R. Bichowsky and F.D. Rossini. *The Thermochemistry of the Chemical Substances*, Reinhold Pub. Corp., New York (1936); 16), *loc. cit.*
- 19) F.D. Richardson, J.H.F. Jeffes, and G. Withers. *J. Iron Steel Inst.*, **166**, 213-34, 245 (1950)
- 20) J.C. Southard. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3142-46 (1941)
- 21) B.F. Naylor. *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 466-67 (1945)

炭化珪素の酸化におよぼす酸化バナジウムの作用

炭化珪素粉末の酸化に関する研究(第4報)

鈴木 弘 茂

(東京工業大学)

Effect of Vanadium Oxide on the Oxidation of Silicon Carbide.

Studies on the Oxidation of Silicon-Carbide Powder, IV.

By Hiroshige SUZUKI

(Tokyo Institute of Technology)

Abstract

This paper presents the results of the investigations on the effect of vanadium oxide on the oxidation of pure silicon oxide powder, since the former has proved to be most influential material for such action (*J. Ceram. Assoc., Japan*, **67** [6] 189 (1959)).

V_2O_5 melts at 660°C and in order to investigate the wettability of the molten oxide against silicon carbide the change of contact angle by temperature as well as the penetrability of the molten liquid into the powder were measured.

Through the measurement of the change of weight and by X-ray analysis of mixed powder heated in argon atmosphere the temperature dependency of the chemical reaction

and its details were studied. From the results obtained the rate of reaction at 950° and 1150° C in oxygen stream was measured. Furthermore, through the measurement of the penetrability V_2O_5 into the dry-pressed silica powder, and of the pyrometric cone equivalent temperature of the mixture the author has tried to approach to the mechanism of chemical reaction.

The results are summarised as follows :

1) Large wettability of SiC with the melt from V_2O_5 in air as well as in argon atmosphere was confirmed. At the temperatures higher than the melting point the contact angle decreased rapidly approaching soon to practical zero value. No bubble at the interface was observed. Also, the melt penetrated rapidly into the pressed mass of the fine powder of SiC. Especially, the rate of penetration of the melt into the pressed silica powder was to be very high between the temperatures of 950° and 1150° C.

2) V_2O_5 reacts with SiC in three steps in the atmosphere of argon, namely at 640° ~ 670° C, 750 ~ 920° C and 1020° ~ 1180° C. It was confirmed that V_2O_5 was reduced to V_2O_4 in the second step, and to V_2O_3 in the third step. The temperature of the completion of the third step changed by the nature of V_2O_5 , but not by the kind of SiC used. On the other hand, as V_2O_3 was oxidized to V_2O_5 through V_2O_4 at the temperatures as low as 500° C, and it may be concluded that the coexistence of O_2 is to accelerate the rate of oxidation of SiC by V_2O_5 which naturally will be influenced strongly by temperature.

3) When V_2O_5 + SiC mixture was heated to 900° C in argon and then O_2 was introduced oxidation proceeded very slowly at the beginning, fast gradually, and again slowed down with time. This may be interpreted by assuming the fact that when SiO_2 , the reaction product of the oxidation of SiC, accumulate over ten per cent the migration of V^{+5} became difficult owing to the solidification of the melt. In this stage V_2O_4 is formed at the interface.

4) When the same experiment was carried out at a higher temperature, 1150° C, two types of the reaction were observed, namely;

a) When all V_2O_5 was reduced to V_2O_3 the reaction rate was possible to be expressed by a second order equation, i.e. very high at the initial stage falling gradually with time.

b) When most part was reduced to V_2O_4 the reaction represented by the equation.

$$\log \Delta r = kt + c,$$

where Δr is the amount of the oxidized SiC measured by the thickness from the surface, t is the time, and k , c are constants.

Taking a serious view of the role played by SiO_2 at the interface between the oxide film and the surface of SiC crystal the author discussed the mechanism of the oxidation of SiC with the mobility of V^{+5} in the system SiO_2 - V_2O_5 and the cone equivalent temperature.

5) When SiC was heated in O_2 atmosphere throughout the experiment the oxidation became active at 640° C, slowed down extremely at 950° C, and again proceeded very rapidly at the temperatures above 1050° C. In this case the rate was able to be expressed by $\log \Delta r = kt + c$. The author discussed the mechanism of the reaction taking into consideration of the influence of V_2O_4 -layer formed at the phase boundary, and the change of the mobility of V^{+5} in the system V_2O_5 - SiO_2 by temperature and composition.

緒 言

前報告¹⁾において融点が低くかつ生成自由エネルギー ($- \Delta F$) の小さい金属酸化物, あるいは無水珪酸と反応しやすい酸化物が炭化珪素の酸化を著しく促進することを例証した。五酸化バナジウムもその1つであって, これを5%添加した緑色炭化珪素微粉末について空気あるいは酸素中で行なった示差熱分析と熱天秤試験の結果によれば, それは約650° C以下の低い温度から既に炭化珪素の酸化を著しく助長することを示している。

バナジウムの酸化物には V_2O_5 の外に V_2O_4 , V_2O_3 , V_2O_2 その他があり, 原子価によってその安定性, 化学的物理的諸性質が広範囲に変化する。前記示差熱分

析などの結果で見られるように酸化が温度上昇とともに単調に速くならなくてある温度で増減しているのはこのようなところに原因があると考えられるが, その詳細は明らかにされていない。

五酸化バナジウムはある種の重油 (その灰分) 中にかなり多量に含まれており, それを燃料として用いると耐火物が著しく損傷されることは周知の通りである。炭化珪素は耐火耐熱材料として優れた特性を有するが, 酸化しやすいからその欠点を是正しなければ長期安全な使用は望めない。酸化を防止するには, まず酸化を促進する有害な物質を見出しそれを除くことも大切であるが, また酸化物の共存する場合の酸化の機構を究明してその対策を考えることも重要であろう。

著者は以上の観点から炭化珪素粉末の酸化におよぼす五酸化バナジウムの作用機構を解明するためにいくつかの実験をおこない、三の考察を加えたが、その結果をここに報告する。五酸化バナジウムの作用は複雑であるが、バナジウムの原子価の変化と V_2O_5 - SiO_2 系の性質などに注目して、その作用機構に関し相当立入った説明を加えることができた。

I. 実験

五酸化バナジウムは約 660°C で融解するからそれと炭化珪素との高温における反応を研究するに当っては、まずそこに生成する融液と炭化珪素との界面的現象に注目する必要があると考えられる。すなわち炭化珪素が五酸化バナジウムから生じた融液に濡れるか否かは両者の反応性に根本的な関係があり、濡れの程度と速度とは反応の進行に大きな影響を与えるであろう。以前本誌にも著者ら²⁾が記述したように、固体の融体による濡れに関してはその実態は複雑で同一固体が多種類の液体に濡れる度合は単に接触角あるいは表面張力の大小のみでもって比較できない。しかしここでは他の融体との比較をしようというのでないから接触角の大きさをしらべるだけでも十分で、付着濡れの際の接触角 (θ) が 90° より大きいか小さいかを知ることがまず重要である。 $\theta > 90^\circ$ であると原理的に炭化珪素粉末の小さな空隙にはその融液は透過し得ない。 $\theta < 90^\circ$ になるとそこに透過し得るがその速度は $r_s - r_i$ (r_s : 固体の表面エネルギー, r_i : 固-液界面エネルギー) 値の大きさ、融液の粘性および細隙の大きさなどに関係する。まず炭化珪素の平滑な面上で加熱した際五酸化バナジウム液滴の接触角の変化を測定し、同時に界面における気泡の発生等についても観察した。その結果に基づいて、それが炭化珪素微粉中に透過してゆく状態についてもさらに実験した。

つぎに酸化物の炭化珪素に対する化学反応性をしらべるためにまず酸素のない状態で、十分量の五酸化バナジウムを含む試料を加熱し、そこにおこる重量変化を熱天秤を用いて測定した。両者の間には熱力学的に概算すると、 600°C 以下および 1000°C 前後でそれぞれ

ただし $m+n=1$

のような反応がおこり、原系に比し生成系の重量が減少することが期待されるからで、この温度を確かめ、反応におよぼす温度の影響を明らかにするのを目的とした。

酸素の存在下で酸化バナジウムが炭化珪素の酸化を促進する現象を速度論的に研究するために、アルゴン中で所定の温度まであらかじめ加熱した混合試料に酸素を送入し、時間の経過に伴う重量変化を測定した。反応の内容を検討するために簡単な計算やX線粉末法による反応生成物の解析を随時実施し、高温におけるシリカと五酸化バナジウムとの関係についても補助的な実験をおこなった。

1) 試料 付着濡れの実験には本誌、66 [1] 6 (1958) の図-1 に示したような平板状に発達した大きな炭化珪素の単結晶を、弗酸-硝酸混液で精製処理しその平滑な底面を利用した。透過性の実験には 50μ 以下の精製した緑色炭化珪素粉末を、サイトン 2X の少量を加えて 100 kg/cm^2 で加圧し、外径 14 mm 、内径 7 mm 、高さ 8 mm の坩堝状に成形して用いた。この小坩堝の気孔率は約 40% であった。

化学反応性および酸化促進作用の実験には昭和電工 K K 塩尻工場製の淡黄色透明な炭化珪素を粉砕し(粉砕するとほとんど白色に見える) 常法により十分精製し水篩して平均粒径 13.6μ 、 21.6μ および 53.6μ に揃えて用いた。粒度を変えた理由は、反応表面積と表面を包む酸化物の厚さとを変化するためである。このうちで 21.6μ のものを主として用い、さらに大体同じ粒度の緑色および黒色炭化珪素をも一部使用した。これらの結晶形は黒色品が 4H を主とする以外他はすべてほとんど純粋な 6H からなるものであった。

五酸化バナジウムは小宗化学 K K 製 1 級メタバナジン酸アンモニウム試薬を再結晶法によって精製し白金ボートに入れ酸素気流中で 730°C に加熱してつくったものを微粉砕して用いた。また、別に昭和化学 K K および山田化学 K K 製の特級に相当する試薬をも用いた。化学分析は特級のものであるから実施しなかったが、粉末の X 線回折図についてしらべるとこれらはいずれも格子面間距離、回折強度ともに V_2O_5 のそれ³⁾ と大体一致し各試薬間に差はほとんど認められなかった。

考察のための実験で用いるシリカにはメルク社製 2b 級のをメノウ製ポットミルに入れ稀塩酸及び蒸留水でそれぞれ 50 時間粉砕しながら処理、洗滌し 1200°C で 30 分間仮焼したものを用いた。

2) 実験の装置と方法 接触角が温度の上昇とともに変化するのを測定するには、本誌、65 [744] 315 (1957) の図-1 に示した熱間静滴法による接触角および表面エネルギーの測定装置をそのまま使用した。アルミナ圧粉体で裏付けした上記の様な大きな炭化珪素の単結晶を、その平滑な面が水平になるように大型石英ガラスボートの中に設けた耐火物製の台の上に置きその中央にあらかじめ熔融してつくった五酸化バナジ

ウムの小球を静置する。前報告²⁾に詳記したようにまず石英ガラス製坩堝管内を高度の真空になるまで排気しながら約500°Cに加熱し吸蔵ガスを十分除いた後、乾燥空気あるいは精製したアルゴンをガス溜めから管内に導入し、それを大気圧よりわずかに高い圧で少しずつ流通させた状態にしてからさらに温度を上昇させて測定にかかった。予備実験の結果、五酸化バナジウムから生成する融液は炭化珪素面をアルゴン中で極めて急速に濡らすことがわかったので、接触角は各温度での平衡値を求めずに温度を7°C/minの定速で上昇させながら静滴の形状(陰影)をできるだけ多数写真に撮って、温度に対する接触角の変化を追求することにした。比較のために無水硼酸、炭酸リチウム、酸化銅などから生成する融液および重量(配合)比でCuO 10, Al₂O₃ 7, Na₂O 29, SiO₂ 64%のような組成その他のガラス融液についても同様の測定をおこなった。実験雰囲気としては空気とアルゴンとを用いたが一酸化炭素についても一部実施した。

炭化珪素の粉末中に五酸化バナジウム融液が滲透してゆく状態をしらべるには1)に記した炭化珪素坩堝中にV₂O₅約0.05gを圧塊として入れ、それを前記装置の石英ガラス管の中央部に挿入し950°Cおよび1150°Cでそれぞれ3時間加熱し冷却後ダイヤモンドカッターで切断して観察した。加熱雰囲気には酸素を用いた。

五酸化バナジウムが炭化珪素と反応する温度をしらべるためには図-1に示したような、雰囲気を変えガスを流通しながら測定の出来る熱天秤を組立てて用いた。この装置の高温部分は石英ガラス製で同材質のスプリング秤を装着しており最小感量は0.05mgであ

る。試料は本研究ではいずれも約0.2gを用いた。炭化珪素粉末60%に五酸化バナジウム40%を加えパラフィン紙上で注意深く混合し、小型白金坩堝に入れて装置にとりつけ、10⁻⁴mmHg以下に排気してからあらかじめ酸素を除去して精製し7lのガス溜に貯えたアルゴンを送入し、その後約50ml/minの速度でこれを流通させつつ炉温を約6°C/minの速度で上昇させ重量変化を測定した。ある途中温度における反応生成物をしらべたい時には電源を切って昇温を停止し、坩堝を引き上げて出来る限り早く試料の温度を降下させ、常温になってから装置より取出して用いた。

五酸化バナジウムが酸素気流中で炭化珪素の酸化を促進する作用を研究するにはやはり同様の熱天秤を用い、900°Cと1150°Cとの2つの温度を選び、酸化による重量増加を主な目安として解析を試みた。

II. 実験結果

1) 炭化珪素表面の五酸化バナジウム融液による濡れ 温度上昇に伴う接触角の変化は図-2のようである。これは乾燥空気中の測定値であるがアルゴン中でもほとんど差は見出されなかったで、その方ここでは省略する。一酸化炭素中では五酸化物が三酸化物に還元され、それが融解しないために濡れはおこらなかった。図-2には比較のために無水硼酸その他

Fig. 1. Thermo-gravimetric apparatus.

Fig. 2. Change of contact angle with increasing temperature in dry air atmosphere. F.1: glass containing SiO₂ 64, Al₂O₃ 7, Na₂O 29 and CuO 10 (weight ratio).

Fig. 3. Silhouettes of the oxides or glasses drops on the basal planes of silicon carbide crystals in dry air with increasing temperature.

Fig. 4. Section of SiC crucibles containing molten oxides and carbonates, after heated in O_2 atmosphere.

についての測定値をも併記した。液滴が炭化珪素面上を拡がってゆく過程と液滴中に気泡が発生する状態とは図-3に示した。

浸透実験後における坩堝の切断面は図-4のよう

である。この場合も無水硼酸などについて同条件で実験した結果を一緒に示した。以上の諸結果を整理すると次のようである。

(1) 五酸化バナジウムより生成する融液に空気中およびアルゴン中で炭化珪素表面は極めてよく濡れ、温度の上昇とともに接触角は急速に減少しほとんどゼロになる。比較試料のなかでは炭酸リチウムが類似の現象を示したが無水硼酸やこで用いたガラスは接触角の減少割合がはるかに小さい。

(2) 界面から気泡の発生する形跡は認められない。これに対して酸化銅あるいはそれを含むガラスでは気泡が極めて盛んで、炭酸リチウムや無水硼酸も気泡が認められた。

(3) 五酸化バナジウム融液は炭化珪素微粉末の加圧

塊中に 950°C および 1150°C で相当よく滲透する。無水硼酸の融液はこれよりかなり滲透し難く、酸化銅から生成する融液になると内部にはほとんど滲み込まない。それはむしろ坩堝壁を這い上がり、その縁にまで広がる。炭酸リチウム融液は最もよく滲透する性質があり坩堝の裏底まで滲み出してしまふ程である。

2) 酸化バナジウムと炭化珪素との反応性 各種粒度および色彩の炭化珪素粉末と五酸化バナジウムとの反応に基づく重量の変化を測定した結果の主なものをもとめ 図-5 に示す。なお参考のために五酸化バナジウムを単独で空気、アルゴンおよび一酸化炭素中でそれぞれ加熱し、さらに三酸化バナジウムを炭酸ガス

Fig. 5. Weight decrease of the specimens, (SiC 60%+V₂O₅ 40%) in Ar atmosphere.

中で加熱した場合の熱天秤曲線をもそれに併記した。これによれば五酸化バナジウムは高温でかなり揮発しあるいは低級酸化物に分解する傾向も見られるが、その程度は本実験を妨げる程著しいものではない。

以上の結果を見ると、640~670°C、750~920°C および 1020~1180°C への 3 つの温度範囲でそれぞれ段階的な重量減少がおきており、酸素の存在しない雰囲気中で温度が高くなると五酸化バナジウムは炭化珪素と反応することが明らかである。減量は第二段階終了までに約 2.20~2.45% 第三段階が 2.00~2.65% である。図-5 における曲線のばらつきには実験そのもののばらつきのほかに使用した五酸化バナジウム試薬の影響が大きく入っており炭化珪素の種類による影響は少ない。すなわち試薬によっては第三段階の重量減少をおこす温度が高くなっているが、これについては後にふれる。図-5 の曲線に付した①~④については図-8 と同じである。

最初 660°C 前後でおこる第一段の減量は F. Aebi⁴⁾ の報告している V₂O_{4.34} (あるいは V₆O₁₃) のような酸化物の生成と関係があるかと考えられるが、それにしては減量はやや少なすぎる。本研究に対して大きな影響は考えられないから深く追及しなかった。

第二段階の反応が終了した後 900°C で急冷した試料の X 線回折図をしらべると炭化珪素の回折線のほかに 図-6 にハッチングして示したようなピークのみがあらわれており、これは G. Andersson⁵⁾ の報告した V₂O₄ の回折線とよく一致する。

第三段階での減量が完了した後 1170°C から冷却した試料の X 線回折図は 図-6 に実線で示したもので

Fig. 6. X-ray patterns of the specimen heated up to 900° and 1170°C in argon respectively: open peaks: 1170°C, hatched peaks: 950°C (SiC peaks: omitted)

6H 形の炭化珪素とそれが酸化されて出来たシリカが結晶化したと考えられる微量のクリストバライトとが現われている以外はすべて V_2O_5 のものである。なお、 V_2O_5 の色は黒色であるが、この場合の試料の色調も真黒色であった。

3) 酸素雰囲気における酸化バナジウムの炭化珪素に対する酸化促進作用

(1) 900°C における促進作用 アルゴン中で 900°C に加熱し炭化珪素粒子の表面を覆った V_2O_5 がほとんど全部 V_2O_4 になった（ここで添加した V_2O_5 に対し 7.5% のシリカが生成している筈）後にその温度でアルゴンの送入を止め酸素を導入し時間の経過と重量変化とを記録した一例を示すと 図-7 のようである。最初の瞬間にかなり大きな増量があるがこれは V_2O_4 が再び V_2O_5 に酸化されたものでその後の重量増加は

Fig. 7. The relation between the weight increase of specimen and holding time in O_2 stream at 900°C.

Δr : calculated thickness of the oxidized layer (μ) on SiC grain.

予想外に小さい。時間の経過とともに漸時速度を増すが、しかし酸化増量がある限度に近づくとき再び増加速度は減少に転じ、遂にはほとんど増加が認められない位になり、酸化促進作用は失われるに至る。なおこの温度での酸化促進作用は使用した五酸化バナジウム試薬によって大きな差は認められなかった。

(2) 1150°C における促進作用 アルゴン中で 1150°C に加熱し、その温度に保ちながら酸素を送入し時間に対する重量増加を測定した結果の数例を示すと図-8 のようである。ここでも最初瞬間的な増量がおこりバナジウムの酸化物は V_2O_5 にまで酸化される。ア

- ①: V_2O_5 (YAMADA Chemical Co.) + white SiC
- ②: V_2O_5 (refined by recrystallization method) + black SiC
- ③: V_2O_5 (SYOWA Chemical Co.) + white SiC
- ④: V_2O_5 (") + green SiC

Fig. 8. Weight increase of specimens containing 40% of various V_2O_5 in oxygen stream, at 1150°C.

ルゴン中で試料に含まれる五酸化バナジウムが全部 V_2O_3 にまで還元されていたものはこの増量が大きく、 V_2O_4 に近い組成で大部分が残っていたものは増量が前の半分と少し程度である。しかも興味あることには、その後における酸化増量曲線が2つの全く異なった形に分かれることで、1つは、はじめ極めて大きな速度で酸化するが時間とともにその速度は低下し、大体において二次曲線速度式が成立するもので、他は初め甚だ酸化が遅いが時間とともに速くなり、遂には猛烈な速さで炭化珪素の全量が酸化し尽されてしまうものである。前者は昭和化学KKの五酸化バナジウムを用いた場合に見られ、後者は山田化学KKおよびバナジン酸アンモニウムから精製して作った五酸化バナジウムを用いた場合に炭化珪素の種類、粒度には余り関係なく見られる。

以上のように 1150°C で酸素を導入するまでの状態のわずかな差異によってその後の酸化の進行状態がまるきり変わることが知られたので、さらに 900°C までアルゴン中で加熱し、そこで酸素を導入し酸化させ酸化がほとんど停止したら温度を 1150°C まで上昇し、そこで再び温度を保ち、その間絶えず酸素を流通させながら酸化による重量増加の状態をしらべた。また常温から酸素を流通させ 6°C/min の速度で 1150°C まで加熱し、その後そこで保ってその間の酸化の進行状態をしらべた。これらの主なもの2つずつを 図-9 に示す。図からわかるようにこの場合は五酸化バナジウム試薬の種類にかかわらず 1150°C に達してからの

⑦, ⑧: heated in argon up to 900°C, then filled oxygen and kept at that temperature during 40~60 min. after that, temperature risen up to 1150°C

⑨, ⑩: heated from room temperature in oxygen up to 1150°C

Fig. 9. Oxidation behaviours of SiC specimens containing V_2O_5 with various heating schedules.

酸化速度ははじめ遅く次第に速くなる後者の形をたどる。さらに詳しく見ると炭化珪素の粒度および五酸化バナジウムの添加割合による影響があらわれ、粒子が大きく添加量が増すとともに酸化が速くなる温度が高くなるか、それまでの時間が長くなっている。

III. 実験結果の考察

1) 濡れに関する考察 濡れの現象は、固-液間に明確な化学反応のおこらない場合について原則的には論じられる。本研究の場合には実験2)で明らかなように界面で激しい反応が起っているからここに扱う濡れは厳密には一般のそれと区別して考えなければならぬ。しかし高温で直面する多くの固-液相間の現象では、たとえば雰囲気によっておこる液相表面へのガスの吸着、固相表面の極めて微弱な酸化（銀などの場合）、あるいは液相内の微量成分の液-固界面への化学吸着など化学反応あるいはそれとすれすれの変化がおこり、それらが原因となって各種界面エネルギーが増減し濡れが急変することがしばしば体験されている⁹⁾。そこでここでは反応を含めて炭化珪素がよく濡れる原因を考察してみる。

炭化珪素が酸化されると表面はシリカになるが、その表面エネルギーは 300 erg.cm^{-2} 前後と考えられ⁷⁾ そんなに大きくない。よってこれが濡れの大きくなる直接の原因になるとは考えにくい。次に五酸化バナジ

ウム融液の表面エネルギーは小さくこれは接触角の小になる有力な一因に違いないが、シリカが溶け込むことによってそれがさらに小さくなるとは考えられずむしろいくらか大きくなるであろう⁸⁾。したがって反応によって濡れを増す原因があるとすれば液-固界面のエネルギー r_i が小さくなり $r_s - r_i$ 値がより大きくなること以外に期待し得ない。実際に界面がどんな状態になるか簡単に知ることが難かしいが、前記のように炭化珪素微粉末中に十分透過しやすいことから少なくともこの値は小さくはなく、したがって r_i はあまり大きくなりほしくないということが推定できる。透過には r_i よりも $r_s - r_i$ 値が支配的に効くからである。シリカ微粉末中への透過性を炭化珪素の場合と同様にしてしらべた結果は図-10のようでそこに生成する融液

Fig. 10. Sections of the SiO_2 crucibles containing molten oxides after heating in O_2 stream.

は極めてよく透過している。950°C より 1150°C になるとさらに一段と透過性が増すこともわかる。これから融液とシリカとの界面における r_i も十分小さいと見做せる。以上からして反応によって界面にシリカができて濡れは阻害されないで温度が高い場合にはむしろ助長される可能性のあることが推察される。

比較のため図-10には、無水硼酸その他の結果をも示したが五酸化バナジウムの透過性は最大である。図-4と10とを比較すると、シリカ粉末と炭化珪素粉末とでは五酸化バナジウムと炭酸リチウムの透過性が逆になっていることがわかる。この理由の1つは五酸化バナジウムが或る程度透過していったところで炭化珪素のために還元され V_2O_4 , V_2O_3 などになり固化してしまうのに対し、酸化リチウムは還元され難いことにある。このように融液が還元される結果性質が急変することは五酸化バナジウムの作用機構に大きな影響を与えるものである。

さらに $SiO_2 - V_2O_5$ 系の熔倒温度を測定した結果、図-11のようでこれから五酸化バナジウムの極めて多い(約82%)所を境にしてそれ以上シリカが増すと熔倒温度が急上昇することが知られた。これから図-10で見られるように、五酸化バナジウムが酸化リチウムと異なってシリカを溶解、侵蝕する作用が少ない理由の1つがわかる。この系の状態図はまだ明らかにされて

Fig. 11 Melting diagram of $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ system.

いないから、その詳しい理由は明らかでないが、五酸化バナジウムが深く遠方まで滲透してゆけることから、本系でシリカが相当多くなり熔倒温度が極めて高くなってもその中の V^{+5} が移動し易い状態で多量に存在していると考えざるを得ない。この現象が五酸化バナジウムの炭化珪素に対する作用においてまた極めて重要な役割を演じているようであるが、これについては後でも触れる。

濡れと関連して今一つ影響の大きな界面における発泡が肉眼的に全く観察されなかったことに対しては、実験後に試料を急冷してしらべても炭素の析出はどこにも見当らず、珪素が優先酸化を受けている可能性は少なく、炭素原子が酸化膜中を外表面まで拡散移動するとは考えにくくて、その原因が判然としない。しかし発泡が見られないという事実は本反応の機構を考えるのに無視すべきでなく深く滲透し得る原因の一つとも見なしえよう。

2) 五酸化バナジウムと炭化珪素との間の反応に関する考察

(1) $750\sim 950^\circ\text{C}$ 間で起る反応によって V_2O_4 が生成していることは前記の通りであるが、この還元は炭化珪素との相互作用による以外に考えられず、そのためには炭化珪素の方も混合された五酸化バナジウムに対応する量だけ酸化されシリカを生じていなければならない。X線回折図にそれは表われていないが、これはこの温度でシリカが結晶化しないためであるから重量収支計算をおこなってそれを確かめて見た。前記(1)式のような反応式が成立するための理論減量を計算すると本試料配合では $m=1$ の時 2.42% 、 $n=1$ なら 2.06% となり、これは前記図-5から求めた実際の減量と実験誤差を考えれば良好な一致と見なせる。これから炭化珪素と五酸化バナジウムとが共存すればこ

の温度になると相互に作用しそれぞれ酸化あるいは還元されることが明らかで、したがって酸化バナジウムの分解によって放出される酸素はほとんど全量炭化珪素と結合するわけである。

(2) 1020°C 以上でおこる第三段階の減量は前記のようにその生成物中に V_2O_3 とクリストバライトが検出されていることからやはり V_2O_4 が V_2O_3 に還元され、その余剰酸素で炭化珪素が酸化される前記(2)式のような反応によることは確実である。この段階の実測減量 $2.00\sim 2.65\%$ は(2)式で $n=1$ とした時の減量 2.06% と表面での V_2O_3 の揮発等を考えればよく一致している。

なお精製してつくった五酸化バナジウムと山田化学KK製の五酸化バナジウムとがこの段階の反応完了に今少し高い温度を必要とするこの原因については解明するに至っていないが、試薬中の微量不純物の有無に関係があると考えている。

3) 酸化促進機構に関する考察

(1) 900°C の場合 酸化が盛んになってある程度時間が経つと速度が極めて小さくなるが、その時迄に酸化により生成したシリカ量を重量変化から計算で求めると五酸化バナジウムに対し約 20% に達する。これから図-11に照らしてその時すでに酸化物膜は固化していることがわかる。固化した場合その中の V^{+5} が液相内にあった時よりこの温度ではまだ動きにくくなると考えれば酸化物膜中の酸化バナジウムは炭化珪素との界面から漸次還元されて V^{+4} にもどる筈である。試料を冷却しX線回折によりしらべるとその中に V_2O_4 が認められた。これから酸化促進作用の失われる原因は炭化珪素面上の酸化物膜が固化しその中で V^{+5} がこの温度では動きにくくなったためと見なすことができる。

(2) 1150°C の場合

(i) 時間とともに酸化速度が増加する反応 一般の固相-気相あるいは固相-液相間の化学反応では両相間に生成する中間層内での拡散により速度が律される結果として反応速度は時間の経過とともに小さくなり、大略二次式に従うのが普通であるのに、この場合その逆になるということは極めて特異な例と言うべきである。その機構に関し考察を加えると次のようになる。

アルゴンを止め酸素を送入した瞬間にはバナジウムは大部分が V_2O_3 となるが炭化珪素に接した界面には V_2O_4 と V_2O_3 が極く少量残存し、かつその間にいくらかのシリカが存在すると考えられる。そして前の図-5の曲線①、②からわかるようにこの場合 V_2O_4 は炭化珪素を酸化する能力がまだ甚だ小さい。そこで反応はシリカを通して進行すると考えてみる。図-10の

ようにこの温度で五酸化バナジウム融液は無定形シリカ中を極めて容易に通過し得るからこの考は無理なものではない。界面に存在するシリカは V_2O_5 の還元に伴う炭化珪素表面の酸化によって生成するものでこの場合その量は、後述する V_2O_5 が酸化性を示しアルゴン中で既にその全量が自からは V_2O_3 に還元され炭化珪素を酸化している場合に比し著しく少なく、従ってそれを通して進む酸化の速度は大きくあり得ない。しかしそこを通して酸化がおこれば当然それに応じた量のシリカが界面に生成しシリカの量が増すから次の反応はそれだけ進み易くなる。これを繰返せば酸化速度が時間とともに大きくなることが出来る。すなわち炭化珪素表面と酸化物膜との界面で反応の進行が制限され、酸化物膜中の拡散、したがってその厚さは一応問題にならないことになる。このような作用機構を厳密に表現するためには実験がまだ十分でないが一応、反応速度は界面のシリカ量に比例し、さらにシリカ量は反応量に比例すると仮定すれば

$$\frac{dx}{dt} = \kappa \cdot [\text{SiO}_2] = \kappa \cdot k \cdot x \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 x は炭化珪素の反応量、 t は反応時間、 $[\text{SiO}_2]$ は界面のシリカ量、さらに仮定から $[\text{SiO}_2] = k \cdot x$ とした。これを積分すると

$$\ln x = Kt + C \quad \dots\dots\dots (4) \quad \text{となる。}$$

一方図-8 中の ①, ② の測定値から重量増加を、炭化珪素表面が酸化によって後退した厚さ Δr に換算し、これから $\log \Delta r$ と t との関係を図示すると図-12 中の ①, ② のようになり、これは (4) 式がこの反応の進行速度をよくあらわすことを示している。よっ

Fig. 12. The relation between $\log \Delta r$ and time; in oxidation duration at 1150°C.

てこのような反応機構は前記の仮定とともに現実に近いものと考えることができる。

実験終了後の試料はアルゴン中で冷却しX線でしらべると図-13 のようで炭化珪素は存在せずクリストバライトと五酸化バナジウムのみとからなっている。こ

Fig. 13. X-ray pattern of the specimen, white SiC 60% (13.6 μ) + refined V_2O_5 40%, oxidized at 1150°C during 37 minutes. (C: Cristobalite)

れから反応期間を通じてバナジウムは大部分が V^{+5} として作用し、酸化物中にシリカが増してもそれは前述のように極めて移動性に富み酸素をてい伝したと見なすことができ、前記の反応機構と矛盾しない。

もっとも五酸化バナジウムの添加量が少ない場合ある程度時間の経過した後に $\log \Delta r - t$ 直線が屈折し勾配が小さくなることがある。この理由は具体的には証明できなかったが、酸化物膜中のシリカがある限度以上になるとその影響が現われ V^{+5} の移動性が急に一段階低下することが逆にこれからわかる。これから、さらに五酸化バナジウムの添加量が少なく、酸化が長時間続いた後には酸化物の厚さが酸化反応の速度を支配する要因となる段階になりうると想像される。図-12 の五酸化バナジウム 8% を含む試料の測定値はこの想像を裏付ける一例といえよう。

(ii) 最初速く時間とともに遅くなる反応 図-8中の ③と④の測定値から計算して $\log \Delta r$ と $\log t$ との関係を求めると図-14 のようでほとんど直線になる。こ

Fig. 14. $\log \Delta r$ vs. $\log t$ diagram (V_2O_5 : manufactured by Syowa Chemical Co.)

の理由は次のように考えられる。

ここで用いた昭和化学KKの五酸化バナジウムは前の図-5 からわかるように炭化珪素と接触しているとこの温度で V_2O_4 を経て V_2O_5 にまで還元される。したがってこの温度でできる V_2O_4 はかなりの速さで炭化珪素を酸化する性質があるし、またそれに伴って炭化珪素との界面には十分のシリカができる。この状態で酸素が入って来ると酸化が急激に進むことは前項で考察した反応機構からも直ちに了解しうる。しかしその後も高速で酸化が継続するためには、酸化物膜のまわりには常に十分量の酸素が供給されなければならないが、立入って考えるとこれが無理なのである。坩堝に入れた粉末状試料の上部と底部とでは条件は必ずしも同一でなくて、上部の粒子には酸素が十分補給されるが、粒子間隙を縫って内部に到達する酸素の量はかなり制限されよう。酸化の初期においては五酸化バナジウムはまだそんなに多量のシリカを含まず液態であるから酸化によりシリカが増すとともに粒子間隙はそれだけせばめられてゆき酸素は通過しにくくなってゆく。そして遂に坩堝底部から中央部にかけて供給される酸素が旺盛な消費に追付けなくなる結果として炭化珪素粒子の表面では酸化バナジウムの還元がはじまる。そして酸化速度が低下し酸素の消費が減少し供給とバランスするまでその還元がつづく。実験後急冷した試料をX線でしらべると図-15 のようで炭化珪素と少量の V_2O_5 のほかに多量の V_2O_4 が存在し上記考察結果と符合する。このように固相の V_2O_4 を通して反応が進むことが、その厚さに反比例し速度が低下する理由と見られる。

Fig. 15. X-ray pattern of the specimen, white SiC 60% (21.6 μ) + V_2O_5 (Syowa Chemical Co.) 40%, oxidized at 1150°C during 110 minutes. (S: SiC, C: Cristobalite)

なお、前の (i) の場合、酸化速度が極めて大になっても内部で酸化バナジウムの還元がおこらないのが不思議に考えられるかもしれないが、その時のシリカ量を考えると納得できよう。(i) の場合速度の大になるのは酸化物膜中に相当シリカが増し、そのために膜はすでに固化を起しているのだから、反応によって増したシリカは粒子間の空隙に移動できなくて粒子と粒子を押退けて気孔率は逆に増加する。すなわち、酸化速度が大きくなるとともに気孔率も大きくなって酸素は十分内部まで供給されるのである。

(iii) 1150°C より低い温度から酸素を送入した場合 1150°C までアルゴン中で加熱しそこで酸素を送入することは反応機構の解明のためには意義があるが現実的ではない。前の図-9 に示した実験をおこなったのはこのためである。 $\log dr$ と t との関係を求めて、その中の2例をやはり前の図-12 に併記した。前記の作用機構を適用しながらその理由を次に考察する。

1150°C に達して直後の酸化速度は一例外を除いてかなり遅いが、その第一の理由は炭化珪素表面における V_2O_4 層の存在による。すなわちいずれの場合にも約 900°C で十分酸化が進み各粒子面上の酸化物膜は生成するシリカにより固化し内部から V_2O_4 層が発達していることは 3) の (1) で述べた。 V_2O_4 による炭化珪素の酸化は 1050°C 以下では極めて遅く、試薬によっても異なるが、それ以上で温度の上昇と共に漸次速くなるがしかし当然 V^{+5} の作用に比し遅い筈である。

一方酸化物膜の外側では次の変化がおこる。温度が上昇するとシリカの多い系の中でも V^{+5} が移動し易くなり、その結果 V_2O_4 層は外側から V_2O_5 に酸化され薄くなってゆき、遂には界面を残してほとんど消滅するに至る。するとその後の反応の機構は一変して、前記のシリカにより誘導される方式になり加速的になる。以上の経過をたどるとすると、五酸化バナジウムの添加量が少なく、炭化珪素粒子が微細なほど、 V_2O_5 が融解し粒子を包む際の厚さが薄くなり、したがって V_2O_4 層も薄くなりその消滅は早くなる。そして 950°C 附近でいったん酸化が遅くなってから測って短時間内に換言すれば低い温度でその消滅による V^{+5} の酸化促進作用がはじまるはずである。これに対して前に例外と称した五酸化バナジウム 8% を添加した⑨試料の酸化が約 1100°C からすでに速くなっているが、この事実こそまさしくこの証拠であり当然と言える。

かくて図-12 に示した⑦および⑧の線の屈折する点は V_2O_4 層が消滅する点に相当し、そこから大きな勾配の直線になるのは (i) と

同様の機構で酸化がすすむことを示すものである。なお、折点以前の直線の勾配は極めて小さいから直線になることの意義は大きくない。このようにして炭化珪素粉末は五酸化バナジウムと共存すると、酸化雰囲気中で加熱されれば二次速度式に従わなくて、短時間のうちに酸化し尽されるものである。

総 括

本報告は、炭化珪素の酸化に最も大きな影響を与える酸化物として、前報告¹⁾で得られた結果から五酸化バナジウムを選び、それが純粋な炭化珪素粉末の酸化にどのような作用をするかについて詳しく研究した結果をまとめたものである。

五酸化バナジウムは約 660°C で融解するのでまずその融液に炭化珪素がよく濡れるか否かをしらべるために接触角の温度変化および粉末中への滲透性を測定した。つぎにアルゴン中で混合試料を加熱して両者の間の化学反応におよぼす温度の影響と反応の内容とをしらべた。その結果に基づいて 950°C および 1150°C の両方の温度で酸素雰囲気中で進行する酸化反応の速度を測定した。五酸化バナジウムのシリカ圧粉体中における移動性や、両者の系の熔倒温度などを測定して、その反応の機構について考察を加えた。

主な結果は次のようである。

(1) 空气中、アルゴン中いずれでも五酸化バナジウムより生成する融液に炭化珪素表面は極めてよく濡れ、融解温度以上で接触角は急速に減少してほとんどゼロになる。この際界面から気泡の発生は認められない。炭化珪素微粉の加圧塊の中にもこの融液はよく滲透し得る。両者の界面において生成するシリカの影響を考察するために、シリカ加圧塊中にそれが滲透する状況をしらべたが、それによると五酸化バナジウムはその中にもよく滲透し、とくに 950°C より 1150°C においてその性質が著しくなることがわかった。

(2) 五酸化バナジウムは炭化珪素とアルゴン雰囲気中で 640~670°C, 750~920°C および 1020~1180°C への三段階で反応する。V₂O₅ は第二段階で V₂O₄ に第三段階で V₂O₃ に還元される。第三段階の反応の完了する温度は炭化珪素の種類には関係しないが五酸化バナジウム試料の種類によって変化する。一方 V₂O₃ は炭酸ガスによっても 500°C 以下で V₂O₄ を経て V₂O₅ へ酸化されるから、酸素が共存すれば V₂O₃ は炭化珪素の酸化を促進する筈でその機構が温度により異なるのはこれから明らかである。

(3) 五酸化バナジウムを含む炭化珪素粉末はアルゴン中で 900°C まで加熱した後、酸素を送入すると、その温度で酸化はある程度進行するか暫くしてそれは極めて遅くなる。酸化により生成するシリカが増し拾数%に達すると五酸化バナジウム液が固化し、その中で

V⁴⁺ が移動し難くなるのがその原因と見做される。

そして炭化珪素との界面には V₂O₄ が生成してくる。

(4) 1150°C までアルゴン中で加熱しその温度で酸素を送入すると、炭化珪素の酸化は著しく促進されるがこの場合は試薬の種類により 2 種類の経過をたどる。1 つは 1150°C アルゴン中で五酸化バナジウム試薬が炭化珪素と反応して全部 V₂O₃ にまで還元されるときにおこるもので、最初極めて大きい速度で酸化が進むが時間とともに速度は低下し大体二次速度式に従うものである。他は、この温度で試薬がやや還元されにくく炭化珪素と反応しても大部分 V₂O₄ でとどまる場合におこるもので、最初の酸化速度は極めて小さいが、それは漸時大となり、 $\log 4r = kt + c$ のような反応速度式であらわれ、短時間のうちに全量が酸化しつくされる ($4r$ は表面からの厚さではかった炭化珪素の酸化量、 t は酸化時間、 k, c は定数)。

以上の反応機構について考察を加えた結果、酸化物膜と炭化珪素結晶表面との界面におけるシリカの役割を重視し、SiO₂-V₂O₅ 系内における V⁴⁺ の移動性、熔倒温度等に注目してこれを説明した。

(5) 最初から酸素気流中で加熱していくと酸化は約 640°C から盛んになり 950°C 附近でいったん極めて遅くなるが、1050°C 以上で再び早くなる。そこでは $\log 4r = kt + c$ と同形の速度式に従って反応がすすみ比較的短時間で炭化珪素の全量が酸化し尽される。この場合の反応の機構についても考察を加え、900°C 前後で界面に生成する V₂O₄ 層の影響、V₂O₅-SiO₂ 系内における V⁴⁺ の移動性の温度および組成による変化などからこれを説明した。

以上の研究をおこなうに当り終始熱心な御指導と御激励とを賜った東京工業大学々長山内俊吉博士に対し深甚なる謝意を表する。また熱心に実験の一部を担当された谷口泰造、田村四郎両氏にも併せて感謝の意を捧げる次第である。炭化珪素試料を提供された昭和電工塩尻工場に対しても併せて感謝する。なお本報告の要旨は昭和 33 年 6 月 26 日東京における窯業協会学術講演会で報告した。

文 献

- 1) 著者、窯協 67 [6] 189-195 (1959)
- 2) 山内俊吉、鈴木弘茂、尾島正男。窯協 65 [744] 314 (1957)
- 3) ASTM カード V₂O₅ 3-0206~3-0207
- 4) F. Aebi, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 8 (1948)
- 5) G. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1599-1606 (1954)
- 6)-a. E.R. Funk, H. Udin, and J. J. Wulff, *Metals*, **3**, Trans, 1206-08 (1951)
-b. V.F. Zackay, D.W. Michell, S.P. Mitofp, and J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** [3] 84-89 (1953)
-c. F.A. Halden and W.D. Kingery, *J. Phys. Chem.*, **59**, 557-59 (1955)
-d. W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** [2] 42-45 (1954)
- 7) W.D. Kingery, *ibid.*, **39** [3] 108-12 (1956)
- 8) A.N. Smith, CERAMICS a symposium, The Brit. Ceram. Soc., p. 296 (1953) Stoke-on-Trent (4/16/60 受付)