ZrC 及び ZrN 粉末と高温高圧水との反応

吉村 昌弘・早川 信・宗宮 重行

(東京工業大学工業材料研究所, 227 横浜市緑区長津田 4259)

Reactions between ZrC or ZrN Powder and High Temperature-High Pressure Water

Masahiro YOSHIMURA, Makoto HAYAKAWA and Shigeyuki SŌMIYA

(Research Laboratory of Engineering Materials and Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227)

The reactions of ZrC or ZrN powder and H_2O have been studied at $190^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$ under 100 MPa. The reaction of ZrC with H_2O above 240°C for 3 h yielded monoclinic ZrO_2 and CH_4 , while the reaction of ZrN above 190°C for 3 h yielded monoclinic ZrO_2 , NH_3 and H_2 . The oxidation rate calculated from the weight gain or the integrated peak intensity of the X-ray diffraction was compared with various model functions. A nucleation-controlled model was the best fitted one, while a core-shrinking model fitted as well. This suggested that the reaction was controlled by phase boundary reactions. TEM observation showed that the ultrafine particles about 10 nm nucleated on the surface of ZrN or ZrC grains of about 1-3 μm . These ZrO_2 fine particles did not form a protective layer on ZrN or ZrC particles, but formed clusters of particles because of large volume expansions about 40% during the oxidation. An Arrhenius plot of the rate constants gave apparent activation energies of 99 kJ/mol and 78 kJ/mol for the oxidation of ZrC and ZrN by H_2O , respectively, on the basis of the nucleation-controlled model. The difference of about 20 kJ/mol in the activation energies for ZrC and ZrN might be explained by the difference in the formation energy between the C-H bonding and N-H bonding.

[Received August 24, 1987; Accepted October 22, 1987]

Key-words: Oxidation corrosion, Zirconium carbide, Zirconium nitride, Powder, High temperature-high pressure water

1. 緒 言

遷移金属の炭化物や窒化物は、高硬度高強度材料であり、電子伝導性が良く、優れた耐熱衝撃性をもち、また低い仕事関数、安定な熱電子放射特性などを有する優れた材料である^{1),2)}。ジルコニウムの炭化物や窒化物の材料特性も検討されている。これらを高温において製造あるいは使用する場合には、これらの材料の耐酸化特性の検討が非常に重要になる。しかしながら、ZrC 及び ZrN の酸化に関する報告は多くはない。

すなわち、ZrC の酸素酸化については、粉末を用いて Bartlett ら³⁾、Terekhova ら⁴⁾、棒状・平板試料を用いて Kuriakose ら⁵⁾、及び Dufuor ら⁶⁾、焼結体を用いて Afonin ら⁷⁾の報告が、また ZrN の酸素酸化については、球状及び平板試料を用いて Desmaison ら⁸⁾、平板試料を用いて Caillet ら⁹⁾、薄膜を用いて Krusin-Elbraum と Wittmer¹⁰⁾の報告がある程度である。

H_2O による酸化機構の報告はさらに少なく、ZrC については Bartlett ら³⁾ が水蒸気を含む酸素中の酸化を、また ZrN については Caillet ら¹¹⁾ が水蒸気下の酸化を調べているにすぎない。すなわち、炭化物や窒化物に対して酸素の影響を除いて H_2O のみによる酸化機構を扱った報告は極めて少ない。著者らはこれまで Si_3N_4 や

SiC について高温高圧水による酸化反応を検討してきた^{12)~14)}。本研究では ZrN, ZrC の H_2O のみによる酸化特性を調べることを目的とし、高純度 ZrC 及び ZrN 粉末と高温高圧水との反応について水熱装置を用いて検討を行った。

2. 実験方法

出発原料として Hermann C. Starck 製 ZrC 粉末及び ZrN 粉末(表 1)を用いた。試料粉末約 100 mg を秤量し、再蒸留水 50 μl とともに金製のカプセルに入れた。金カプセルは外径 3mm ϕ 、肉厚 0.15 mm、長さ 35 mm であり、底はアーク溶融し、上部は平らにつぶして折り曲げた。こうした形状にすることにより、 H_2O や生成気体

Table 1. Analytical data of starting samples.

sample	ZrC _{0.98}	ZrN _{0.91}
Zr	88.075wt%	87.18wt%
N	0.25	12.20
Total C	11.58	0.60
Free C	0.24	
Hf	0.005	
Fe	0.01	
H	0.002	
O	0.11	
Si	0.001	
particle size	-325mesh 3.2 μm (BET)	-325mesh

などの流体はすき間から出入りできるが、固体試料は中からこぼれない状態を作った¹³⁾。

このカプセルをテストチューブ型圧力容器に入れ、再蒸留水を注入して加圧し、電気炉で昇温することにより、温度 190°~400°C、圧力 100 MPa、処理時間 1~16 h の範囲で水熱処理を行った。温度はあらかじめ圧力容器内部と外壁の温度差を、各処理温度において検定しておいた後、圧力容器外壁にプラチネル熱電対 (IEC (国際電気標準会議) 規格, K-type) を取り付け測定した。設定温度まで約 15°C/min で昇温し、所定の時間保持した後、圧力容器を冷水中に浸せきすることにより急冷した。

圧力容器から取り出した金カプセルは 120°C で乾燥させ、重量を測定した後、ナイフを用いて切り開き、中から生成物を取り出した。生成物は、粉末 X 線回折法により相の同定を行い、また透過型電子顕微鏡 (TEM) により形状観察を行った。また圧力容器に残っていた水にネスラー試薬を滴下し、アンモニアが発生していることの確認を行った。その他の気相生成物については、ドレインバルブを開放して、圧力容器内の気体を水上置換法によって採集し、その採集気体をガスクロマトグラフィーで分析することによってその存在を調べた。

3. 結果と考察

3.1 ZrC と高温高圧水との反応

反応生成物を調べることににより、ZrC と H₂O との反応は全体として次式で表されることがわかった。

100 MPa, 3 h の反応を例にとると、図 1 の X 線回折図形にみられるように、240°C 以上で反応が起り、単斜晶 ZrO₂(m-ZrO₂) が生成する (以下単斜晶 ZrO₂ を m-ZrO₂ と書くことにする)。温度の上昇とともに ZrC が減少して代わりに m-ZrO₂ が増加し、340°C 以上では出発試料の ZrC はなくなり、m-ZrO₂ のみがみられるようになる。

気相生成物に関しては、図 2 (a), (b) に示す。ガスクロマトグラフィーの結果から CO や CO₂ は生成せず、CH₄ と微量の H₂ の生成がみられることがわかる。

ZrC の酸素中での酸化においては、酸素の反応により、次式のように CO₂ が生成するといわれている⁴⁾⁻⁵⁾。

これに対して高温高圧水による酸化は、(1) 式のように CH₄ が生成する点で空気中や酸素中とは違う反応であることがわかる。

また微量の H₂ の生成については、(3) のように ZrC の不定比性によることが考えられる。

Fig. 1. X-ray powder diffraction pattern of the products by the hydrothermal oxidation of ZrC at various temperatures for 3 h under 100 MPa.

Fig. 2. Gas chromatography patterns of gaseous products by the hydrothermal oxidation of ZrC.

- (a) carrier=He, column=activated carbon
(b) carrier=Ar, column=molecular sieve

3.2 ZrN と高温高圧水との反応

ZrN と H₂O との反応は本研究の結果から全体として次式で表されるものと考えられる。

100 MPa, 3 h の反応を例にとると、図 3 に示す X 線回折図形からわかるように、200°C 以上で反応が起り、m-ZrO₂ が生成する。温度の上昇とともに ZrN が減少して m-ZrO₂ が増加し、340°C 以上では出発試料の ZrN はなくなる。これらの反応挙動が ZrC と H₂O との反応と異なるのは、2θ=30°付近に小さなピークが存在するこ

Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of the products of the hydrothermal oxidation of ZrN at various temperatures for 3 h under 100 MPa.

とである。このピークは、擬立方晶 ZrO_2 あるいは $\text{ZrH}_{0.6}\text{N}$ のピーク位置に対応するが、強度が小さいことなどから、現在いずれの相であるかは決定しかねている。しかしいずれにしてもこのピークが ZrC と高温高压水との反応ではみられなかったことから、窒素を含む相であると考えられる。

ZrO_2 以外の生成物が NH_3 と H_2 であることは次の三つの事実から決定された。アンモニアはネスラー試薬により検出し、その生成を確認した。 H_2 はガスクロマトグラフィーによってその生成を確認した。 N_2 の有無に関しては、採集した気体と空気の高圧クロマトグラフィー図形からその酸素、窒素を比較した場合、その比が双方ではほぼ等しかったことから、生成していないと判断した。

これまで ZrN の酸素中、水蒸気中での酸化においては次式のように N_2 が発生するといわれている^{9), 11)}。

それに対して本実験における高温高压水による酸化は (5), (6) 式のような N_2 ではなく、(4) 式のように NH_3 が生成する点で空気中や酸素中とは違う反応であることがわかる。

3.3 高温高压水による酸化とその機構

高温高压水による酸化反応が (1), (4) 式で表されるとすれば、酸化反応の進行により、固体試料の重量増加が観察されるはずである。重量増加率 ($\Delta W/W$) から酸化反応率を計算すると次式ようになる。

$$\begin{aligned} \text{反応率} &= \frac{\Delta W}{W} \times \frac{M_{\text{ZrN}}}{M_{\text{ZrO}_2} - M_{\text{ZrN}}} \times 100 (\%) \\ &= \frac{\Delta W}{W} \times 5.846 \times 100 (\%) \quad (7) \end{aligned}$$

M_{ZrN} : ZrN の分子量, M_{ZrO_2} : ZrO_2 の分子量

ZrN の酸化反応率はこの方法により求めた。

また、酸化反応率は、 ZrC と高温高压水の反応のように生成物が単一 (m-ZrO_2 のみ) の場合は X 線回折法によっても求められる。すなわち、 ZrC と m-ZrO_2 を所定のモル比で混合してそのときの m-ZrO_2 の相対 X 線強度を求めて検量線を作成し、次いで高温高压水と反応させた試料の m-ZrO_2 の相対 X 線強度から酸化反応率を求めるのである。 ZrC は H_2O に対して濡れにくく、重量増加から反応率を求めるのが困難だったので、 ZrC の高温高压水による酸化反応における反応率はこの方法により求めた。

以上のようにして求めた酸化反応率の時間的変化を様々な反応機構モデルにあてはめることによって解析を行った。

固体の酸化反応は、大別すると、拡散律速反応と界面律速反応とに分けられる。

拡散律速の平面反応は一般に

$$\xi^2 = kD_r t \quad (8)$$

と表される¹⁵⁾。ここで ξ は反応量、 t は時間、 k は定数、 D_r は反応を律速するイオンの拡散定数である。すなわち平面反応では時間と反応量との関係は放物線によって表されるので放物線則 (parabolic rate law) とよばれる。

しかし、拡散律速反応において 1 次元の平面反応では正しく放物線則に従うが、球状・粉末の 3 次元の試料の場合は放物線からはずれてくる。そこで 3 次元の場合には、(8) 式のかわりに、時間に比例する $F(\xi)$ あるいは $F(\alpha)$ なる関数を考え、その $F(\alpha)$ をある幾何学的条件のもとに定めて解析を行う。 $F(\alpha)$ は幾何学的要因のみによって決定される関数なので、形状関数とよばれる¹⁶⁾。

本研究では粉末を用いているので、3 次元のモデルについて考えればよい。3 次元の拡散律速反応では、Jander のモデルが一般に用いられている¹²⁾。Jander モデルでは、粉粒体を反応中心径が一定な均一球であると仮定し、生成層が均一な厚さで球の外側から成長すると考える。このときの形状関数 $F(\alpha)$ は次式で与えられる¹⁷⁾。

$$F(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 \quad (9)$$

一方、界面律速の平面反応は一般に

$$\xi = kt \quad (10)$$

と表される。ここで ξ は反応量, t は時間, k は反応速度定数である。すなわち, 平面反応では時間と反応量との関係は直線で表され, 直線則 (linear rate law) とよばれる。

3次元での界面律速反応のモデルとしては幾何学的に次の三つが考えられる¹⁶⁾。

(1) Jander モデルと同様に, 粉粒体を反応中心径が一定な均一球であると仮定し, 反応界面が球心的に進んでいくと考える (Core-shrinking モデル)。このときの $F(\alpha)$ は次式で与えられる¹⁷⁾。

$$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (11)$$

(2) クラックの生成による反応界面の変化を考える。このモデルの特徴は, 反応初期には反応表面積の増大によって下に凸な曲線を描き, 反応が半分以上進むと反応面積は逆に減少し, 上に凸な曲線を描く, すなわち全体としては S 字型の曲線を描くことである。このモデルは Prout-Tompkins モデルとよばれ, $F(\alpha)$ は次式によって表される¹⁸⁾。

$$F(\alpha) = \ln \{ \alpha / (1 - \alpha) \} \quad (12)$$

(3) 核の生成及びそれに引き続いておこる成長の過程が支配的と考える。このモデルは Avrami-Erofeyev モデルとよばれ, 次式で表される¹⁹⁾。

$$F(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)^{1/n} \quad (13)$$

ここで n は Avrami の n とよばれ, $n=1$ のときは特に核の生成のみを律速と考えてよい。

$$F(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad (14)$$

設定温度に達したとき ($t=0$) 既にある値の反応率 α_0 を持っていると考えたと,

$$F(\alpha) - F(\alpha_0) = kt \quad (15)$$

となる。

図4 (a)~(d) は, ZrN の高温高压水による酸化について, 酸化反応率の時間的変化を示したものである。図の実線は (15) 式による計算値を示している。図4 (a) の曲線は, $F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ を考えた図である。特に反応初期において実測値と計算値はほとんど対応していない。このことから ZrN の高温高压水による酸化反応は拡散機構が律速な反応ではないことがわかる。図4 (b) の曲線は, $F(\alpha) = \ln \{ \alpha / (1 - \alpha) \}$ を考えた図である。 $\alpha < 50\%$ の実測値は計算値とあまり対応していない。このことから, 本研究における ZrN 粉末の高温高压水による酸化機構は, クラックの生成によって反応面積を増やしていくような機構で進むのではないことがわかる。図4 (c) の曲線は, $F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ を考えた図である。また図4 (d) は, $F(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ を考えた図である。両図とも実測値と計算値とはよく対応している。このことから ZrN 粉末の高温高压水による酸化反応は, 反応界面が粒の中心に進んでいくモデルで表され, その律速反応は ZrO_2 核の生成反応であると

Fig. 4. Isothermal oxidation of ZrN powders under 100 MPa H_2O . Solid lines are drawn by :

- (a) Jander-type equation,
- (b) Prout-Tompkins equation,
- (c) Core-Shrinking model,
- (d) Nucleation-Controlled model.

Fig. 5. Isothermal oxidation of ZrC powders under 100 MPa H_2O . Solid lines are drawn by :
 (a) Jander-type equation, (b) Prout-Tompkins equation, (c) Core-shrinking model,
 (d) Nucleation-controlled model.

Fig. 6. TEM photographs of
 a : starting sample of ZrC powder, b : starting sample of ZrN powder,
 c : products after hydrothermal oxidation of ZrC powder at 350 °C under 100 MPa for 3 h,
 d : products after hydrothermal oxidation of ZrN powder at 350 °C under 100 MPa for 3 h.

考えられる。

図5(a)~(d)は、ZrCの高温高压水による酸化について、酸化反応率の時間的変化を示したものである。ZrNの高温高压水による酸化反応と同様に、 $F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ 及び $F(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ のとき、実測値と計算値はよく対応することがわかる。このことから、ZrCの高温高压水による酸化反応も、ZrNと同様に、反応界面が粒の中心に進んでいくモデルで表され、その律速反応は ZrO_2 核の生成であると考えられる。

ZrN, ZrC を 100 MPa, 350°C で 3 時間高温高压水と反応させた試料の TEN 写真を図6(a)~(d)に示す。ZrN 及び ZrC が酸化すると、10 nm 程度の非常に細かい ZrO_2 粒子が生成することがわかる。また ZrN 及び ZrC 粒子の表面に生成した微細な粒子層がある程度の厚さになると剥離していく様子もうかがえる。この ZrO_2 粒子層の剥離は ZrN 及び ZrC が H_2O と反応して ZrO_2 になるときの約 40% に及ぶ大きな体積膨張によって引き起こされると考えられる。

以上のことを総合すると、ZrNの高温高压水による酸化機構は図7のモデルで表される。すなわち ZrN 粉末上に ZrO_2 粒子が核生成し、ある程度の厚さで剥離していくことになる。ZrC についても全く同様である。しかしここで注意したいのは本研究では 1~3 μm の ZrN あるいは ZrC 粒子を用いていることである。従来の報告における粒径 60 μm の ZrN 粒⁸⁾ や 20~40 μm の HfN 粒²⁰⁾ を用いた酸素中の酸化では、反応機構は Prout-Tompkins 式で表され、クラックの生成によって生じた界面での核生成が律速反応であることが述べられている。これは粒径が大きい、すなわち曲率が小さいときは、ZrN が ZrO_2 になるときの体積膨張が、剥離よりはむしろクラックの生成を引き起こしやすいことによると考えられる。ということは、本研究でも数十 μm の粒を用いると、反応界面が球心的に進むよりはむしろクラックの生成によって反応界面が増大していく可能性が大きい。

次に ZrN 及び ZrC の酸素中の酸化について検討してみる。ZrC の酸素圧 $6 \times 10^{-2} \sim 1 \text{ atm}$ 中における酸化反応初期^{3), 6)}や、焼結体 $\text{ZrC}_{0.92}$ の 1 000~1 500°C での酸化⁷⁾、ZrN の薄膜の酸化については放物線則に従うことが述べられており、その活性化エネルギーは、ZrC の酸化では $E_a = 46 \sim 53 \text{ kcal/mol}$ ^{3), 6)}、ZrN の酸化では 57

$\pm 2 \text{ kcal/mol}$ ¹⁰⁾ であるとされている。この値は Zr の酸化において報告されている活性化エネルギーの値 $E_a = 43 \sim 52 \text{ kcal/mol}$ ^{21)~23)} に極めて近い。このことから、この酸化機構は ZrO_2 層中の酸素の拡散が律速であろうと考えられている。ただし Krusin-Elbraum¹⁰⁾ による ZrN の酸化と、Pemsler²¹⁾ による Zr の酸化における酸化速度を比べると ZrN のほうが遅い。このことは発生した窒素の対向拡散によって、単位時間あたりのフラックスが減少するためと考えられる。上記以外の報告では、酸化反応は直線則に従うと述べられている^{3)~9)}。その活性化エネルギーの値は温度によって異なる傾向がある。ZrC の酸化では 300~350°C で $E_a = 37 \sim 47 \text{ kcal/mol}$ ⁴⁾、350~450°C で $E_a = 18 \sim 22 \text{ kcal/mol}$ ⁴⁾、450~550°C で $E_a = 36 \sim 46 \text{ kcal/mol}$ ^{3), 4)}、550~1 000°C で $E_a = 15 \sim 17 \text{ kcal/mol}$ ^{5), 7)} である。そして 300~550°C では、反応は ZrO_2 核の生成及びそれに引き続く成長過程を律速と考える Avrami-Erofeyev 式⁴⁾、あるいは Core-shrinking モデル³⁾で考えられている。また 550~1000°C においては、活性化エネルギーの値が ZrC 上への酸素の化学吸着の活性化エンタルピー $E_a = 13 \text{ kcal/mol}$ ³⁾ に近いので、そのことと律速過程の間に関連がある⁵⁾といわれている。このように眺めてみると、ZrC の酸素中の酸化における活性化エネルギーは、いずれの温度でも拡散反応によるもののほうが界面反応によるものよりも大きいことがわかる。したがってもし ZrC が酸化されるときに緻密な ZrO_2 層ができるとするならば、ZrC の酸化機構はむしろ放物線則に従うはずである。しかし多くの報告は直線則であり、緻密な ZrO_2 層を形成しないことがわかる。また Bartlett ら³⁾の報告の反応初期にみられる放物線則は、ZrC の酸化においてごく薄い ZrO_2 膜が形成されることによると考えられる。

図8に ZrN, ZrC 粉末の高温高压水による酸化の速度定数のアレニウス・プロットと、見掛けの活性化エネルギーの値を示す。ZrN の高温高压水による酸化反応における見掛けの活性化エネルギーの値は、核生成律速モデルでは 78 kJ/mol、Core-shrinking モデルでは 63 kJ/mol と算出される。また ZrC の高温高压水による酸化反応における見掛けの活性化エネルギーの値は、核生成律速モデルでは 99 kJ/mol、Core-shrinking モデルでは 82 kJ/mol となり、ZrN に比べて約 20 kJ/mol 大きな値となることがわかる。また本研究における ZrN, ZrC 粉末の水による酸化は酸素中の酸化と比較すると、ずっと低温で反応が起こることがわかる。

この原因は種々考えられるが、一つには反応機構の差が考えられる。

ここで ZrN, ZrC 粉末の高温高压水による酸化反応の素反応の過程について考えてみる。一般的には、まず表面に化学吸着した H_2O が H^+ と OH^- とに解離し、

Fig. 7. Reaction model of the hydrothermal oxidation of ZrN powder.

Fig. 8. Arrhenius plot for the surface controlled rate in the oxidation of ZrC and ZrN.

- a : ZrC-H₂O; $E_a=99$ kJ/mol (nucleation-controlled), Present work
- b : ZrC-H₂O; $E_a=82$ kJ/mol (core-shrinking model), Present work
- c : ZrN-H₂O; $E_a=78$ kJ/mol (nucleation-controlled), Present work
- d : ZrN-H₂O; $E_a=63$ kJ/mol (core-shrinking model), Present work
- e : ZrC-O₂+H₂O; $E_a=193$ kJ/mol, Bartlett, et al. (1963)
- f : ZrN-H₂O (water vapor); $E_a=126$ kJ/mol, Caillet, et al. (1978)
- g : ZrC-O₂; $E_a=165$ kJ/mol, Terekhova, et al. (1982)
- h : ZrC-O₂; $E_a=77$ kJ/mol, Terekhova, et al. (1982)
- i : ZrC-O₂; $E_a=157$ kJ/mol, Terekhova, et al. (1982)
- j : ZrC-O₂; $E_a=193$ kJ/mol, Bartlett, et al. (1963)
- k : ZrC-O₂; $E_a=69.9$ kJ/mol, Kuriakose, et al. (1964)
- l : ZrC-O₂; $E_a=63$ kJ/mol, Afonin, et al. (1983)
- m : ZrN-O₂; $E_a=207$ kJ/mol, Desmaison, et al. (1976)
- n : ZrN-O₂; $E_a=241$ kJ/mol, Caillet, et al. (1977)

OH⁻ イオンが粒子の表面および ZrO₂ 層を拡散することを考えることになろう。しかし、本研究において生成する ZrO₂ 層は緻密なものではなく、微細な ZrO₂ 粒子群である。したがって H₂O は OH⁻ 基ではなく、H₂O 分子のままでも充分速く、この層を通過できるものと思われ、この過程は ZrN でも ZrC でもほとんど差がないと考えられる。次に相境界における反応であるが、相境界における反応は次の四つの過程に分けられる。

- ①ZrC (ZrN) への H₂O の化学吸着
- ②CH₄ (NH₃) 生成
- ③ZrO₂ 核の生成
- ④CH₄ (NH₃) の脱気

Fig. 9. Elementary reaction step in the hydrothermal oxidation of ZrC and ZrN.

ここで、図 9 のように Zr-O 結合ができると同時に C-H 結合も生じ、ZrO₂ 核の生成と CH₄ の生成が同時に進行していくことを仮定する。O-H、C-H、N-H の結合エネルギーは 0 K においてそれぞれ 424 kJ/mol, 335 kJ/mol, 356 kJ/mol である²⁴⁾。すなわち O-H 結合を切り、C-H 結合を形成するには 89 kJ/mol を要し、また O-H 結合を切り、N-H 結合を形成するには 68 kJ/mol を要するということになる。Zr-O 結合をつくるのに図 9 のように隣接サイトにおける C (N) と H との水素結合が関与すると考えると、ZrC から ZrO₂ 核をつくるためには ZrN から ZrO₂ 核を生成するときにより約 20 kJ/mol の余分のエネルギーを要することになる。この差は ZrN と ZrC で観測されたみかけの活性化エネルギーの差とよく対応している。この後の素反応過程、ZrO₂ 核の成長及び生成した CH₄ あるいは NH₃、H₂ の脱気及びそれら生成種の外部への拡散、は生成する ZrO₂ 粒子が微細な粒子集合体であることによってほとんど影響を受けないと考えられ、結局 ZrN と ZrC で観測された高温高压水による酸化反応におけるみかけの活性化エネルギーの差は、図 9 で表される反応機構の差に帰せられることになる。

以上の結果は、著者らが以前に報告した SiC¹²⁾および Si₃N₄¹³⁾の高温高压水による酸化の機構¹⁴⁾とは全く異なっている。これは SiC や Si₃N₄ の場合は酸化によって生成するアモルファスシリカが SiC や Si₃N₄ 粒子を覆う層となるためであり、このアモルファスシリカ層を通るイオンや分子種の拡散が反応を律速しているからである。すなわち、この場合観測される見掛けの活性化エネルギーの差は拡散種の拡散の活性化エネルギーの差に対応している。

このように非酸化物系セラミックスの水による酸化は多くの素反応過程を含むので、反応機構の解明は容易ではないが、生成する酸化物が層をなし、酸化に対して保護膜となるかどうか大きな影響をもつことが明らかになった。また、水による酸化が酸素による酸化よりも優先して起こることも確認された。これらの結果は非酸化物系セラミックスの高温における作製及び使用時に水の影響があることを明示するものであり、この分野にお

る今後の研究が一層必要である。

4. 総 括

本研究において得られた結果は以下のとおりである。

(1) ZrN は 190°C 以上で, ZrC は 240°C 以上で H₂O と反応する。反応は次の式で表され, それぞれアンモニアと水素あるいはメタンを生成する。

(2) ZrN, ZrC 粉末の高温高压水による酸化反応は界面律速反応である。その見掛けの活性化エネルギーは, 核生成律速モデルでは ZrC で 99 kJ/mol, ZrN で 78 kJ/mol, Core-shrinking モデルでは ZrC で 82 kJ/mol, ZrN で 63 kJ/mol と算出される。この約 20 kJ/mol の差は, C-H 結合と N-H 結合の差に起因するものと考えられる。

謝 辞 TEM 観察において御世話になった本研究室の野間竜男氏及びガスクロマトグラフィーにおいて御世話になった東京工業大学化学工学科の和田雄二氏に感謝致します。

文 献

- 1) L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press (1971) pp. 4-9.
- 2) 熊代幸伸, 化学工業, **281**, 81-87 (1987).
- 3) R. W. Bartlett, M. E. Wadsworth and I. B. Cutler, *Trans. Met. Soc. AIME*, **227**, 467-73 (1963)
- 4) V. A. Terekhova, V. N. Kruglov and N. N. Bragin, *Inorg. Mater.*, **18**, 330-35 (1982).
- 5) A. K. Kuriakose and J. L. Margrave, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 827-31 (1964).
- 6) L. C. Dufour, J. Simon and P. Barret, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **265**, 171-74 (1967).
- 7) Yu. D. Afonin, V. N. Shalagirov and A. R. Beketov, *J. Appl. Chem. of USSR*, **56**, 2030-33 (1983).
- 8) J. Desmaison, M. Billy and W. Smeltzer, "Reactivity of Solids", Ed. by J. Wood, O. Lindqvist, C. Helgeson and N-G. Vannerberg, Plenum Press, New York, London (1977) pp. 107-12.
- 9) M. Caillet, H. F. Ayedi and J. Besson, *J. Less Common Met.*, **51**, 305-22 (1977).
- 10) L. Krusin-Elbraum and M. Wittmer, *Thin Solid Films*, **107**, 111-16 (1983).
- 11) M. Caillet, H. F. Ayedi and J. Besson, *J. Less Common Met.*, **58**, 37-46 (1978).
- 12) M. Yoshimura, J. Kase and S. Somiya, *J. Mater. Res.*, **1**, 100-03 (1986).
- 13) 吉村昌弘, 加瀬準一郎, 宗宮重行, 窯協, **94**, 129-34 (1986).
- 14) 吉村昌弘, 加瀬準一郎, 宗宮重行, "窒化珪素 (新素材シリーズ)", 宗宮, 三友, 吉村編, 内田老鶴圃 (1987) pp. 121-34.
- 15) H. Schmalzried, "Solid State Reactions (Monographs in Modern Chemistry 12)", 2nd ed, Verlag Chemie (1981) p. 72.
- 16) H. Tanaka, *J. Thermal Analysis*, **29**, 1115-22 (1984).
- 17) 加藤悦明, 中 重治, 野田稻吉, "無機材料化学 I", 野田編, コロナ社 (1977) pp. 147-53.
- 18) E. G. Prout and F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 488 (1944).
- 19) B. H. Eroferev, *C. R. Acad. Sci. URSS*, **52**, 511 (1946).
- 20) M. Billy and B. Teyssedre, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **276**, 421-24 (1973).
- 21) J. P. Pemsler, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 315-22 (1958).
- 22) R. D. Misch, *Acta Met.*, **5**, 179 (1957).
- 23) J. Belle and M. W. Mallet, *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 339-42 (1954).
- 24) "Lange's Handbook of Chemistry", 13th ed., Ed. by J. A. Dean, McGraw-Hill Book Company, (1985) pp. 3-128-31.