β -SiC 焼結体の高温酸化[†]

南 里 隼 人* 安 宅 剛** 竹 内 信 行***
石 田 信 伍**** 渡 部 公 士***** 若 松 盈*

High Temperature Oxidation of β -SiC

by

Hayato NANRI*, Tsuyoshi ATAKA**, Nobuyuki TAKEUCHI***

Shingo ISHIDA****, Koji WATANABE*****

and Mitsuru WAKAMATSU*

The high temperature oxidation behavior of pressureless-sintered β -SiC samples containing 0.3 wt%B and 1.8 wt%C as sintering aids and small amounts of impurities were examined at 1400~1800K for 15 h in Ar-O₂ atmosphere. The oxidation reaction was followed continuously by measuring the evolved CO₂ using a quadrupole mass spectrometer. The weight changes of the samples before and after the oxidation were measured and their oxidized surfaces were analyzed by SEM and ESCA.

The oxidation behavior of β -SiC with B and C additives obeyed a parabolic kinetics. The amount of CO₂ evolved, and the weight gain of the bodies increased with decreasing temperature. These results indicated that the crystallization of the silica layer formed on the surface of β -SiC occurred at high temperatures.

Key words : β -SiC, Oxidation, Mass spectrometer

1 緒 言

SiC は、酸化物系セラミックスである Al₂O₃ や ZrO₂ などに比べて高温強度が大きく、高い熱伝導率、低い熱膨張率などの優れた高温特性を有している。

また、耐食性、耐磨耗性にも優れている。このために、耐熱性構造用材料として大いに期待されており、ディーゼルエンジン部品やガスタービン部品などへの実用化が検討されている。しかしながら、非酸化物である SiC は酸化物系材料とは異なり、高温雰囲気において酸化腐食の問題が発生する。使用中の酸化に起因する材料内の欠陥は、その材料の信頼性、寿命に対して大きな影響を与える。このために、SiC についての高温酸化挙動に関しては、これまで多くの報告がなされてきた^{1)~9)}。

SiC などの共有結合性の高い材料は難焼結性であるため、緻密な焼結体を得るために、焼結助剤が用いられている。助剤としては Al₂O₃ や B、C などが使われ、これらが単独あるいは複数の組合わせで添加されている。

酸化挙動の評価は、SiC の酸化が重量増加を示すことから、その変化を調べることが簡便でもあり一般的である。しかしながら、前述のような添加剤の種類によっては酸化生成物中に例えば B₂O₃ のような蒸発するものが存在することがある。また、酸素分圧によっては部分的な活性酸化を起こし、重量減少を伴う反応と重量増加を伴う反応が同時に進行することがある。これらの場合、重量変化がそのまま正しく酸化挙動を反映せず、酸化挙動を検討するのは困難を伴う。そこで、それらの欠点を補うために酸化反応で発生するガスを分析することにより、酸化挙動を検討するという方法が考案され、報告されてきた^{10),11)}。しかしそれらは定性的なものに留まっており、十分とはいえなかった。

著者らは、四重極型質量分析計を用いて酸化反応で発生するガスを連続的に定量分析することにより酸化挙動の検討を行ってきた。

本研究では、 β -SiC 焼結体を試料として、1400~1800K において Ar-O₂ 雰囲気ガスとの反応を重量変

† 原稿受理 平成 5 年 8 月 19 日 Received Aug. 19, 1993

* 正 会 員 大光炉材(株) 〒804 北九州市戸畑区牧山新町, Taiko Refractories Co. Ltd., Tobata-ku, Kitakyushu, 804

** 京都工芸繊維大学大学院(現在(株)クボタ) 〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道道町, Graduate Student, Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606

*** 正 会 員 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道町, Dept. of Chem. & Mat. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606

**** 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道町, Dept. of Chem. & Mat. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606

***** 大光炉材(株) 〒804 北九州市戸畑区牧山新町, Taiko Refractories Co. Ltd., Tobata-ku, Kitakyushu, 804

化, 微構造観察などの材料側からの観察だけではなく, 酸化反応で発生するガスを四重極型質量分析計を用いて連続的に定量分析することにより酸化挙動を検討した。

2 実 験

実験に使用した試料は, β -SiC 粉末に炭素 1.8%, ホウ素 0.3% を焼結助剤として添加し, それをアルゴン雰囲気中, 2223K で 1 時間常圧焼結させることにより作製した。試料は, $3 \times 4 \times 35$ mm に切り出した。焼結体の特性を Table I に示す。

Table I. Sintering conditions for β -SiC.

Sintering aid	B (0.3 wt %) C (1.8 wt %)
Sintering process	Pressureless sintering at 2223K for 1 h in Ar
Chemical analysis	
SiC	>97.2 (wt %)
Free Carbon	2.3
B	0.3
Fe	<0.03
Al	<0.03
Bulk density (g/cm ³)	3.16 (98.4% TD)

試料表面には, フリーカーボンなどの不純物の存在が予想され, 特にフリーカーボンの存在は, CO, CO₂ の測定により酸化挙動を観察する今回の方法では大きな誤差を生むことになる。このため, あらかじめ

Table II. ESCA analysis of impurities in sintered β -SiC.

Element	at (%)
Al	1.09
Fe	0.10
Ca	0.09
Na	0.27

め試料を, 酸素雰囲気中, 1200K で 60 min 保持することにより, 表面のフリーカーボンを酸化し除去した。1200K という温度は B. Frisch らの SiC 中のフリーカーボンの測定実験データを参考に設定した。その後, 試料表面をアランダム 1000 番で研磨し, アセトン中で超音波洗浄して酸化実験に供した。この試料の不純物濃度を ESCA により測定した結果を Table II に示す。

酸化実験は, 以下の条件で行った。

Ar-O₂ 雰囲気中, 酸素分圧は 0.20 (atm), 温度, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800K で 15 時間保持した。

試料はアルミナボートに載せ, 電気炉内のアルミナ管中に設置した。所定の割合で混合された雰囲気ガスは, 流量の影響を避けるため 50 ml/min に固定し, アルミナ管中に流入させた。炭化珪素の酸化に及ぼす水蒸気の影響は多大であり, その影響を可能な限り除去するため, 炉内を 800K で 4 時間保持した。

酸化実験装置図を Fig. 1 に示す。酸化反応で発生し

Fig. 1. Schematic diagram of oxidation apparatus.

たガスの一部をリークバルブを介して四重極型質量分析計に取り入れ, 連続的に分析した. そこで得られたデータは A/D 変換機を通してパーソナルコンピュータに記録し, 実験後解析を行った.

また, 酸化実験後に試料を秤量し, 酸化実験前後の重量を比較した. さらに, 試料表面と酸化生成物を XRD, EDX, WDX, SEM, ESCA により評価した.

3 結果と考察

3・1 CO₂の発生動向

Fig. 2 に酸化実験中に発生した CO₂ の積算曲線を示す. 今回は CO の発生は見られなかった. どの場合においても, 曲線の勾配は経過時間と共に小さくなっている. つまり, どの場合においても酸化膜が生成したことがこの発生動向から予想される. この積算曲線において 1400K で酸化された場合では, 保持約 11 時間後, 1500K で酸化された場合では保持約 8 および約 13 時間後, 1600K で酸化された場合では保持約 4 時間後, 1700K で酸化された場合では保持約 1 時間後, 1800K で酸化された場合では保持約 3 および 7 時間後に勾配の変化がみられた.

この勾配の変化は, 酸化膜の結晶化にともなうクラックの生成に起因していると考えられる. 酸化皮膜の密着性が高いか低いかは, 酸化層のモル体積と SiC 本体のモル体積の比によって原則的に決まると予想される. 酸化膜にガラス相とクリストバライト相が共存するとき, 結晶化が進行すると上記モル体積の比は約 2 となり皮膜内部に応力を発生しながらち密な

Fig. 2. Amount of CO₂ evolved during oxidation of sintered β -SiC at 1400~1800K in Ar-O₂.

Fig. 3. Parabolic plots for CO₂ evolutions during oxidation of sintered β -SiC at 1400~1800K in Ar-O₂.

Fig. 4. Amount of evolved gas and weight gain in oxidation test for 15 h at 1400~1800K in Ar-O₂.

皮膜が形成されると予想できる. 勾配変化の位置は, 酸化温度が高いほど短時間側にシフトしている. Fig. 3 は, 二乗積算曲線, いわゆるパラボリックプロットである. これらは, すべて直線から成っており, ここでの反応が酸化膜を通しての拡散律速で進行していたことがわかる. ここでも先ほどの積算曲線を反映して大きな勾配の変化が見られる.

Table III および Fig. 4 にそれぞれの酸化実験中に発生した CO₂ の総量と酸化実験前後の重量変化を示す. すべての場合において重量増加がみられた. CO₂ の発生量および重量増加とも, 1400K で酸化された

Table III. Comparison of oxidation behavior of sintered β -SiC at 1400~1800K in Ar-O₂.

Temperature (K)	Weight gain (mg/cm ²)	Amount of evolved gas (mℓ/cm ²)
1400	0.095	0.40
1500	0.076	0.30
1600	0.058	0.33
1700	0.058	0.17
1800	0.060	0.30

場合が最も大きかった。

酸化実験後の SEM 写真を Fig. 5 に示す。酸化温度が高いものほど表面の起伏は少ない。表面上には白い粒子が存在し、その粒子は EDX 分析によりアルミニ

ウムシリケートであることが確認された。

試料表面の XRD 分析の結果、いずれの温度で形成された酸化膜にもクリストバライトが存在することが確認された。

3・2 酸化膜のエッチング処理

酸化後の試料表面は、HF:H₂SO₄:H₂O=1:1:1 の溶液を用いてエッチング処理を行った。処理時間は、30, 60, 180 sec で行い、酸化温度 1600, 1700, 1800K のものについては、さらに 300 sec 処理を行った。処理後試料表面を SEM で観察した。Fig. 6 は、処理時間 30 sec の試料表面の SEM 写真である。

酸化温度が 1400K と 1500K のものでは、内部に気泡がみられる。酸化温度がそれ以上高温のものでは、結晶粒が見られ、高温ほどその結晶粒は大きくなって

Fig. 5. Scanning electron micrograph of the surface of the samples oxidized for 15 h at 1400~1800K in Ar-O₂.

Fig. 6. Scanning electron micrograph of the surface of the samples after treatment in HF-H₂SO₄-H₂O. (treatment time=30 sec.)

いる。

この結果から、酸化温度が高いほど酸化膜の結晶化が進んでいたことがわかる。

3・3 考察

一般に、酸化温度が高いほど酸化速度は大きくなる傾向がある。このことは炭素珪素の酸化についても報告されている。Costello¹⁾らは、ホットプレス SiC と α -SiC 焼結体の空気中における酸化挙動を 1473～1773K の温度範囲で 100～900 min 追跡した。その結果、酸化速度は酸化温度が高いほど大きく、1573K 以上では 100 min を境に酸化膜の結晶化が起り、時間と共に放物線速度の減少が確認された。また、酸化膜内における Na⁺ の存在が、酸化膜の結晶化を促

進することを示した。また、佐多¹⁶⁾らは酸化膜の結晶化は温度が高いほど速く進行することを示している。Singhal^{2),3)}らや Jorgensen¹³⁾らによっても酸化温度の上昇に伴う酸化速度の増大、および酸化膜の結晶化の促進が報告されている。このように、炭化珪素焼結体の酸化においては、酸化温度が高いほど酸化速度が大きく、酸化膜の結晶化の度合いも大きいことが一般に報告されている。

しかしながら、今回の実験においては、それらの報告とは逆の結果が得られた。つまり、酸化温度の比較的低い 1400K と 1500K のほうが、高温で酸化した場合よりも、酸化速度が大きかった。この理由としては次のようなことが推定される。CO₂ の積算曲線にお

いて結晶化にともなうと思われる勾配変化が観察された。この勾配変化は、酸化温度が高いほど短時間で起こっていた。これは、先にもふれたように酸化温度が高いほど結晶化の起こる速度が大きいためである。このことは、酸化膜のエッチング処理実験において、高温ほど結晶化が進んでいる様子が観察されたことから裏付けられる。つまり、高温ほど酸化膜が結晶質であるために、膜内の拡散抵抗が大きくなり酸化速度が小さくなったと考えられる。Costello¹⁷⁾の最近の論文によると、炭化珪素の酸化において、結晶中の酸素は非晶質中よりも遅く、結晶化は酸化速度を抑制する。と報告している。また、不純物として存在していた Na^+ により、よりいっそう結晶化が促進されたと推定される。

一方、低温においては結晶化はほとんど進んでおらず酸化膜はほとんどガラス相で形成されているため、酸化速度が大きくなったと考えられる。さらに、1400K で酸化された場合では、もう一つの酸化促進の理由が推定される。

Schlichting¹⁸⁾らは、酸化物膜内の B の存在により低温において (1273~1473K) 酸化速度の上昇をもたらすことを示した。つまり、酸化膜内に低融点である B が存在するために液相生成温度が低下し、酸化速度は促進される。今回、酸化実験に使用した試料には焼結助剤として B が添加されている。このため、今回の実験の酸化温度が 1473K 以下のものにおいても、酸化が促進された可能性が予想される。しかし、WDX および ESCA 分析の結果、どの酸化表面においても、B は確認されなかった。高温において B_2O_3 は非常に蒸発し易い。

1400K における B_2O_3 の気液の平衡分圧を計算すると、 $\log P_{\text{B}_2\text{O}_3} = -3.17$ という値が得られ、 B_2O_3 が非常に蒸発し易いことがわかる。つまり表面付近では B_2O_3 は蒸発してしまうために分析されなかったと思われる。Costello¹⁹⁾らは酸化実験中の α -SiC 焼結体の B の再配列について SIPS (Sputter-Induced Photon Spectrometry) を用いて研究した。これによれば B は SiC / SiO_2 界面に最も多く存在し、表面に近づくにしたがって濃度が減少していることを報告した。このことから、表面で B は確認されなかったけれども、酸化膜内には、B が存在し低粘度の液相が生成したために酸化が促進されたと推定される。

このように、高温での酸化膜の結晶化による酸化速度の低下と、低温での B の存在による酸化の促進の両方の影響により、酸化温度が低い方が酸化速度が大きくなったと考えた。

4 ま と め

酸化温度を 1400K から 1800K まで変化させて酸化

実験を行った結果、高温で酸化された場合よりも低温で酸化された場合の方が酸化速度が大きくなった。 CO_2 の発生動向と酸化膜を処理した結果から、高温ほど酸化膜の結晶化が進んでいることが観察された。このことから、高温ほど膜内の拡散抵抗が大きくなり、酸化速度が小さくなったと考えた。さらに、低温では B による酸化の促進の可能性が予想される。これらのために、低温での酸化速度が、高温での酸化速度を上回ったと考えた。つまり、酸化膜の結晶化および不純物の存在が、酸化温度よりも酸化速度に多大な影響を与えたものと考えた。

最後に、本研究に使用した試料はセントラル硝子(株)より提供して頂いた。ここに記して謝意を表する。

(平成 5 年 6 月 22 日 日本材料学会第 66 回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) J. A. Costello and R. E. Tressler, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 327 (1981).
- 2) S. C. Singhal and F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., **58**, 433 (1975).
- 3) S. C. Singhal, J. Mater. Sci., **11**, 1246 (1976).
- 4) 前田 稔, 中村和雄, 東 伸行, 日本セラミックス協会 学術論文誌, **96**, 795 (1988).
- 5) P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth and I. B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc., **43**, 209 (1960).
- 6) 長谷川安利, 広田和土, “炭化珪素セラミックス”, I-14, 211 (1988) 内田老鶴圃
- 7) M. Maeda, K. Nakamura and M. Yamada, J. Am. Ceram. Soc., **72**, 512 (1989).
- 8) E. A. Gulbransen and S. A. Jansen, “Oxidation of Metals” **4**, 181 (1972).
- 9) 佐々木文夫, 深津泰雄, 井関考善, 窯業協会誌, **95**, 646 (1987).
- 10) S. S. Lin, J. Am. Ceram. Soc., **58**, 16 (1975).
- 11) D. Cubicciotti and K. H. Lan, J. Am. Ceram. Soc., **61**, 512 (1978).
- 12) B. Frisch, B. Munnich and W. R. Thiele, Ber DKG, **67**, 150 (1990).
- 13) P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth and I. B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc., **44**, 258 (1961).
- 14) H. Cappelen, K. H. Johansen and K. Matzfeldt, Acta Chemica Scandinavia A, **35**, 247 (1981).
- 15) G. W. Haium and T. P. Herbell, “Advanced Ceramic Materials”, **3**, 171 (1988).
- 16) 佐多敏之, 藤井清澄, 窯業協会誌, **90**, 14 (1982).
- 17) J. A. Costello and R. E. Tressler, J. Am. Ceram. Soc., **69**, 674 (1986).
- 18) J. Schlichting and K. Kriegesmann, Ber DKG, **56**, 72 (1979).
- 19) J. A. Costello, R. E. Tressler and I. S. T. Tsong, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 332 (1981).