シリコンおよびクロム含浸による炭素材料表面への炭化物層の 形成 (第1報：不純物濃度および気孔率の影響)

山本 修, 樋浦寛子, 笹本 忠, 稲垣道夫*

(平成7年7月31日受理)

Formation of Carbide Layer on Carbon Materials by Silicon and Chromium Impregnation (Part 1 : Effect of Impurity and Porosity on the Formation)

Osamu Yamamoto, Hiroko Hiura, Tadashi Sasamoto and Michio Inagaki*

Department of Chemical Technology, Kanagawa Institute of Technology,
1030 Shimo-ogino, Atsugi, 243-02 Japan

*Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo, 060 Japan

The metal carbide layer on the surface of the carbon substrates was prepared by silicon and chromium impregnation. The effect of the porosities and impurities of the carbon substrates on the formation of the metal carbide layer was investigated.

(1) In the substrates reacted with Cr powder at 1450°C for 3h, the chromium carbide layer formed on the surface of the substrates with a porosity of 18% was confirmed to be a Cr_{23}C_6 phase. On the surface of the substrates with a porosity of 10%, the formation of a Cr_7C_3 phase was found. The thickness of the chromiumcarbide layer increased with an increase of the reaction time. No effect of the impurities on the formation and the thickness of chromium carbide layer was observed.

(2) The formation rate of SiC on the substrates increased with increasing the reaction time. In the heat-treatment in Si powder at 1450°C for 3h, the formation rate of SiC on the surface of the substrates with a porosity of 18% was higher than that on the surface of the substrates with a porosity of 10%. And also, the formation of SiC in the substrates was observed; the concentration of SiC along the thickness decreased rapidly up to 0.3mm and then gradually in a range 0.3-1.0mm. No influence of impurities containing in the substrates was found on the formation of SiC on and in the substrates.

KEYWORDS : Carbon materials, Metallic powder, Reaction, Metal carbide

1. 緒言

炭素材料は、高温下において高い安定性、高強度および

軽量性等優れた性質を持つため、宇宙往還機のノーズコーンやロケットノズルなど、多方面で応用されている^{1), 2)}。しかし、炭素材料は高温酸化性雰囲気下で容易に酸化されるために、酸化性雰囲気下で使用する高温構造材料への応用が困難となっている。そのため、炭素材料の耐酸化性の改善は重要な課題となっている。

神奈川工科大学：〒243-02 厚木市下荻野1030

* 北海道大学工学部：〒060 札幌市北区北13条西8

炭素材料の耐酸化性を向上させるための方法の一つとしては、炭素材料の酸化防止層として炭化ケイ素や炭化クロムなどの金属炭化物を炭素材料表面上に形成することが考えられている^{3) - 6)}。また、最近になり、耐酸化性を保持しながらかつ金属炭化物層と炭素材料との間の熱膨張率の差によるクラックの発生を防ぐ方法として、金属炭化物の組成傾斜層を炭素材料表面上に形成し、金属炭化物層と炭素材料との間の熱膨張率の不整合を緩和することが試みられている^{7) - 11)}。山本ら^{12), 13)}は、この金属炭化物の組成傾斜層の形成について、シリコン粉末中に炭素材料を埋め込んだ後、アルゴン中1450℃で加熱処理し、金属シリコンと炭素材料を直接反応させることによって基材の深さ方向における炭化ケイ素の生成の減少層（濃度傾斜層）が生成することを報告している。しかし、この直接反応による炭化ケイ素の濃度傾斜層の形成状態は、炭素材料の黒鉛化度、不純物濃度および気孔率の違いにより異なることが考えられる。

そこで本研究では、不純物濃度と微構造が異なる炭素材料をクロム金属粉末あるいはシリコン金属粉末中で加熱処理し、得られた炭素材料における炭化物層の形成状態および材料内部の炭化物の分布を調べ、炭素材料の不純物濃度および気孔率が炭化物層の形成に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

本研究で用いた炭素基材（東洋炭素社製）の物性値を**Table 1**に示す。これら炭素基材は、密度、気孔率および不純物濃度の異なるIG-11系およびIG-70系炭素基材である。そして、**Table 2**に示したように基材に含まれている不純物の成分は、アルミニウム、鉄、マグネシウム、チタンおよびシリコンなどである。そして、基材の表面状態は、**Fig.1**に示したように無数の気孔と凹凸が存在しているが、基材の不純物濃度および種類による表面状態の違いは見られない。

クロムおよびシリコン金属粉末と炭素基材との反応は、黒鉛製ルツボ内に平均粒径74μmのクロム金属粉末（関東化学社製、純度98.0%）あるいは平均粒径43μmのシリコン金属粉末（ニラコ社製、純度99.99%）を入れ、これら金属粉末中に0.5×0.5×2.0cm³サイズの炭素基材を埋め込んだ後、アルゴン中1450℃で1, 3および6h加熱処理して行った。

加熱処理後の炭素基材表面上における炭化クロムおよび炭化ケイ素の生成の確認は、炭素基材の表面のX線回折測定（XRD）により行った。また、炭素基材表面に形成した炭化ケイ素の生成率（I_{SiC}）は、式（1）により算出した。

Table 1 Physical properties of the carbon materials used in this study.

Sample	Bulk density (g/cm ³)	Ave. Grain Size (μm)	Resistivity (μΩcm)	Bending strength (kgf/cm ²)	Porosity (%)	Impurity
IG-11	1.77	10	1050	380	18	0.03%
IG-110	1.77	10	1090	370	18	<10ppm
IG-110U	1.77	10	1050	380	18	Not detected
IG-70	1.85	10	990	440	10	0.02%
IG-710	1.85	10	1010	440	10	<10ppm
IG-710U	1.85	10	1010	440	10	Not detected

Table 2 Concentration of impurities containing in the carbon materials.

Sample	Typical Impurity Level (ppm)							
	Al	B	Ca	Fe	Mg	Ni	Si	Ti
IG-11 IG-70	14	3	6	26	0.2	4	2	33
IG-110 IG-710	<0.3	—	—	<1.0	<0.1	—	<0.1	—
IG110U IG-710U	—	—	—	—	—	—	—	—

(—, not detected)

$$I_{\text{sic}} (\%) = \frac{(102 \text{ peak area of SiC}) \times 100}{(102 \text{ peak area of SiC}) + (002 \text{ peak area of graphite})} \quad (1)$$

そして、加熱処理後の炭素基材の表面状態の変化を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、金属炭化物層の厚さをその断面を観察することにより求めた。また、基材表面から内部へのクロムおよびシリコンの濃度分布をエネルギー分散型X線分析 (EDX) により調べた。

3. 結果と考察

3.1 クロム含浸

3.1.1 形成される相の種類

クロム金属粉末中で各種炭素基材を 1450℃ で 1, 3 および 6h 加熱処理し、得られた基材表面の炭化クロムの生成相を XRD 測定により調べた。その結果を Table 3 に示す。

IG-11 系炭素基材の表面において、IG-11 基材の表面には 6h までの加熱処理で Cr_7C_3 相を生成し、不純物濃度の低い IG-110 および IG-110U 基材の表面では加熱処理時間の増加に伴いクロムリッチ相である Cr_{23}C_6 相が生成した。これに対して、IG-70 系炭素基材において、IG-710U 基材を 6h 加熱処理した場合では基材表面に Cr_{23}C_6 相が生成したが、不純物濃度の高い IG-70 および IG-710 基材を 6h まで加熱処理した場合および IG-710U 基材を 3h まで加熱処理した場合、基材表面には Cr_7C_3 相が生成した。これら基材表面に生成した炭化クロム相を同一の不純物濃度をもつ IG-110 および IG-710 基材と比較すると、3 および 6h の加熱処理で生成した炭化クロム相は気孔率の高い IG-110 基材の表面には Cr_{23}C_6 相、気孔率の低い IG-710 基材では Cr_7C_3 相であった。この結果は、炭素基材表面の気孔率が高い場合、基材表面にはクロムリッチ相である Cr_{23}C_6 相が生成することを示している。また、IG-11 系炭素基材においては、不純物濃度の低い Cr_{23}C_6 相を生成することが判った。

Fig.2 に IG-11 基材を 1450℃ で 3 および 6h 加熱処理して得られた基材表面の SEM 写真を示す。3 および 6h 加熱処理した後の基材表面の炭化クロム層には、約 1.0μm の開気孔が均一に分布し、処理前基材の表面 (Fig.1 参照) に点在していた約 20μm の気孔はクロム金属との反応後にも観察された。そして、加熱処理後の基材表面にはクラックの発生が認められた。このクラックの発生原因は、生成炭化クロ

ム層の厚さが増加し、層中に熱応力が生じたことによると考えられる。また、この表面状態の変化はすべての炭素基材で同様に観察された。

3.1.2 炭化クロム層の厚さ

1450℃ で 1, 3 および 6h 時間クロム金属粉末中で種々の炭素基材を加熱処理し、基材表面に生成した炭化クロム層の厚さを SEM により測定した。

Fig.3 に IG-11 系基材を 1450℃ で 1, 3 および 6h 処理した基材断面の SEM 写真を示す。基材表面に生成した炭化クロム層は処理時間の増加に伴い厚くなり、6h の加熱処理で炭化クロム層は約 43μm の厚さとなった。この層の断面には、

Fig.1 SEM-micrographs of the surfaces of the IG-11 (a) and IG-70 (b) carbon substrate.

Table 3 The phase of Chromium carbide formed on the surface of the substrates after heat-treating at 1450℃ for 1h, 3h and 6h.

Heat-treatment (h)	Carbon substrates					
	IG-11	IG-110	IG-110U	IG-70	IG-710	IG-710U
1	Cr_7C_3	Cr_7C_3	Cr_7C_3	Cr_7C_3	Cr_7C_3	Cr_7C_3
3	Cr_7C_3	Cr_{23}C_6	$\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$	Cr_7C_3	Cr_7C_3	Cr_7C_3
6	Cr_7C_3	Cr_{23}C_6	Cr_{23}C_6	Cr_7C_3	Cr_7C_3	Cr_{23}C_6

(a)

(b)

Fig.2 SEM-micrographs of the surfaces of the IG-11 substrate after heat-treating in Cr powder at 1450 °C for 3h (a) and 6h (b) .

炭素基材に至る開気孔は見られず、炭化クロム層は高密度であると考えられる。また、炭素基材と炭化クロム層との界面は凹凸（アンカリング現象）になっており、界面での炭化クロム層の剥離は見られないことから、炭化クロム層の密着性も良好であると考えられる。この炭化クロム層の厚さの増加およびアンカリング現象は、すべての基材において観察された。

次に、この炭化クロム層の生成過程における基材内部のクロムの濃度を調べるために、クロム元素について基材断面のEDXによる線分析を行った。

Fig.4にIG-110U基材を1450 °Cで6h加熱処理した基材断面の線分析の結果を示す。この図からわかるように、クロム元素の存在は基材表面に生成した炭化クロム層下の基材内部において認められない。この結果と加熱処理時間の増加に伴って炭化クロム層の厚さが増加することから、基材表面の炭化クロム層は、まず基材表面でクロム金属と反応した後、その反応相中をクロムが拡散し、炭化クロムと基材界面で反応が進行して生成するものと考えられる。

(a)

(b)

(c)

Fig.3 SEM-micrographs of the cross-sections of the IG-110U substrate after heat-treating in Cr powder at 1450 °C for 1h (a) , 3h (b) and 6h (c) .

3.2 シリコン含浸

3.2.1 基材表面の炭化ケイ素の生成率

シリコン金属粉末中に各種炭素基材を埋め込んだ後、アルゴン中1450 °Cで種々の時間加熱処理して炭素基材表面上に炭化ケイ素層を生成させた。基材表面の炭化ケイ素の生成率 (I_{SiC}) は、加熱処理後の基材表面についてXRD測定を行い、得られた回折ピーク面積を式 (1) に代入し、算出した。また、基材表面に生成した炭化ケイ素の結晶構造は六方晶の α -SiCであった。

Fig.5に各種炭素基材の加熱処理時間に伴う基材の表面の炭化ケイ素の生成率を示す。すべての炭素基材において、加熱処理時間の増加に伴い基材表面の炭化ケイ素の生成率は増加し、1および6hの加熱処理での炭化ケイ素の生成はすべての基材ではほぼ同一の生成率を示している。しかし、3h加熱処理後の基材表面の炭化ケイ素の生成率は、気孔率が高いIG-11系炭素基材の方がIG-70系基材より増加して

Fig.4 Line analysis of the IG-110U substrate after heat-treating in Cr powder at 1450 °C for 6h.

Fig.5 Formation rate of SiC on the surfaces of the carbon substrates after heat-treating at 1450 °C for each time; the substrates is IG-11 (○), IG-110 (△), IG-110U (□), IG-70 (●), IG-710 (▲) and IG-710U (■).

いることがわかる。また、不純物濃度が炭化ケイ素の生成率に及ぼす影響は認められなかった。

1450 °Cで1, 3および6h加熱処理したIG-110U 基材の表面のSEM 写真をFig.6 に示す。1h加熱処理した基材表面には多数の細気孔が存在し、加熱処理時間の増加に伴って細気孔が見られなくなり、6h加熱処理した基材表面には加熱

(a)

(b)

(c)

Fig.6 SEM-micrographs of the surfaces of the IG-110U substrate after heat-treating in Si powder at 1450 °C for 1h (a), 3h (b) and 6h (c).

処理前の基材表面の細気孔 (Fig.1 参照) が観察されなかった。加熱処理時間の増加に伴い細気孔が減少した理由は、基材とシリコン金属との反応によって表面に生成した炭化ケイ素粒子が加熱処理時間の増加に伴い粒成長したことによると考えられる。また、この加熱処理時間に伴う基材表面状態の変化は、すべての基材で同様に認められた

Fig.7 Gradient of SiC-concentration along the thickness of the IG-11 substrate after heating at 1450 °C for 3h.

3.2.2 基材中の炭化ケイ素の濃度

炭素基材中に形成した炭化ケイ素の濃度を調べるために、1450 °Cで3h加熱処理したIG-11 基材表面の研磨を繰り返し、得られた研磨表面のXRD測定より得られた回折ピーク面積を式(1)に代入し、基材の深さ方向における炭化ケイ素の生成率を求めた。その結果をFig.7に示す。基材深さ方向における炭化ケイ素の濃度は、0.3mmの深さまで急激に減少し、0.3から1.0mmの範囲においてゆるやかに減少した。また、この基材の深さ方向における炭化ケイ素の濃度変化は、すべての基材で同様の傾向を示した。

次に、1450 °Cで1, 3および6h加熱処理したIG-11 基材の深さ方向の炭化ケイ素の生成を調べるために、加熱処理後の基材断面のEDXによる線分析をシリコン元素について行った。その結果をFig.8に示す。1h加熱処理した後の基材の深さ方向におけるシリコン元素は、基材表面および内部に局在化して分布していることがわかる。そして、加熱処理時間の増加に伴い基材の深さ方向において、基材のより内部にシリコン元素は存在している。この結果は、基材の深さ方向において、炭化ケイ素層中においてシリコンと炭素の比が連続的に変化していないことを示している。

Fig.9に基材の深さ方向における炭化ケイ素の生成過程を模式的に示す。300 °C以上の温度においてシリコン金属は、微量の酸素存在下で酸化されてSiOあるいはSiO₂を表面に生成する。本研究ではアルゴン中(純度、99.9%)で基材とシリコン金属との反応を行っていることから、シリコン金属粉

Fig.8 Line analysis of the IG-110U substrate after heat-treating in Si powder at 1450 °C for 1h (a), 3h (b) and 6h (c).

末表面は酸化されてSiOあるいはSiO₂が生成していると推察される。また、Sataら⁽⁴⁾は、1300 °C以上の還元雰囲気下でフォーステライト(Mg₂SiO₄)が還元分解して酸化ケイ素を生成し、酸化ケイ素はさらに還元分解されてシリコンガスとして蒸発することを報告している。上述のこれらのことから、Fig.9に示したように基材内部の炭化ケイ素の生成過程は、基材表面に接したシリコン金属粉末と反応して炭化ケイ素層を生成する。そして、基材の近傍あるいは接したシリコン金属粉末表面のSiOあるいはSiO₂は、基材炭素に還元されてシリコンガスとして蒸発して基材表面の開気孔内に拡散し、基材内部において炭化ケイ素を生成したものと考えられる。

4. まとめ

不純物濃度および気孔率の異なる炭素基材をシリコンあるいはクロム金属粉末中1450 °Cで加熱処理し、不純物濃度

Fig.9 Schematic illustration for the reaction between Si powder and carbon substrate.

および気孔率が基材表面の炭化物層生成に及ぼす影響について検討した。

クロム金属粉末中1450℃で3h加熱処理した18%の気孔率をもつIG-11系炭素基材表面には、クロムリッチ相である Cr_{23}C_6 相が基材表面に生成した。これに対して、10%の気孔率をもつIG-70系炭素基材の表面には、 Cr_7C_3 相が生成した。基材表面に生成した炭化クロム層の厚さは、加熱処理時間の増加に伴い増加した。炭化クロム層の厚さの増加は、基材中の不純物濃度に依存しなかった。

シリコン金属粉末中で炭素基材を加熱処理した場合、基材表面に形成した炭化ケイ素の生成率は加熱処理時間の増加に伴い増加した。3hの加熱処理においては、気孔率の高いIG-11系炭素基材の方がIG-70系基材より基材表面の炭化ケイ素の生成率が高かった。そして、基材中に含まれている不純物濃度が炭化ケイ素の生成率に及ぼす影響は認められなかった。また、基材の深さ方向に対して炭化ケイ素の濃度傾斜は認められた。

文 献

- 1) 山田恵彦, "カーボンファイバの科学", 内田老鶴圃, (1995) p.11.
- 2) 奥田謙介, "炭素繊維と複合材料", 共立出版, (1988) p.6.
- 3) 河合千尋, 五十嵐 廉, セラミックス論文誌 99 (1991) 390-394.
- 4) T.D. Nixon and J.D. Cawley, *J. Am. Ceram.Soc.* **75** (1992) 703-708.
- 5) T.R. Watkins and D.J. Green, *J. Am. Ceram.Soc.* **76** (1993) 3066-3072.
- 6) 池田 茂, 塩山 洋, 中村 治, 堀 昭二, 江口清久, 松尾 寛二, 藤井祿郎, 炭素 1994 [No.164] 206-212.
- 7) W.J. Lackey, A.W. Smith and D.J. Twait, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **9** (1988) 1223-1232.
- 8) 佐々木眞, 王 雨叢, 平野 徹, 平井敏雄, セラミックス論文誌 97 (1989) 539-543.
- 9) 上村誠一, 早田喜穂, 久手幸徳, 平井敏雄, 佐々木眞, 粉体および粉末冶金 37 (1990) 275-279.
- 10) 佐々木眞, 王 雨叢, 大久保昭, 平井敏雄, 橋田俊之, 高橋秀明, 粉体および粉末冶金 37 (1990) 271-274.
- 11) Y. Wang, M. Sasaki, T. Hirai, *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 5495-5501.
- 12) O. Yamamoto, I. Imai, T. Sasamoto and M. Inagaki, *J. Europ. Ceram. Soc.* **12** (1993) 435-440.
- 13) 山本 修, 笹本 忠, 稲垣道夫, セラミックス論文誌 102 (1994) 165-169.
- 14) T. Sata, T. Sasamoto, H.L. Lee, *Report of RLEM, T.I.T. No.3* (1978) 41-52.