多孔質 SiC の高温酸化

南里隼人・白井 充・竹内信行・石田信伍・渡部公士*・若松 盈*

京都工芸繊維大学工学部物質工学科, 606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

*太光炉材(株), 804 北九州市戸畑区牧山新町 1-1

Oxidation Behavior of Porous SiC at High Temperatures

Hayato NANRI, Mitsuru SHIRAI, Nobuyuki TAKEUCHI, Shingo ISHIDA,
Koji WATANABE* and Mitsuru WAKAMATSU*

Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606

*Taiko Refractories Co., Ltd., 1-1, Makiyamashinmachi, Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804

The oxidation behavior of porous high-purity SiC was studied at 1600 and 1700 K for 15h in Ar-O₂ (P_{O₂}: 0.02-97 kPa) by measuring the oxidation rate. In oxidation at 1600 K, only the weight gain of the SiC was observed after the oxidation, and the amount of cristobalite on the oxidized surface increased with increasing P_{O₂}. In oxidation at 1700 K, the weight loss was observed at the oxygen partial pressure of 0.02 kPa while the weight gains were observed at an oxygen partial pressures of 2 and 97 kPa. The oxidation rate was determined by measuring the evolved gases throughout the oxidation reaction using a mass spectrometer. The oxidation kinetics obeyed the parabolic law under 0.02-97 kPa at 1600 K and under 2-97 kPa at 1700 K, indicating that the passive oxidation occurred. The transition oxygen partial pressure below which the oxidation mechanism changes from passive to the active one, is presumed to be approximately 0.1 kPa in the case of the oxidation at 1700 K.

[Received January 16, 1996; Accepted May 15, 1996]

Key-words: Mass spectrometer, Porous SiC, Passive oxidation, Active oxidation

1. 緒 言

SiCは優れた高温特性を始め, 多くの特長を持ち, 高温構造材料として期待されており, その酸化特性についての報告は多い^{1)~6)}. しかし, 報告の多くは焼結助剤を含んだ緻密質 SiC についてのものであり, 多孔質に関する報告は少ない⁷⁾. 多孔質 SiC は, 軽量と耐熱性を利用して熱交換器や高温炉の内張り材に利用され更に, 焼結助剤を用いなくて焼結できるため, 高純度化が可能であり, 最近では純度を要求される半導体用治具などに利用されている. また助剤を含まない純粋な系での酸化挙動を知ることは, 助剤や不純物を多く含む複雑な系での酸化挙動を理解するためにも重要であると考えられる.

SiCは高い酸素分圧下では(1), (2)式に従ってCO₂やCOを発生しながら保護膜であるSiO₂を形成する保護酸化を呈し, 一方, 非常に低い酸素分圧下では(3)式に従って揮発成分であるSiOを発生し, 保護膜を形成することなく酸化反応は継続すると言われている⁸⁾. しかしながら, 従来の重量を測定する方法ではこれらのガス発生を伴う反応を正確に解析することができなかった.

本研究は, 焼結助剤を含まない超高純度多孔質炭化ケイ素について, 種々の酸素分圧下で酸化試験を行い, 重量変化, 微構造観察などの材料側からの評価に加えて, 酸化反応過程で発生する気体を質量分析計を用いて精密に定量分析することにより, 多孔質炭化ケイ素の高温酸化機構を明確にすることを目的としたものである.

2. 実 験

実験に使用した試片は, イビデン製の超高純度多孔質炭化ケイ素 (SCP-00) である. 80×80×3 mmの平板から3×4×40 mmの角柱を切り出し, 空气中1200 Kで1h熱処理して表面

のフリーカーボンを除去した後, アセトン中で超音波洗浄したものを酸化実験に供した. 表1に供試体の特性を示す. 図1に実験装置の模式図を示す. 酸化実験は, 試料を管状電気炉内に設置し, Ar-O₂ 雰囲気中5°C/minの昇温速度で所定の温度まで昇温した. Ar-O₂ 混合ガス (P_{O₂}: 0.02~97 kPa) を50 ml/minの流量で電気炉内に流入し, 1600 K及び1700 Kで15h保持することにより行った. 酸化実験中に発生するガスを含む常圧 (0.1 MPa) の排気ガスの一部は, リークバルブを介して直

Table 1. Properties of Porous SiC

Impurities	Content / ppm
Al	3.0
Fe	6.0
Ni	4.0
Bulk density / 10 ³ kg m ⁻³	1.56
Apparent porosity / %	48.4

Fig. 1. Schematic representation of experimental apparatus.

接高真空度 (10^{-4} Pa) の四重極型質量分析計の分析室に送り込まれ、そのマスペクトルを連続測定した。質量分析計は、質量数範囲として $m/e=60$ (m :イオン質量数, e :イオン電荷数) までの各イオン強度を約 60 s で走査させ、そのデータを連続的に記録した。その結果、各イオン強度データは、毎分 1 回得ることができた。その後濃度既知の標準ガスを用いて定量計算することにより、 CO_2 , CO の発生挙動を明らかにした。発生ガスの定量法については既報⁹⁾に示したとおりである。酸化実験後の試験片の表面を理学製 X 線ディフラクトメーター (RAD-2A) を用いて X 線回折を行った。酸化実験前後の試験片の気孔率を水中アルキメデス法で測定し、気孔径分布をマイクロメリテックス製水銀圧入式ポロシメーター (マイクロメリテックス 900) を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 ガス発生積算曲線

図 2 に 1600 K での CO_2 の発生積算曲線を、図 3 に 1600 K での CO の発生積算曲線を、図 4 に 1700 K での CO_2 の発生積算曲線を、図 5 に 1700 K での CO_2 の発生速度曲線を、図 6 に 1700 K での CO の発生積算曲線をそれぞれ示す。

Fig. 2. Amount of CO_2 evolved during oxidation of porous SiC at 1600 K in Ar- O_2 .

Fig. 3. Amount of CO evolved during oxidation of porous SiC at 1600 K in Ar- O_2 .

Fig. 4. Amount of CO_2 evolved during oxidation of porous SiC at 1700 K in Ar- O_2 .

Fig. 5. Evolution rate of CO_2 during oxidation of porous SiC at 1700 K in Ar- O_2 .

Fig. 6. Amount of CO evolved during oxidation of porous SiC at 1700 K in Ar- O_2 .

かった。CO の場合も CO₂ の場合と同様に、酸素分圧 2 及び 0.02 kPa とともに、拡散律速を示唆する放物線を描いた。1600 K の場合、酸素分圧 97 kPa で CO の発生は起こらなかった。1700 K の場合、97 kPa の酸素分圧では、CO₂ は 1700 K 保持直後 1h は拡散律速を示唆する放物線を描いたが、1~8h は反応律速を示唆する直線を描き、その後 15h までは再び拡散律速を示唆する放物線を描いた。図 4 の CO₂ の発生積算曲線の変化を確認するために、CO₂ の発生速度曲線を図 5 に示す。図 5 から分かるように、CO₂ の発生速度曲線は時間の経過に従って、保護酸化→活性酸化→保護酸化を示唆する曲線を描いた。図 4 の CO₂ の発生積算曲線と図 5 の CO₂ の発生速度曲線の挙動から、1700 K、97 kPa の場合主として保護酸化が進行するが一時的に活性酸化も生じたことが分かる。1700 K、97 kPa の酸素分圧では CO の発生は起こらなかった。1700 K、2 kPa の場合、CO₂ は保持直後から拡散律速を示唆する放物線を描いた。CO は保持直後から約 12h までは拡散律速を示唆する放物線を描いて進行したが、その後反応はほとんど停止した。1700 K、0.02 kPa の場合、CO は保持直後からほぼ一定勾配の直線を描き終了までその勾配はほとんど変化しなかった。また、1700 K、0.02 kPa では CO₂ の発生はほとんど起こらなかった。

3.2 重量変化とガス発生量

図 7 に、母材である SiC の (111) 面の粉末 X 線回折 (XRD) ピークと酸化生成物であるクリストバライトの (101) 面の XRD ピークの強度比を示す。クリストバライトと SiC のピーク強度比は 1600 K、1700 K とともに、酸素分圧が高いほどクリストバライトのピークが大きくなり、図 8 に示す重量増加量の結果とよく一致した。図 8 に酸化実験後の重量変化とガス発生量の関係を示す。1600 K ではいずれの酸素分圧でも重量増加を示し、重量増加量は (1), (2) 式に基づいてガス発生量から算出した計算値とほぼ一致した。1700 K では、0.02 kPa の場合は重量減少を、2 kPa 及び 97 kPa の場合は重量増加を示した。重量変化の実測値は、(1), (2), (3) 式に基づいてガス発生量から算出した計算値と 2 kPa と 0.02 kPa の場合はほぼ一致したが、97 kPa の場合は実測値は計算値の 46% であった。これは、重量減少を伴う活性酸化が一部で生じていたことを示唆している。1600 K、1700 K とともに、酸素分圧の増加につれて重量増加量が増す傾向がみられた。ガス発生量は 1600 K、1700 K とともに酸素分圧が高くなるに従って増加した。CO と CO₂ の割合は、いずれの温度でも酸素分圧が高くなるに従って CO₂ の発生量が多くなり、97 kPa の酸素分圧では、CO₂ のみ発生し、CO の発生はみられなかった。保護酸化の領域では、反応式 (1) と (2) 式が考えられるが、(2) 式によって発生し

Fig. 7. XRD intensity ratio of SiO₂/SiC of the surface of the oxidized SiC at 1600 K and 1700 K.

Fig. 8. Amounts of evolved gases and weight changes during oxidation at 1600 K and 1700 K.

た CO は 97 kPa という高い酸素分圧のために発生直後に酸化されて CO₂ に変化したために、結果として CO の発生が見られなかったものと考えられる。

重量変化と発生ガスの積算曲線の結果を合わせて考えると、1700 K での保護酸化から活性酸化への遷移酸素分圧は約 0.1 kPa 近傍であると推定できる。これは、Gulbransen と Jansen⁶⁾ の結果とよく一致している。Gulbransen と Jansen⁶⁾ は、実験的に SiC(s) の重量の増減によって、保護酸化と活性酸化のどちらが起こるかを求め、外部の P_{O₂} が

(4) 式の P_{CO} と等しくなる場合が保護酸化と活性酸化の P_{O₂} 境界条件であることを明らかにして、SiC(s) の保護酸化と活性酸化の境界条件を図示している。これによると、1700 K の場合、約 10⁻³ atm (0.1 kPa) となり本実験の結果とよく一致している。これは、本実験で用いた焼結体の気孔が、酸素の平均自由行路 (0.1 μm¹⁰⁾) よりも大きいために¹¹⁾、多孔質にもかかわらずガス拡散速度が反応速度よりも大のため緻密質焼結体に近い挙動を示したものと考えられる。

3.3 気孔率と気孔径分布の変化

図 9、図 10 に酸化による気孔率の変化と 1700 K の場合の気

Fig. 9. Relation between apparent porosity and oxygen partial pressure of oxidized porous SiC.

Fig. 10. Pore size distribution of porous SiC (d : pore diameter, V : Hg penetration volume).

孔径分布の変化を示す。見掛け気孔率は、2 及び 97 kPa で減少し、0.02 kPa で増加する傾向を示した。気孔率の減少は酸化生成物による気孔の充填が考えられ、気孔率の増加は 1700 K の場合、活性酸化によって生成した揮発成分である SiO の蒸発のためと考えられる。1600 K, 0.02 kPa の場合、重量変化は試験片全体としては増加を示したが、一部分では気孔の増加を引き起こす SiO の発生が起っていたことも考えられる。図 11 に酸素分圧 0.02 kPa, 酸化温度 1600 K で酸化された試片の表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。SiO の凝縮で生成したと考えられるウイスキーが認められる。気孔径分布は、酸素分圧 97 kPa の場合酸化により大きい気孔 (3.5~10 μm) が消失し、小さい気孔 (0.03~0.6 μm) が増加した。これは、大きい気孔が酸化生成物により充填されて消失し、酸化生成物中に取り残された気孔のために小さい気孔が増加したためと考えられる。酸素分圧 0.02 kPa の場合、10~30 μm の気孔が増加したことを除いては酸化前の気孔径分布とほぼ同じ分

Fig. 11. Scanning electron micrograph of the surface of the oxidized sample at 1600 K in Ar-O₂ (P_{O_2} =0.02 kPa).

布を示した。

図 12 に温度 1700 K, 酸素分圧 97 kPa で酸化された試験片の表面の SEM 写真を示す。図 12 に見られるように、酸化前に比較して表面に認められる気孔の数は極めて少なく、気孔が酸化生成物で閉塞されて、更にその上から酸化生成物が生成した様子が分かる。図 12 に示す酸化後の試験片表面の SEM 写真と CO₂ の発生積算曲線の変化から考えられる酸化のメカニズムのモデルを図 13 に示す。図 13 に示すように、温度 1700 K, 酸素分圧 97 kPa といった激しい酸化の場合、孔の上部がいち早く酸化生成物によって一部閉塞され、酸素の供給は制限されるため孔内でのその後の酸化は低い酸素分圧のために活性酸化が起こる。やがて孔の上部は酸化生成物によって閉塞され反応は拡散律速に従うようになる。一方、温度 1600 K, 酸素分圧 2 kPa といった緩やかな反応であれば、酸化生成物が孔内にはば均一に生成し、拡散律速に従った酸化反応を呈する。

表 2 に、CO₂ の発生積算曲線から求めた放物線速度定数を示す。表 2 の値の中で、放物線則に最も適合した反応を示した 2 kPa のデータを用いて反応の活性化エネルギーを計算した結果、 $E_a = 2.4 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ という値を得た。また同一条件での酸化前後の重量変化から重量増加が放物線則に従うと仮

Fig. 12. Scanning electron micrographs of the surface of the samples before and after oxidation at 1700 K in Ar-O₂ (P_{O_2} =97 kPa).

Fig. 13. Schematic representation of oxidation mechanism of porous SiC.

Table 2. Parabolic Rate Constant (K_p)

Temperature / K	Po ₂ / kPa	K _p / ml ² cm ⁻⁴ h ⁻¹
1600	2	2.95
1600	97	4.64 × 10 ¹
1700	2	8.60
1700	97	4.42 × 10 ²

定して算出した平均重量増加速度から求めた活性化エネルギーは $E_a = 2.3 \times 10^2$ kJ/mol の値を得た。これらの値は互いにはほぼ等しい数値を示している。また、高純度の SiC を用いた酸化における活性化エネルギーの文献値と比較すると、例えば Zheng ら¹²⁾ は、単結晶を用いた酸化において 1673~1773 K の温度範囲において、 $E_a = 293$ kJ/mol という値を示している。また Narushima ら¹³⁾ は、CVD 法の SiC を用いた酸化で 1823~1948 K という非常に高い温度範囲で、 $E_a = 345$ kJ/mol という値を示している。本実験で得られた値は、Zheng ら¹²⁾ の結果と比較的よく一致している。多孔質 SiC の活性化エネルギーと緻密質 SiC の活性化エネルギーの値がよく一致しているということからも、上記の反応速度に対する細孔内ガス拡散の影響が小さいことを示している。

4. 結 言

高純度多孔質炭化ケイ素を Ar-O₂ ($P_{O_2} = 0.02 \sim 97$ kPa) 雰囲気中で 1600 K 及び 1700 K で 15h 酸化した結果、次のことが明らかになった。

(1) 酸素分圧 2 kPa 及び 97 kPa では、CO₂ の発生積算曲線は 1600 K, 1700 K 保持直後から拡散律速を示唆する放物線を描いたが、97 kPa, 1700 K の場合、保持後 1~8h に限っては反応律速を示唆する直線を描いた。酸素分圧 0.02 kPa の場合、1600 K では CO₂ の発生はみられず、CO が拡散律速を示唆する放物線を描いた。酸素分圧 0.02 kPa, 1700 K では、CO は保持直後から反応律速を示唆する直線を描いて進行し保持終

了まで継続した。1600 K 及び 1700 K いずれの温度においても、保護酸化の場合 SiO₂ を生成する反応が、そして活性酸化の場合 SiO を生成する反応が起こっていることを明確にすることができた。

(2) 酸化前後の重量変化は、1600 K でいずれの酸素分圧下でも重量増加を示したが、1700 K では、0.02 kPa の酸素分圧で重量減少を示し、2 kPa, 97 kPa の酸素分圧で重量増加を示した。酸素分圧が高くなるに従って重量増加量は増加した。

(3) 1600 K では、いずれの酸素分圧でも保護膜を形成する保護酸化を呈した。一方 1700 K では、2 kPa 及び 97 kPa の酸素分圧では保護膜を形成する保護酸化を呈したが、0.02 kPa の酸素分圧では保護膜を形成しない活性酸化を示した。1700 K における保護酸化から活性酸化への遷移酸素分圧は約 0.1 kPa 近傍であると推定できる。

文 献

- 1) J. A. Costello and R. E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 327-31 (1981).
- 2) S. C. Singhal and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 433-35 (1975).
- 3) S. C. Singhal, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1246-53 (1976).
- 4) P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth and I. B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 209-12 (1960).
- 5) M. Maeda, K. Nakamura and M. Yamada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 512-14 (1989).
- 6) E. A. Gulbransen and S. A. Jansen, "Oxidation of Metals, 4", Vol. 3 (1972) pp. 181-201.
- 7) R. R. Sickafoose, Jr. and D. W. Readey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 316-24 (1993).
- 8) 山口明良, "すぐ使える熱力学", 耐火物技術協会編 (1990) pp. 47-55.
- 9) 石川 誠, 竹内信行, 石田信伍, 若松 盈, 渡部公士, セラミックス論文誌, **99**, 1124-28 (1991).
- 10) "理化学辞典", 第 3 版増補版, 岩波書店 (1983) p. 1211.
- 11) F. Porz and F. Thummeler, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1283-95 (1984).
- 12) Z. Zheng, R. E. Tressler and K. E. Spear, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 854-58 (1990).
- 13) T. Narushima, T. Goto and T. Hirai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1386-90 (1989).