溶融 Na_2SO_4 中における SiC の高温腐食挙動

中川 時子* 原 基* 今井 潔**

*秋田大学鉱山学部物質工学科

**株式会社東芝重電技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 11 (1997), pp. 1241-1248

Hot Corrosion Behavior of SiC in Molten Na_2SO_4

Tokiko Nakagawa*, Motoi Hara* and Kiyoshi Imai**

*Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, Mining College, Akita University, Akita 010

**Heavy Apparatus Engineering Laboratory, Toshiba Corporation, Yokohama 230

The hot corrosion behavior of SiC specimens prepared by solid phase sintering and CVD was examined in molten Na_2SO_4 at 1223 K under argon and oxygen atmospheres. Measurement of mass change, and surface observation and analysis of specimens after corrosion experiment were carried out. Particular attention was paid to the effect of sintering additives in SiC and gas atmosphere on the corrosion behavior. The SiC prepared by CVD showed the best corrosion resistance in the molten salt under argon atmosphere. For the SiC specimens prepared by solid phase sintering, the SiC containing lower content of sintering additives showed better corrosion resistance than that containing higher content of sintering additives. Many small holes were observed on the SiC specimens prepared by solid phase sintering after corrosion experiment. However, the SiC specimens did not corrode under oxygen atmosphere regardless of the kinds of specimens. The formation of cristobalite SiO_2 film was observed on the specimen surfaces after corrosion experiment under oxygen. The pre-oxidation treatment led to a stop of corrosion for the SiC specimens with and without sintering additives in the molten salt even under argon atmosphere. The formation of cristobalite SiO_2 film was also observed for the pre-oxidized specimens after the corrosion experiment. Consequently, it was found that the SiO_2 film formed on SiC stopped corrosion of SiC in molten Na_2SO_4 .

(Received May 6, 1997)

Keywords: hot corrosion, molten salt, silicon carbide, sodium sulphate

I. 緒 言

SiCは高温強度が高く、耐酸化性に優れることから、 Si_3N_4 とともに高温における有力な工業材料の候補として最近盛んに研究されている。高温材料として遭遇する最も過酷な使用条件はガスタービンやジェットエンジンなどのタービン部材として用いられている場合である。タービン部材で主として問題となる腐食は溶融 Na_2SO_4 の付着によって起こる高温腐食である⁽¹⁾。この場合の Na_2SO_4 は燃焼ガス中に含まれるSと海塩粒子NaClとの反応によって生成すると考えられており⁽²⁾、従来使用されている超耐熱合金の腐食反応を著しく促進するものである。このような腐食の防止や、より高温環境でタービンを作動させるために、非酸化物系セラミックスの使用やこれらを合金上にコーティングした材料の使用が検討されているが、この場合にセラミックスの溶融 Na_2SO_4 との化学反応による腐食が起こることが予想される。金属材料の溶融 Na_2SO_4 による腐食挙動については数多くの報告があり、腐食機構の提案⁽³⁾⁽⁴⁾もなされているが、

SiCについてはその研究は少なく⁽⁵⁾⁽⁶⁾、統一された腐食機構が提案されるに至っていない。

工業材料として使用されるSiCは経済性と必要な機械的特性を達成する点から一般的に焼結法により作製される。焼結法により作製されたSiCには焼結助剤が含まれ、これがSiCの高温酸化や高温腐食に影響を及ぼすことが知られているが⁽⁷⁾⁽⁸⁾、その詳細については明らかにされていない。SiCの高温腐食に及ぼす焼結助剤の影響を正確に把握しておくことは材料学的観点より重要であろう。一方、金属材料の溶融 Na_2SO_4 による高温腐食では、雰囲気中のガスが腐食速度を決定する重要な因子であることが知られており⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、SiCの腐食反応に対しても少なからず影響すると考えられる。しかし、 Na_2SO_4 によるSiCの高温腐食に対する雰囲気ガスの影響についてはまだ十分に明らかにされていない。

以上の観点より本研究では、溶融 Na_2SO_4 中におけるSiCの腐食挙動を焼結助剤の影響や雰囲気中の酸素ガスの影響を通して調べた。

II. 実験方法

1. 試料

実験に使用した供試材は固相焼結法によって作製した2種類のSiCとCVD法によって作製したSiCの合計3種類である。これらの作製法、焼結助剤の種類および濃度、結晶構造をまとめてTable 1に示す。固相焼結試料については、焼結助材にCとB₄Cを使用しており、2種類の供試材でB含有量に違いがある。本論文ではBを0.92 mass%含む試料をSiC(BH)、0.14 mass%含む試料をSiC(BL)と表示した。また、焼結助剤を添加していないCVD法によって作ったものをSiC(CVD)と表示した。Fig. 1にこれら試料のX線回折結果を示す。いずれもα-SiCに相当する強い回折ピークを示す。各試料は耐水研磨紙で1000番まで研磨した後、超音波洗浄を行い、乾燥後秤量して実験用試料とした。

Table 1 Characteristics of SiC specimens.

Specimen	Preparing method	Sintering additives	Crystal structure
SiC(BH)	Solid phase sintering	B ₄ C and C (B: 0.92 mass%)	α-SiC
SiC(BL)	Solid phase sintering	B ₄ C and C (B: 0.14 mass%)	α-SiC
SiC(CVD)	CVD	—	α-SiC

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of various SiC specimens.

2. 腐食試験

Fig. 2に腐食試験セルの概略図を示す。内径20 mmのアルミナ管の中に20 gのNa₂SO₄を入れ、これを縦型炉中に設置し、加熱した。浴が試験温度に達したとき、Pt線につるした試料を浴中に浸漬し腐食試験を開始した。試験温度は1223 Kとし、試験時間は36 ksまでとした。セル中の雰囲気は純酸素ガスおよびアルゴンガス(純度99.99 vol%)とした。試験前、これらのガスを浴中に飽和させるため、 $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の流速で1.8 ks間セル中に送り込み、浴上に吹きかけた。試験中も同じ流速でこれらのガスを浴上に吹きかけた。試験後の試料は塩中から取り出し水洗、乾燥後秤量し、腐食前後の重量差から腐食減量を求めた。また試験後の試料表面についてはSEM観察し、一部の試料についてはEPMA, XPSおよびX線回折より分析した。XPSおよびX線回折のX線源にはそれぞれMgKα線, CuKα線を用いた。また、腐食試験後の塩や発生したガスの凝結物についてもX線回折により分析した。XPS分析では試料表面の深さ方向の分析を行うため、Arイオンエッチングを繰り返しながら、X線光電子スペクトルの測定を行った。この場合のエッチング条件はArガス分圧が $5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、加速電圧600 V、加速電流8.4 mAとした。

Fig. 2 Schematic representation of the experimental apparatus.

III. 実験結果

1. 腐食減量に及ぼす焼結助剤 (B_4C) の影響

アルゴンガス雰囲気下, 1223 K における各種試料の腐食減量の経時変化を Fig. 3 に示す. 時間に対する腐食減量の増加の仕方は, $\text{SiC}(\text{BH}) > \text{SiC}(\text{BL}) > \text{SiC}(\text{CVD})$ の順に大きく, 焼結助剤が多くなる程腐食速度が大きくなることがわかる. 焼結助剤が含まれない $\text{SiC}(\text{CVD})$ においては試験の初期では腐食が抑えられ, 25 ks 以降に腐食速度が増大する挙動を示す.

Fig. 3 Time dependence of mass loss for $\text{SiC}(\text{BH})$, $\text{SiC}(\text{BL})$ and $\text{SiC}(\text{CVD})$ specimens corroding at 1223 K under argon atmosphere.

Fig. 4 Time dependence of mass loss for $\text{SiC}(\text{BH})$ and $\text{SiC}(\text{CVD})$ specimens corroding at 1223 K under argon and oxygen atmospheres. The figures also show mass loss for pre-oxidized specimens corroding at 1223 K under argon atmosphere.

2. 腐食減量に及ぼす酸素ガス雰囲気の影響

Fig. 4(a) および(b) には, それぞれ $\text{SiC}(\text{BH})$ および $\text{SiC}(\text{CVD})$ のアルゴンガス雰囲気下と酸素ガス雰囲気下における腐食減量の経時変化を示す. アルゴンガス雰囲気下では, 両試料とも腐食減量が経時時間とともに増加する. これに対し酸素雰囲気下では, 両試料とも腐食減量は認められない. このように SiC が酸素雰囲気下で腐食減量を示さないのは, 浴中に溶解した酸素ガスと SiC との反応により SiC 表面に SiO_2 が形成され, これが保護皮膜として作用することによると考えられる. このことを確かめるため, 両 SiC 試料を 1223 K の純酸素雰囲気中で 18 ks 間予備酸化を行い, その後アルゴンガス雰囲気下で同様の腐食試験を行った. Fig. 4 には, 予備酸化した $\text{SiC}(\text{BH})$ と $\text{SiC}(\text{CVD})$ についてそれぞれ 9 ks ならびに 36 ks 間腐食試験を行ったときの腐食減量を黒丸で示した. 予備酸化した試料についてはアルゴン雰囲気下であっても焼結助剤の有無によらず腐食減量は見られなかった.

3. 表面形態ならびに生成物

(1) 腐食形態に及ぼす焼結助剤 (B_4C) の影響

Fig. 5 にアルゴン雰囲気下, 1223 K での腐食試験後の各試料の写真を示す. ただし, 各試料とも表面に付着していた塩は水洗いにより除去してある. 比較のため, 試験前の試料の写真も合わせて示す. $\text{SiC}(\text{BH})$ については試験後大きな体積減少が認められ試料全面で激しい腐食が起こったことがわかる. $\text{SiC}(\text{BL})$ については形状は試験前とはほとんど変わらないが表面が荒くなり全面腐食の様子を呈している. $\text{SiC}(\text{CVD})$ については腐食減量の多くなった 28.8 ks 間浸漬後の試料を示してある. $\text{SiC}(\text{CVD})$ においては体積減少はほとんど認められないが, 局部的に腐食が起こった様子が認められる.

Fig. 6 に, アルゴン雰囲気下で全面腐食の様子を呈した $\text{SiC}(\text{BH})$ ならびに $\text{SiC}(\text{BL})$ の表面を SEM により観察した

Fig. 5 Appearance of $\text{SiC}(\text{BH})$, $\text{SiC}(\text{BL})$ and $\text{SiC}(\text{CVD})$ specimens before and after corrosion test at 1223 K under argon atmosphere.

結果(2次電子線像)を示す。比較のため試験前の表面も合わせて示してある。試験後の両試料の表面とも小さい穴が無数にあり、軽石状の多孔質な形態になっていることがわかる。SiC(BH)およびSiC(BL)において、ミクロな腐食形態は類似しており B_4C 濃度の影響は認められない。

Fig. 7に、アルゴン雰囲気下で、5.4 ks間の腐食試験後のSiC(BH)試料の表面近傍の断面(反射電子線像)とこれに対応するSi, Na, OおよびSの特性X線像を示す。この断面は試料に塩を付着させたまま樹脂に埋め込み研磨することにより得られた。Na, S, Oの共存している層が付着した Na_2SO_4 塩であり、Siの強度の高い部分がSiC試料である。試料内部にもNa, S, Oの共存している所が点在していることがわかる。これは、Fig. 6からも認められたように、試料

が多孔質化し、 Na_2SO_4 が内部まで入り込んだことによると思われる。また、表面近傍のSとNaの存在部分を比較すると、Naの方がより下地側に入り込んでおりSi, Oと共存していることがわかる。これは、IV.2節で述べるように、SiCの表面に $Na_2O \cdot 2SiO_2$ が生成したものと推察される。同様な条件で腐食試験後のSiC(CVD)試料についても断面を観察したところ、試料内部において Na_2SO_4 に相当するNa, S, Oが共存する部分は認められなかった。したがって、固相焼結試料における微視的多孔質化と塩の試料内部への浸透は焼結助剤の効果によるものと考えられる。

SiC試料の腐食減量の大きいアルゴン雰囲気下での腐食試験後、腐食試験セルを入れた石英管の上部内壁には凝結物が認められた。これをX線回折により分析した結果、Sが同定された。また、アルゴン雰囲気下で腐食試験後の試験塩を蒸留水に溶かし定性分析した結果、 SiO_3^{2-} および $S_2O_3^{2-}$ が認められた。したがって、アルゴン雰囲気下での腐食過程でSガスの発生と浴中において SiO_3^{2-} および $S_2O_3^{2-}$ の生成が起きていると推察される。

(2) 腐食形態に及ぼす雰囲気中の酸素ガスの影響

Fig. 8に、アルゴンガスならびに酸素ガス雰囲気下、1223 Kの溶融 Na_2SO_4 中において腐食試験後のSiC(CVD)表面のSEM観察の結果(2次電子線像)を示す。ただし表面に付着した塩は水洗いにより除去してある。比較のために、腐食試験前の試料表面の観察結果も合わせて示す。左側ならびに右側の写真はそれぞれ低倍率ならびに高倍率で撮影したものである。アルゴン雰囲気下で試験後の試料表面には低倍率の写真において大きな孔が見られる。高倍率の写真は孔が発生していない部分を観察したものであるが、SiCが一様に溶け出した様子を呈している。これに対し、酸素雰囲気下で試験後の試料表面には針状の結晶が一面に生成しているのが

Fig. 6 Surface morphology of SiC(BH) and SiC(BL) specimens before and after corrosion test at 1223 K under argon atmosphere.

SiC(BH)

Fig. 7 Cross-section of SiC(BH) after corrosion test for 5.4 ks at 1223 K under argon atmosphere and the characteristic X-ray images of Na, S, O and Si.

Fig. 8 Surface morphology of SiC(CVD) before and after corrosion test at 1223 K under argon and oxygen atmospheres.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of SiC(CVD) after corrosion tests at 1223 K under argon and oxygen atmospheres.

認められる。

Fig. 9 に、アルゴンならびに酸素雰囲気下で腐食試験後の SiC(CVD) 表面の X 線回折結果を示す。ただし、これらの結果は表面に付着した塩を水洗いにより除去した後に測定されたものである。アルゴン雰囲気下で試験後の試料におい

ては SiC に相当する回折ピークのみが認められる。一方、酸素雰囲気下で試験後の試料においては SiC に相当する回折ピークの他にクリストバライト SiO_2 に相当する回折ピークが観察される。したがって、前図の酸素雰囲気下で試験後の試料表面において観察された針状結晶はクリストバライト SiO_2 であることがわかる。SiC(BH)においても腐食試験後の試料表面について X 線回折を行った。その結果、SiC(CVD)と同様に、酸素雰囲気下ではクリストバライト SiO_2 に相当するピークが認められたのに対し、アルゴン雰囲気下では、試験前と同じ SiC に相当する回折ピークのみが観察された。Fig. 7 よりアルゴン雰囲気下で生成が予想された $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ については、回折ピークは認められなかった。これは $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ が水溶性であることから水洗いにより除去されたものと思われる。

Fig. 10 に、アルゴンならびに酸素雰囲気下で腐食試験後、水洗いした SiC(CVD) 表面の XPS 分析の結果を示す。この場合の X 線光電子スペクトルの測定は、アルゴンイオンエッチングを繰り返しながら、 $\text{Si}2p$, $\text{Cl}1s$, $\text{O}1s$, $\text{Na}1s$ の各スペクトルについて行った。図中にはエッチング時間を示してある。酸素雰囲気中で試験した試料表面の $\text{Si}2p$ スペクトルからはエッチング時間 360 s まで SiO_2 に相当するピークが認められた。また SiO_2 に相当するスペクトルに対応して $\text{O}1s$ スペクトルの強度も高くなっており、酸素ガス雰囲気下では厚い SiO_2 層が形成されたことがわかる。この結果は、Fig. 9 の X 線回折結果と一致する。これに対してアルゴン雰囲気下で試験した試料の $\text{Si}2p$ スペクトルからは SiO_2 に相当する明確なピークは認められない。また、両雰囲気下で試験後の試料表面とも +1 価に相当する Na のピークが大きく観察される。しかし、このピーク強度のエッチング時間に伴う変化は雰囲気により異なる。すなわち、酸素雰囲気では 30 s のエッチング時間で消失するのに対して、アルゴン雰囲気では 90 s のエッチング後にも認められる。これより、+1 価に相当する Na は酸素雰囲気下では極表面のみに存在するのに対し、アルゴン雰囲気下では試料内部まで入り込んでいることがわかる。

Fig. 11 は、Fig. 10 のアルゴン雰囲気下で観察された SiC に由来する $\text{Si}2p$ および $\text{Cl}1s$ スペクトルの積分強度比 $I_{\text{C}}/I_{\text{Si}}$ をエッチング時間に対して表わしたものである。比較のために腐食試験前の SiC における積分強度の比も合わせて示してある。アルゴン雰囲気下で腐食試験後の $I_{\text{C}}/I_{\text{Si}}$ が腐食試験前のそれより大きいことがわかる。すなわち、腐食試験後の SiC の表面近傍においては、Si よりも C が多く存在する。すでに述べたように、アルゴン雰囲気下では SiC 上に $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ が生成していると推察され、その直下の SiC 中においては Si が減少していることがわかる。これは、Si が優先的に $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の生成反応に関与して SiC 中から抜け出したことに起因すると考えられる。SiC(BH)においても腐食試験後の試料表面について XPS 分析を行ったが、両雰囲気下において SiC(CVD)と同様のスペクトルが観察さ

Fig. 10 XPS spectra of SiC(CVD) after corrosion test at 1223 K under argon and oxygen atmospheres.

Fig. 11 Ratios of integrated intensity of C1s spectra to integrated intensity of Si2p spectra for SiC(CVD) after corrosion test at 1223 K for 12.6 ks under argon atmosphere.

れた。

以上のように、SiCはCVD材、固相焼結材を問わず、アルゴン雰囲気下での腐食試験ではSiO₂皮膜は形成されず、酸素雰囲気下での腐食試験においてはクリストバライトSiO₂皮膜が生成することがわかった。

(3) 予備酸化試料

Fig. 12に、1223 Kの純酸素中、18 ks間予備酸化を施したSiC(CVD)の腐食試験前の試料表面と、この試料をアルゴン雰囲気下において36 ks間腐食試験を行った後の試料表面のX線回折の結果を示す。ただし、この結果は表面に付着した塩を除去した後に測定したものである。予備酸化のみの試料ではSiO₂に相当する回折ピークは見られない。これに対し、アルゴン雰囲気下で腐食試験後の試料にはクリストバライトSiO₂に相当する回折ピークが認められる。このピークは酸素雰囲気下で腐食試験を行った試料で認められたものと同じである。

Fig. 13には、これら二つの試料表面をXPSにより分析

Fig. 12 X-ray diffraction patterns of pre-oxidized SiC(CVD) before and after corrosion test at 1223 K under argon atmosphere.

した結果を示す。この図は、Si2p, C1s, O1s, ならびにNa1sの各光電子スペクトルのエッチング時間に伴う変化を示している。腐食試験前後の両試料表面のSi2pスペクトルにおいては、エッチング処理前にはSiO₂に相当するピークのみが認められる。しかし、予備酸化のみの試料のSi2pスペクトルにおいては30 sエッチングすることによりSiO₂に相当するスペクトル強度は減少し、下地のSiCに相当するスペクトルが認められるようになる。これに対して、腐食試験後の試料は240 s間のエッチング後にもSiO₂に相当するスペクトルが強い強度で観察された。この結果は、予備酸化した試料に生成したSiO₂層は薄いのにに対し、腐食試験後のSiO₂層は厚いことを示している。Fig. 11において腐食試験前の

SiC(CVD) Pre-oxidized

Fig. 13 XPS spectra of pre-oxidized SiC(CVD) before and after corrosion test at 1223 K under argon atmosphere.

予備酸化を施した試料にクリストバライト SiO_2 に相当する回折ピークが認められなかったのは生成する SiO_2 膜が薄いことによると思われる。以上のことから、予備酸化により一旦 SiO_2 膜が形成されると、アルゴン雰囲気下での Na_2SO_4 中でも SiO_2 膜が成長し、保護性を維持することがわかる。

IV. 考 察

1. 腐食に対する焼結助剤の影響

アルゴン雰囲気中においては腐食減量は $\text{SiC}(\text{BH}) > \text{SiC}(\text{BL}) > \text{SiC}(\text{CVD})$ の順に大きくなり、焼結助剤である B_4C 量が多いほど、腐食されやすことがわかった。腐食試験後の形態を Fig. 6 および 8 より比較すると、固相焼結試料である $\text{SiC}(\text{BH})$ と $\text{SiC}(\text{BL})$ では軽石状に選択的に腐食した様子がうかがえる (Fig. 6) のに対し、 $\text{SiC}(\text{CVD})$ の表面では微視的な多孔質化は認められず表面から均一に腐食している様子がわかる (Fig. 8)。また、Fig. 7 からは、 $\text{SiC}(\text{BH})$ 表面近傍の多孔質化により内部への塩の浸透が認められた。これらのことを合わせて考えると、焼結助剤を含む試料では助剤成分を多く含むと推察される粒界部が優先的に腐食されることにより多孔質化し、これにより浴が SiC 中に浸透し、SiC 自体の腐食も進行していくと思われる。Fig. 5 に示したように、 $\text{SiC}(\text{BH})$ において均一な体積減少が認められたのは、このような腐食の進行によると考えられる。したがって、熔融 Na_2SO_4 中の SiC については B 系の焼結助剤が多い程、腐食性が増大すると結論される。

2. 試験雰囲気の影響

酸素雰囲気中における腐食減量は $\text{SiC}(\text{BH})$, $\text{SiC}(\text{BL})$, $\text{SiC}(\text{CVD})$ のいずれもほとんど認められず、逆にわずかに重量の増加が見られた。この場合、Fig. 9 の X 線回折の結果および Fig. 8 の SEM 観察の結果よりクリストバライト SiO_2 の生成が認められた。さらに、Fig. 10 の XPS 分析の結果より酸素雰囲気下では厚い SiO_2 皮膜の生成が確認された。このような SiO_2 皮膜の生成は、SiC と浴中に溶解した O_2 との次の反応によるものと考えられる。

酸素雰囲気下でこの反応により形成される SiO_2 皮膜は、熔融 Na_2SO_4 中においては溶解することなく安定であるため、保護皮膜として作用すると推察される。熔融 Na_2SO_4 中における SiO_2 の高い安定性は、Shi と Rapp⁽¹¹⁾ による石英粉末の熔融 Na_2SO_4 中での酸性-塩基性フラクシング溶解を調べた研究により証明されている。すなわち、 NiO ⁽¹²⁾, Co_3O_4 ⁽¹²⁾, Cr_2O_3 ⁽¹³⁾, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁴⁾ および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁵⁾ といった多くの酸化物が熔融 Na_2SO_4 中において O^{2-} 濃度が低いときには酸性フラクシング溶解を起こし、 O^{2-} 濃度が高いときには塩基性フラクシング溶解を起こすのに対し、 SiO_2 は O^{2-} 濃度に依存した酸性-塩基性フラクシングを起こさず熔融 Na_2SO_4 中においてきわめて安定であることが明らかにされている⁽¹¹⁾。

このように安定性の高い SiO_2 皮膜は、酸素雰囲気下では焼結助剤の有無によらず形成され、SiC に対する保護皮膜として働くため、 $\text{SiC}(\text{BH})$, $\text{SiC}(\text{BL})$, $\text{SiC}(\text{CVD})$ のいずれの

試料とも腐食減量が認められなかったものと考えられる。

一方、アルゴン雰囲気下においてはいずれの試料においても大きな重量減少が見られた。これは、アルゴン雰囲気下では SiO_2 皮膜が形成されず、試料が Na_2SO_4 と直接的に反応することによって考えられる。X 線分析においては腐食生成物は見られないが、Fig. 7 の EPMA 分析により SiC 表面には Na, O および Si より成る層の形成が認められた。後述するように、この層は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ と推察される。この層の直下の SiC 中においては、 Na^+ が含まれること、および C に比べ Si が減少していることが XPS 分析より明らかになった。SiC 中において検出された Na^+ は、SiC 上に生成した $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 層の Na^+ が SiC 中に拡散したものと推察される。また、腐食試験中に発生したガスの凝結物を X 線回折より分析した結果、S が同定された。さらに、試験後の塩中においては SiO_3^{2-} および $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の存在が定性分析により認められた。これらのことを考慮すると、この場合の SiC の腐食反応は次式により進行すると考えられる。

この反応の生成物である $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の融点は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 状態図⁽¹⁶⁾より約 1140 K であり試験温度よりも低い。したがって、これは保護皮膜として働かずに浴中に溶解し腐食反応が進行すると考えられる。

3. 予備酸化の効果

Fig. 5 に示されたように、予備酸化することによりアルゴン雰囲気中であっても助剤の有無にかかわらず腐食減量が見られなかった。このことより予備酸化による防食効果は十分にあるといえる。Fig. 12 に示した XPS の結果より、予備酸化によって薄い SiO_2 皮膜が生成することがわかった。この皮膜はアルゴン雰囲気下における試験後成長し、厚いクリストパライト SiO_2 皮膜になることが X 線回折より確認された。このように腐食試験中に成長するクリストパライト SiO_2 皮膜はすでに述べたように予備酸化を施さない試料を酸素雰囲気下で試験した時に生成したものと同じである。したがって、これら保護性のある SiO_2 皮膜の存在により、予備酸化試料においてはアルゴン雰囲気でも腐食反応が進行しないものと考えられる。アルゴン雰囲気下での溶融 Na_2SO_4 中で予備酸化皮膜がどのような機構で厚いクリストパライト

SiO_2 膜に成長するかは今後検討する予定である。

V. 結 言

溶融 Na_2SO_4 中における SiC の高温腐食挙動を焼結助剤や試験雰囲気の影響を通して検討し、次の結論を得た。

(1) アルゴン雰囲気下では $\text{Si}(\text{BH}) > \text{SiC}(\text{BL}) > \text{SiC}(\text{CVD})$ の順に腐食減量が大きく、焼結助剤の多い試料ほど耐食性が悪いことがわかった。焼結助剤を含む固相焼結試料は多孔質な腐食形態を示し、SiC 中への浴の浸透が認められた。

(2) 酸素雰囲気下では焼結助剤の有無によらず SiC は高い耐食性を示した。腐食試験後の試料表面にはクリストパライト SiO_2 皮膜の生成が認められ、この皮膜が保護皮膜として働くことにより腐食が抑制されることがわかった。

(3) 予備酸化処理によりアルゴン雰囲気下での腐食試験においても SiC は焼結助剤の有無によらず高い耐食性を示した。

文 献

- (1) 品田 豊, 西 義淑: 日本金属学会会報, **26**(1987), 763.
- (2) M. A. Decrescente and N. S. Bornstein: Corrosion, **24**(1968), 217.
- (3) E. L. Simons, G. V. Browning and H. A. Liebhafsky: Corrosion, **11**(1955), 17.
- (4) J. A. Goebel and F. S. Pettit: Metall. Trans., **1**(1970), 1943.
- (5) R. E. Tressler, M. D. Meiser and T. Yonushonis: J. Am. Ceram. Soc., **59**(1976), 278.
- (6) J. Federer: Adv. Ceram. Mater., **3**(1988), 56.
- (7) 長谷川安利: セラミックス, **18**(1983), 580.
- (8) 品田 豊, 原 基, 中川時子: 素材物性学雑誌, **5**(1992), 6.
- (9) C. A. C. Sequeira and M. G. Hocking: Corrosion, **37**(1981), 392.
- (10) 原 基, 久一俊雄, 伊藤浩一, 品田 豊: 日本金属学会誌, **55**(1991), 1207.
- (11) D. Z. Shi and R. A. Rapp: J. Electrochem. Soc., **133**(1986), 849.
- (12) D. K. Gupta and R. A. Rapp: J. Electrochem. Soc., **127**(1980), 2194.
- (13) Y. S. Zhang: J. Electrochem. Soc., **133**(1986), 655.
- (14) Y. S. Zhang and R. A. Rapp: J. Electrochem. Soc., **132**(1985), 734.
- (15) P. D. Jose, D. K. Gupta and R. A. Rapp: J. Electrochem. Soc., **132**(1985), 735.
- (16) F. C. Kracek: J. Am. Chem. Soc., **61**(1939), 2869.