

JAERI-M

5 8 4 0

気体反応による高温ガス炉燃料中炭化ケイ素  
被覆層の除去に関する調査検討

1974年9月

八木 英二・前田 充

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

気体反応による高温ガス炉燃料中炭化ケイ素被覆層の  
除去に関する調査検討

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

八木英二・前田 充

(1974年8月20日受理)

高温ガス炉燃料再処理の前処理工程に適用することを目的として、炭化ケイ素と気体との反応を文献により調査検討した。この結果、ハロゲン化反応、特にフッ素化反応が装置材料の腐食を考慮して最も有望であることが見出された。この反応の前処理工程への適用性をより詳細に評価するためには、炭化ケイ素の反応速度および脱被覆時の核燃料物質の揮発損失についての実験的検討が必要である。

炭化ケイ素と気体との反応に関する1950年から1971年までの文献を分類して収録した。

Literature Survey and Evaluation of the Removal of Silicon Carbide Coating by Reaction with Gases in HTGR Fuels

Eiji YAGI and Mitsuru MAEDA

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai, JAERI

( Received August 20, 1974 )

The reaction of silicon carbide with gases have been studied in the literature, with a view of utilizing the process for the head-end step in reprocessing the HTGR fuels. The most promising (process) for the purpose is found to be halogenation, fluorination in particular, when considering corrosion of the reactor structural materials. To evaluate the practicability, however, experimental studies are necessary on such as the reaction kinetics of silicon carbide and the loss of fuel material due to volatilization during the de-coating. Literature documents on the reactions of silicon carbide with gases, published from 1950 to 1971, are also given under several headings.

## 目 次

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 1 はじめに                  | 1  |
| 2 炭化ケイ素層脱被覆反応系の選択       | 1  |
| 2.1 関連反応系               | 1  |
| 2.2 熱力学的検討              | 2  |
| 3 炭化ケイ素と気体との反応に関する従来の研究 | 3  |
| 3.1 酸化反応                | 3  |
| 3.1.1 酸素                | 3  |
| 3.1.2 原子状酸素             | 6  |
| 3.1.3 水蒸気               | 6  |
| 3.1.4 一酸化炭素および二酸化炭素     | 7  |
| 3.2 ハロゲン化反応             | 7  |
| 3.2.1 フッ素               | 7  |
| 3.2.2 塩素                | 8  |
| 3.2.3 フッ化水素             | 8  |
| 3.3 その他の反応              | 8  |
| 3.3.1 水素                | 8  |
| 3.3.2 チッ素               | 8  |
| 3.3.3 チッ素酸化物            | 9  |
| 3.3.4 硫黄化合物             | 9  |
| 4 脱被覆工程への適用性            | 9  |
| 4.1 ハロゲン化反応             | 9  |
| 4.2 酸化反応                | 10 |
| 5 むすび                   | 11 |

Appendix: 炭化ケイ素と気体との反応に関する文献集

参 考 文 献

## 図 表 リ ス ト

- Table 1 Volatile inorganic silicon compounds.
- 2 Nonvolatile silicon compounds produced by the reaction of SiC with gases.
  - 3 Heat of reaction for SiC-gas system.
  - 4 Possible reaction for oxidation of SiC.
  - 5 Oxidation rate of SiC.

- Fig. 1 Gibbs free energy for the reaction with  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$  and  $NO$ .
- 2 Gibbs free energy for the reaction with  $H_2O$  and  $CO_2$ .
  - 3 Gibbs free energy for the reaction with  $F_2$ ,  $BrF_3$ ,  $HF$ ,  $HCl$ ,  $Cl_2$  and  $ClF_3$ .
  - 4 Gibbs free energy for the reaction with  $S$ ,  $SO_2$ ,  $CS_2$  and  $H_2S$ .
  - 5 Gibbs free energy for the reaction with  $N_2$  and  $H_2$ .
  - 6 Critical pressure for active-passive transition.

## 1 はじめに

高温ガス炉燃料は、直径が数百ミクロンのウランやトリウムの酸化物または炭化物からなる燃料核のまわりに、熱分解炭素(PyC)や炭化ケイ素(SiC)などを多重に被覆した被覆燃料粒子を黒鉛材中に分散させ、これを成型加工したものである。この燃料の再処理またはスクラップの処理において、燃料中の核燃料物質の回収を行なうためには、まず黒鉛材および燃料粒子被覆層を除去するかまたは破壊する必要がある。この脱被覆法として、これまで種々のプロセスが提案されているが、中でも燃焼法は操作が比較的簡単で回収率が高いことから、黒鉛材およびPyC被覆層の除去のために最も有望な方法と考えられている<sup>(1)</sup>。しかしながら、SiC被覆層は、通常の燃焼では何ら影響をうけないので、これを除くためには別の処理法が必要となる。

SiC層の脱被覆法としては、これを機械的に破壊する方法、熔融塩中で溶解する方法および気体との反応により除去する方法の3つが考えられる。機械的では、SiC被覆燃料粒子をロールクラッシャーで粉碎する“グランド”法が開発<sup>(1)</sup>されているが、微粉末の安全取扱いや輸送などの点で問題がある。熔融塩法では、SiC層をNa/K/Liの炭酸塩共融体中で溶解させる方法が提案<sup>(2)</sup>されているが、熔融塩の取扱いが難しく、多量の金属イオンや塩が溶解中に同伴してくるという欠点がある。これに対して第3の方法では、微粉末の取扱いが比較的容易なりえ、黒鉛材やPyC層の除去に燃焼法が用いられるときはこれと同様に操作されるので、脱被覆工程のフローシートおよび操作はより単純となることが期待される。そこで、気体との反応を用いてSiC被覆層を除去することの可能性を文献調査により検討した。

この報告書は、上記調査検討内容について述べたもので、Appendixとして1950年から1971年6月までに発表されたSiCと気体との反応に関する文献リストを分類して付した。

## 2 炭化ケイ素層脱被覆反応系の選択

### 2.1 関連反応系

SiCは発熱体や耐火材料として広範囲な用途を有することからも明らかのように、かなりの高温域まで高い化学的安定性を有する化合物である。気体との反応に限れば、通常条件で反応する系はごく僅かなものしか知られていない<sup>(4)</sup>。

脱被覆に適用する観点から、関心のある反応操作はつぎの2つであろう。

- (1) ガス化・揮発反応
- (2) 粉末化・剝離反応

前者は、被覆材を揮発性化合物にかえて揮発除去するもので、燃料核成分の揮発が無視でき

## 1 はじめに

高温ガス炉燃料は、直径が数百ミクロンのウランやトリウム<sup>(3)</sup>の酸化物または炭化物からなる燃料核のまわりに、熱分解炭素(PyC)や炭化ケイ素(SiC)などを多重に被覆した被覆燃料粒子を黒鉛材中に分散させ、これを成型加工したものである。この燃料の再処理またはスクラップの処理において、燃料中の核燃料物質の回収を行なうためには、まず黒鉛材および燃料粒子被覆層を除去するかまたは破壊する必要がある。この脱被覆法として、これまで種々のプロセスが提案されているが、中でも燃焼法は操作が比較的簡単で回収率が高いことから、黒鉛材およびPyC被覆層の除去のために最も有望な方法と考えられている<sup>(1)</sup>。しかしながら、SiC被覆層は、通常の燃焼では何ら影響をうけないので、これを除くためには別の処理法が必要となる。

SiC層の脱被覆法としては、これを機械的に破壊する方法、熔融塩中で溶解する方法および気体との反応により除去する方法の3つが考えられる。機械的法では、SiC被覆燃料粒子をロールクラッシャーで粉碎する“グラインド”法が開発<sup>(1)</sup>されているが、微粉末の安全取扱いや輸送などの点で問題があろう。熔融塩法では、SiC層をNa/K/Liの炭酸塩共融体中で溶解させる方法が提案<sup>(2)</sup>されているが、熔融塩の取扱いが難しく、多量の金属イオンや塩が溶解中に同伴してくるといふ欠点がある。これに対して第3の方法では、微粉末の取扱いが比較的容易なりえ、黒鉛材やPyC層の除去に燃焼法が用いられるときはこれと同様に操作されるので、脱被覆工程のフローシートおよび操作はより単純となることが期待される。そこで、気体との反応を用いてSiC被覆層を除去することの可能性を文献調査により検討した。

この報告書は、上記調査検討内容について述べたもので、Appendixとして1950年から1971年6月までに発表されたSiCと気体との反応に関する文献リストを分類して付した。

## 2 炭化ケイ素層脱被覆反応系の選択

### 2.1 関連反応系

SiCは発熱体や耐火材料として広範囲な用途を有することからも明らか<sup>(3)</sup>のように、かなりの高温域まで高い化学的安定性を有する化合物である。気体との反応に限れば、通常<sup>(4)</sup>の条件で反応する系はごく僅かなものしか知られていない。

脱被覆に適用する観点から、関心のある反応操作はつぎの2つであろう。

- (1) ガス化・揮発反応
- (2) 粉末化・剝離反応

前者は、被覆材を揮発性化合物にかえて揮発除去するもので、燃料核成分の揮発が無視でき



るときはあとに被覆材反応物が残らないので好ましい方法である。後者は、被覆材を粉末状化合物にかえて燃料表面から剝離除去するもので、あとの工程で被覆材反応物を燃料核から分離する操作が必要となる。

揮発性の無機ケイ素化合物は、Table 1に示すようにその種類は限られていて、silicon halidesおよびsilicon hydrides (silanesおよびこの誘導体であるhalo-silaneを含む)の2群にすぎない。このうち、silanesおよびhalo-silanesは、化学的反応性の点から有機ケイ素化合物に近い群に属するので、これら化合物がSiCの反応生成物として得られる反応系の存在は極めて少ないものと思われる。また、これらの多くは爆発・発火性の化学的に不安定な化合物であるので、工業的プロセスとして用いるには取扱い上不適当なものである。一方、silicon halideは一般に無機のケイ素化合物とハロゲンとの反応により容易に生成することが知られており、加水分解を起し易いなど反応性にも富むが、取扱い上特別の問題はない。

これまでに知られている固体状のケイ素化合物をTable 2に示した。ケイ酸塩、金属ケイ素化合物などの膨大な化合物群が知られているが、これらはいずれもSiCとガスの直接反応生成物としては考え難いので除外した。

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ および $\text{SiS}_2$ は、高融点の化学的に安定な化合物で、高温材料として知られており、いずれもSiCに近い密度を有する緻密な化合物を形成する。金属の酸化反応において知られているPilling-Bedworthの体積則によれば、<sup>60</sup>酸化生成物と元の化合物との体積比が1より小さい場合には緻密な保護膜が形成されるという。硫化物やチッ化物にもこの経験則が適用されるとすれば、これらの化合物の中では $\text{Si}_3\text{N}_4$ のみが保護膜を形成することなく剝離するものと期待される。剝離の過程は結晶構造の違いや化学結合性などとも関連するであろうから、実際には実験的に確認する必要がある。

$\text{SiO}$ 、 $\text{SiS}$ および $\text{SiN}$ は、比較的高い蒸気圧を有するが、化合物としては不安定で多くは分光学的にのみその存在が認められている。<sup>(5)</sup>これらは、一般により高次の酸化状態に移行し易く、例えば $\text{SiO}$ の場合、 $\text{SiO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ の反応が極めて速やかに起るので、高温・高真空下でしか存在しえない。<sup>(4)</sup>

以上の調査より、気体との反応によりSiC被覆層を除去するためには、ハロゲン化、酸化、還元(脱炭)、硫化およびチッ化が関連ある反応系と考えられる。

## 2.2 熱力学的検討

前節に述べたSiCの脱被覆に関連ある反応系について、SiCと主要な気体との反応式を想定し、反応の熱力学的ポテンシャルを算出した。これらをFig.1~5に示す。

酸化反応については、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ などの殆んど酸化性ガスとの反応に対し十分大きなポテンシャルを有している。酸化物のうちSiOの蒸気圧は比較的高いので、これを生成する反応系は脱被覆の点から好ましいが、この生成反応は高温においてのみ大きな $-4G$ 値が得られる傾向にある。 $\text{CO}_2$ および $\text{H}_2\text{O}$ による酸化反応では、Fig.2に示されるように他と比べて $-4G$ 値は小さい。

ハロゲン化反応は、Fig.3に示されるように比較的大きな熱力学的ポテンシャルを有して

ており、中でも  $F_2$ ,  $BrF_3$ ,  $BrF_5$  との反応における  $-4G$  値は特に大きい。一方、水素化ハロゲンや  $Cl_2$  との反応では小さな  $-4G$  値しか期待できず、その値は高温になる程減少する傾向にあるので、例えば  $HCl$  の場合は実用上有意な反応系の存在は殆んど期待できないものと思われる。

硫化反応の反応自由エネルギーは Fig. 4 に示されているが、酸化反応と良く似た傾向を有し高温において多くの気体との反応が期待される。

silicon halide と並んで数少ない気体状化合物である silane を生成する反応では、Fig. 5 に示されるように  $H_2$  のような単純な気体に対しては負の  $-4G$  値しか得られず、この反応は熱力学的には全く期待できない。  $N_2$  との反応では、 $Si_3N_4$  の生成反応のみが期待される。

以上の考察より  $SiO$  の気体による脱被覆法として可能性のある反応系はさらに限定され、 $O_2$ ,  $O$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$  などによる酸化反応、 $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $BrF_3$ ,  $BrF_5$ ,  $ClF_3$ ,  $HF$  などによるハロゲン化反応、 $S$ ,  $H_2S$  などによる硫化反応、 $N_2$  による窒化反応などにしぼられる。これらの反応系のうち代表的なものについて、反応熱を求めた結果を Table 3 に示した。上記の反応の大部分は比較的大きな発熱を伴うが、実用的な反応速度を得るにはいずれも相当の高温を要するものと思われる。しかしながらハロゲン化反応については、反応熱が極めて大きいだけでなく、反応速度も比較的大きいと予想されるので、むしろ焼結など熱除去の観点からの考慮が必要であろう。

### 3 炭化ケイ素と気体との反応に関する従来の研究

前節の考察から、酸化反応、ハロゲン化反応、窒化反応および硫化反応は、 $SiO$  被覆層の除去の点で可能性の有る反応系と考えられる。そこで、これらの反応系について、脱被覆工程に適用する観点からこれまでに得られている知見を文献により調査した。

$SiC$  と気体との反応に関する従来の研究は、耐熱材料としての耐食性に着目したものがその殆んどで、とりわけ  $O_2$  や  $H_2O$  などによる酸化反応に関する研究がその大部分を占めている。また、 $SiC$  はハロゲンと比較的容易に反応してガス状化合物を生成するので、この反応を利用して  $SiC$  の熱化学データを測定する研究が行なわれている。しかしながら、ハロゲン化反応そのものについての報告は極めて少ない。

高温ガス炉燃料の被覆材としての  $SiC$  についても同様に、耐食性の観点より  $O_2$  や  $H_2O$  による酸化に関して研究が行なわれているが、脱被覆の観点からの研究は現在までのところは極めて限られたものである。

以下に、これらの調査結果について述べる。

#### 3.1 酸化反応

##### 3.1.1 酸素

ており、中でも $F_2$ 、 $BrF_3$ 、 $BrF_5$ との反応における $-4G$ 値は特に大きい。一方、水素化ハロゲンや $Cl_2$ との反応では小さな $-4G$ 値しか期待できず、その値は高温になる程減少する傾向にあるので、例えば $HCl$ の場合は実用上有意な反応系の存在は殆んど期待できないものと思われる。

硫化反応の反応自由エネルギーはFig. 4に示されているが、酸化反応と良く似た傾向を有し高温において多くの気体との反応が期待される。

silicon halideと並んで数少ない気体状化合物であるsilaneを生成する反応では、Fig. 5に示されるように $H_2$ のような単純な気体に対しては負の $-4G$ 値しか得られず、この反応は熱力学的には全く期待できない。 $N_2$ との反応では、 $Si_3N_4$ の生成反応のみが期待される。

以上の考察より $SiO$ の気体による脱被覆法として可能性のある反応系はさらに限定され、 $O_2$ 、 $O$ 、 $NO_2$ 、 $NO$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $SO_2$ などによる酸化反応、 $F_2$ 、 $Cl_2$ 、 $BrF_3$ 、 $BrF_5$ 、 $ClF_3$ 、 $HF$ などによるハロゲン化反応、 $S$ 、 $H_2S$ などによる硫化反応、 $N_2$ による窒化反応などにしぼられる。これらの反応系のうち代表的なものについて、反応熱を求めた結果をTable 3に示した。上記の反応の大部分は比較的大きな発熱を伴うが、実用的な反応速度を得るにはいずれも相当の高温を要するものと思われる。しかしながらハロゲン化反応については、反応熱が極めて大きいだけでなく、反応速度も比較的大きいと予想されるので、むしろ焼結など熱除去の観点からの考慮が必要であろう。

### 3 炭化ケイ素と気体との反応に関する従来の研究

前節の考察から、酸化反応、ハロゲン化反応、窒化反応および硫化反応は、 $SiO$ 被覆層の除去の点で可能性の有る反応系と考えられる。そこで、これらの反応系について、脱被覆工程に適用する観点からこれまでに得られている知見を文献により調査した。

$SiO$ と気体との反応に関する従来の研究は、耐熱材料としての耐食性に着目したものがその殆んどで、とりわけ $O_2$ や $H_2O$ などによる酸化反応に関する研究がその大部分を占めている。また、 $SiO$ はハロゲンと比較的容易に反応してガス状化合物を生成するので、この反応を利用して $SiO$ の熱化学データを測定する研究が行なわれている。しかしながら、ハロゲン化反応そのものについての報告は極めて少ない。

高温ガス炉燃料の被覆材としての $SiO$ についても同様に、耐食性の観点より $O_2$ や $H_2O$ による酸化に関して研究が行なわれているが、脱被覆の観点からの研究は現在までのところは極めて限られたものである。

以下に、これらの調査結果について述べる。

#### 3.1 酸化反応

##### 3.1.1 酸素

## (1) 酸化機構

SiCの酸化反応は、700~800℃から始まる<sup>(13)</sup>といわれているが、この温度では酸化は一定値以上に進行しない。腐食上問題となる程度の酸化は、一般に1000℃以上の高温においてのみ起る。

大気圧近くにおけるSiCの酸化は、総括的に次の反応式で示すことができる。



生成したシリカ(SiO<sub>2</sub>)は、一般に緻密で安定な保護膜を形成してSiC表面に沈着すると言われている。反応が進行するためには、反応ガスおよび反応生成ガスはこの保護膜の内部に拡散し移動しなければならない。動力学的な解析から、1000℃以上の高温酸化では反応速度は金属の乾食反応において認められると同様な放物線則に従う<sup>(3)</sup>ことが明らかにされており、SiCの酸化機構を考える上で上記の保護膜の形成が大きな役割りを果たしているものと考えられる。

被膜が形成されても、それが極めて多孔質であったりクラックの発生が多い場合には、反応は時間に対し一定な直線則で示される。<sup>(7)(11)</sup> Erwin<sup>(8)</sup>は、酸化の過程で加熱・冷却をくり返しながら反応を行なわせたときにも直線則が適用されることを示したが、これは熱サイクルの繰返しでクラックの発生成長を促したためであろう。

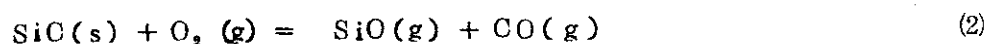
このシリカ被膜は、1200~1300℃以下ではシリカゲルに似た無定形シリカとして認められるが、より高温ではクリストパライト化することが多くの実験者により共通して認められている。<sup>(7)(9)(10)</sup> しかしながら、この結晶化の程度は、粒子径や不純物のほかに酸化の進行程度や場所(表層か内層か)によっても異なる。<sup>(1)</sup> このような被膜の形成により、SiC-SiO<sub>2</sub>界面へのO<sub>2</sub>の供給速度が十分でないこともありうるので、熱力学的には界面においてEq.(1)以外の種々の反応が考えられる。この1例をTable 4に示した。

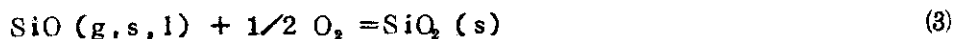
シリカ被膜が形成されるときにの反応律速過程としては、①ガス境膜における気体の拡散過程、②シリカ被膜内での反応種または反応生成種の拡散過程、③SiC-SiO<sub>2</sub>界面における反応過程の3つが考えられるが、SiCの酸化反応の場合に放物線則が適用されることから明らかなように、②が律速となる。律速となる移動種としては、O<sub>2</sub><sup>(13)</sup>、CO<sup>(10)(14)</sup> およびある種のイオン種<sup>(15)</sup>が提案されている。

近年に至り、酸素分圧の極めて低い領域におけるSiCの酸化反応についての研究が行なわれるようになり、この領域では従来と全く異なった機構で反応が進行することが明らかにされた。<sup>(8)(16)</sup> 金属の腐食反応にならって、Gulbransen<sup>(4)</sup>はこれまで知られた放物線則に従う機構を“passive process”と呼び、新らしく知られた反応を“active process”と名付けた。

active processとpassive processとの最も顕著な相違は、後者では反応の進行とともに試料体の重量増が起るのに対し(SiCとSiO<sub>2</sub>との分子量差より1モルの反応あたり50%の増加がある)、前者の機構では逆に重量が減少していく点であり、しかもその減少速度が時間に対し一定な直線則が適用されるので、平均反応速度としてはより大きな値が得られる。

Gulbransenは、以上の結果と反応後の試料表面の観察に基づき、active processにおいてはシリカ被膜の形成がなく、反応ガスの質量分析結果および反応管内残渣の観察から、つぎのように反応が進むと推定した。





(2)はSiC表面で、(3)は流れのなかおよび反応管器壁においてそれぞれ進行する。

一方、Rosner<sup>(17)(18)</sup>も同様な領域で実験を行ない、時間とともに直線的に重量減が起る酸化反応の存在を確認した。Rosnerは気体分子運動論から求められる反応ガスと試料との理論衝突速度と、実際の反応速度との比で定義される反応確率 $\epsilon$ を広範囲な領域で測定し、この $\epsilon$ が分圧に殆んど依存しない領域と依存する領域の2つがあることを認めた。前者は一般に高温低酸素分圧の条件で起り易く、後者は低温高酸素分圧下で起る傾向がある。動力学的な考察から、前者はactive processであり、後者はpassive processに相当すると考察された。Rosnerも、両者の相違はシリカ被膜の有無にあると考えているが、Gulbransenの提案したEq.(2)(3)の機構は認めず、シリカ被膜の解離的揮発反応によるものと推定している。

同様の結果は、最外層がSiCで被覆された粒子燃料を用いたAntillらの実験<sup>(19)</sup>によっても認められている。

このactive processからpassive processへの遷移は、すでに述べたように温度と酸素分圧により定まる。Gulbransenは、この遷移条件を次式のように与えている。<sup>(16)</sup>

$$p_{\text{O}_2}^* = \frac{1}{2} \left( \frac{D_{\text{SiO}}}{D_{\text{O}_2}} \right)^{1/2} p_{\text{SiO}} \quad (4)$$

ここで、 $p_{\text{O}_2}^*$ は限界の $\text{O}_2$ 分圧、 $D_x$ はガス境膜における拡散係数、 $p_{\text{SiO}}$ は $T^\circ\text{K}$ における次式の平衡SiO分圧である。



Eq.(4)は、GulbransenやAntillらによって実験結果とよく一致することが確認されている。この式による計算結果をFig.6に示す。

## (2) 酸化速度

SiCの酸化反応における活性化エネルギーは、 $45^{(15)}$  または  $150^{(14)}$  Kcal/molと極めて大きい。

酸素分圧に関する検討は詳細に行なわれていないが、Jorgensen<sup>(15)</sup>は、反応速度は $\log p_{\text{O}_2}$ に比例することを示した。一方、Pultz<sup>(14)</sup>は、酸素分圧が200~700mmHgの範囲において分圧の影響はないと報告している。

SiCは、結晶構造上 $\alpha$ 型と $\beta$ 型の2種に大別できる。 $\alpha$ 型は六方晶系または斜方晶系に、 $\beta$ 型は立方晶系に属する。鈴木<sup>(12)</sup>は、50%の水蒸気を含む酸素中の酸化速度を調べ、 $\beta$ 型は $\alpha$ 型と比べて安定であり、酸化速度は後者と比べて1/2~1/3と報告している。

SiC中には、不純物として遊離のSiやCのほか、Fe, Mg, Al, Caなどが酸化物の形で存在する。鈴木<sup>(6)</sup>は、MgOおよび $\text{Al}_2\text{O}_3$ の混合はシリカ層の体積増加や粗粒化を促進させ、酸化速度をかなり加速させるが、Siや $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在は従来Lea<sup>(13)</sup>らにより指摘されているほど大きな影響はないと報告している。Ervin<sup>(8)</sup>は、2,3の熔融ガラスに接したSiCを酸化させ、ガラスの共有は酸化速度を加速させること、例えば $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスでは100倍にも増加することを述べている。この理由として、Ervinは酸化により生成したシリカがガラス中に溶解し、酸化被膜が形成されないためと推定している。

このような酸化速度は、一般に次の放物線則で表わされることが知られている。

$$X^2 = 2kt \quad (5)$$

または、
$$\frac{dx}{dt} = \frac{kt}{x} \quad (6)$$

ここで、 $k$ 、 $x$ 、 $t$ は、それぞれ放物線則における速度定数、シリカ被膜厚さおよび反応時間を示す。試料が球形の場合は、反応率 $R$ を用いてEq. (5)は次式で表わされる。

$$\{1 - (1 - R)^{1/3}\}^2 = k' t \quad (7)$$

ただし、 $k' = (2/r_0^2)k$ 、 $r_0$ は反応前の粒径を示す。

酸化速度の大きさを比較するために、既往の文献値について放物線則を仮定し、同一基準で酸化速度を整理し直した。この結果をTable 5に示す。実際には、Eq. (5)または(7)が適用できる例は極めて限られており、試料、反応条件、反応時間などにより偏倚し、そのうえデータの読みとりや内外挿に伴う誤差を含むので、有効数字はせいぜい1~2桁と思われる。この表から、いづれにしてもpassive processにおける酸化速度は極めて小さく、工業プロセスとしてSiC層の脱被膜に酸化を用いることは不相当と結論することができる。実際に、Dragon炉燃料について1500℃での燃焼時における被膜層の破損が調べられたが、SiC被膜層は極めて健全であったと報告されている。<sup>(20)</sup>

### 3.1.2 原子状酸素

SiCと原子状酸素との反応について、Rosner<sup>(17)</sup>は高温低酸素分圧(1500~2100℃,  $10^{-4} \sim 10^{-6}$  mmHg)の領域で実験を行ない、OとO<sub>2</sub>との反応性について比較している。

この結果によれば、Oとの反応の場合もactive/passiveの両プロセスの存在が認められた。passive processにおける反応確率 $\epsilon$ は、O<sub>2</sub>の場合と比べて小さく1/7以下である(O/O<sub>2</sub>の衝突確率は分子量比の平方根に比例するから実際の反応速度もこの程度の差と考えてよい)。active processでは、逆にOの場合に大きな $\epsilon$ が得られるがその差はそれ程大きくはない。

active processからpassive processへの遷移の限界分圧は、O<sub>2</sub>と比べて著るしく小さいと予想される。Rosnerは、この理由をOの場合のシリカ層の生成速度がその揮発速度に比べて著るしく大きいためとしている。

### 3.1.3 水蒸気

水蒸気との共存により、SiCの酸化速度は著るしく促進される。<sup>(12)(13)(21)(22)</sup> 鈴木<sup>(12)</sup>は、1000℃以上において酸化は著るしくなり、高温になる程その加速効果は大きく、また水蒸気分圧の増加とともに酸化速度も増加することを報告している。速度式は、放物線則からの偏倚が著るしく、高温ではむしろ直線則に近い傾向が認められている。

一方、水蒸気自体によってもSiCの酸化は起る。<sup>(9)(23)</sup> Jorgensen<sup>(23)</sup>は、O<sub>2</sub>と比べてやや高い酸化速度が水蒸気により得られることを認めている。酸化速度は水蒸気分圧に対してO<sub>2</sub>の場合と同様に $\log p_{H_2O}$ に比例し、活性化エネルギーはO<sub>2</sub>と比べてより小さい。酸化速度の大きさの比較は、Table 5に示されている。

水蒸気による加速効果は、①H<sub>2</sub>O自体による直接反応の効果、②H<sub>2</sub>Oによるシリカ被膜の揮発または分解の効果、③被膜における移動種の拡散促進効果、のいづれかによると推定されて

いるが<sup>(2)(13)</sup>、まだ明確な結論は得られていない。

### 3.1.4 一酸化炭素および二酸化炭素

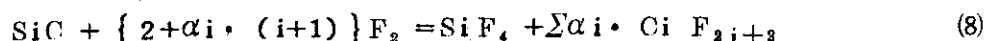
SiCは、COおよびCO<sub>2</sub>によっても酸化されることが知られているが、その酸化速度は一般にO<sub>2</sub>と比べて小さい。<sup>(24)(25)(26)</sup> Antillら<sup>(24)</sup>は、UO<sub>2</sub>粒子上に被覆したSiC試料について、1000℃付近におけるCOおよびCO<sub>2</sub>との反応について実験を行ない、いずれの場合もシリカ被膜の生成が認められ、速度は放物線則で整理でき、その大きさはO<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub> > COの順序であると報告している。また、Rosnerの行なったと同様の高温低CO<sub>2</sub>分圧下でも実験し、CO<sub>2</sub>の場合も active process が存在することを認めている。<sup>(19)</sup>

## 3.2 ハロゲン化反応

ハロゲンは、比較的低温でSiCと反応する唯一のガスであり、かつ反応生成物はガス状であることが期待されるので、脱被覆の観点から好ましい反応系の一つと考えられる。元素状ハロゲンのほか、水素化ハロゲン、インターハロゲンなど種々のハロゲン化剤があるが、これらとSiCとの反応について述べた報告は極めて少ない。

### 3.2.1 フッ素

SiCとF<sub>2</sub>との反応は、次式のように示される。



生成物のなかで炭素化合物は、CF<sub>4</sub> (>50Vol%)のほか種々の高分子フッ化物の生成が報告されている。<sup>(27)(28)(29)</sup> CF<sub>4</sub>が生成する場合は、 $-\Delta H^{298} = 58.6 \text{ Kcal/mol}$ であり極めて大きな発熱を伴う。

SiCとF<sub>2</sub>との反応は、比較的低温において開始するものと期待されるが、速度的な検討を行なった報告は全く見あたらない。定性的には、つぎのことが知られている。

- SiC単独では室温で反応は起らないが、片状Siを混ぜることにより加熱なしに反応が開始する。<sup>(30)</sup>
  - SiCの5~10gに対し0.1gのSi元素を混ぜ、F<sub>2</sub>ガスを室温で流して反応を開始させる。Siはフューズの役割りを果たし、反応は約90分で終了する。<sup>(27)</sup>
  - 同様に数gのSiCとCoF<sub>2</sub>とを手早く混ぜ、440℃に加熱して反応を起させたとき、反応は約9時間を要した。<sup>(27)</sup>
  - Greenbergら<sup>(31)~(33)</sup>は、各種炭化物のフッ素化に関する熱量測定をボンベ反応により行なっている。0.5gのSiCをシリンダーに入れ、MoまたはSフューズの燃焼により反応を開始させる。この場合反応は瞬時に進むが、フューズを用いないときはF<sub>2</sub>圧力が10気圧においても反応は進行しない。
  - Cathers<sup>(34)</sup>は、SiCは500℃において容易に反応してSiF<sub>4</sub>を生成すると述べている。
- SiCとF<sub>2</sub>との反応を脱被覆に応用する提案はなされているが<sup>(1)</sup>、実験的検討は全く行なわれていない。Kali-Chemieの研究者ら<sup>(35)</sup>は、U-Th系高温ガス炉燃料の再処理法として燃焼後HFおよびF<sub>2</sub>により順次フッ素化し、ウランをUF<sub>6</sub>として回収するプロセスを適用する場合、F<sub>2</sub>を用いるときは、①反応熱が大きいので粒子の焼結の心配があり、この結果フッ素化工程でのUの回収率が低下する、②UF<sub>6</sub>中にSiF<sub>4</sub>が混入するので、この分離

操作が必要となる，ことを指摘している。

### 3.2.2 塩素

SiCとCl<sub>2</sub>との反応は、つぎのように考えられる。



この反応の生成物については、つぎのことが知られている。

—900℃ではSiCl<sub>4</sub>およびCが主生成物として認められ、1000℃以上ではSiCl<sub>4</sub>とともにCCl<sub>4</sub>が生成する。<sup>(38)</sup>

—SiC単結晶を1300℃でCl<sub>2</sub>と反応させたとき、反応残査は初期の試料の形状を呈していたが、X線分析の結果その殆んどはCであった。<sup>(39)</sup>

反応速度や反応開始条件についても同様に不明な点が多いが、つぎのことが報告されている。

—Meerson<sup>(40)</sup>は、SiCは600℃以上でないときCl<sub>2</sub>との反応は起らないことを述べている。

—Moisson<sup>(68)</sup>によれば、600℃では1.5時間で表面が僅かに反応する程度で、1200℃では完全に反応する。

—流動層によりFe-SiまたはFe-SiC粉末をCl<sub>2</sub>と400~800℃で反応させてSiCl<sub>4</sub>を製造する。<sup>(41)</sup>

### 3.2.3 フッ化水素

SiCとHFとの反応については、フッ素化法による高温ガス炉燃料の再処理の観点からKali-Chemieの研究者らにより研究された。Kreutz<sup>(37)</sup>らは、SiCは燃料のフッ化水素化条件(HF/N<sub>2</sub>混合ガス、約450℃)ではHFと反応しないが、HF/O<sub>2</sub>混合ガスの使用によりSiCとの反応が可能になったと報告している。O<sub>2</sub>の混合効果は、熱力学にはH<sub>2</sub>やCが酸化物を形成して大きな-ΔG値を与えることから説明できる。しかしながら、HFとの反応により燃料粒子被覆層を完全に除くためには700℃の温度が必要と述べている。

## 3.3 その他の反応

### 3.3.1 水素

SiCは、H<sub>2</sub>に対しても安定で、かなり高い温度条件を選ばない限り反応は起らない。<sup>(43)</sup>

トランジスター用SiCの製造に関連して、H<sub>2</sub>ガスによるエッチング処理法が提案されている。これは従来Cl<sub>2</sub>(約900℃)を用いて行なわれてきた方法と対比されるもので、エッチング速度としてつぎの値が報告されている。<sup>(44)</sup>

$$1600^\circ\text{C}: 0.3\mu/\text{min} (\approx 1 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{sec})$$

$$1700^\circ\text{C}: 2\mu/\text{min} (\approx 7 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{sec})$$

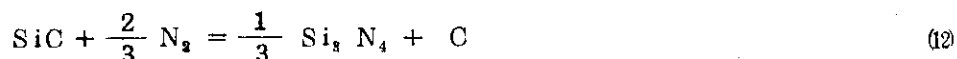
このような値は、同一温度における酸化速度と比べてほぼ同程度の大きさである。

### 3.3.2 チッ素

SiCはN<sub>2</sub>雰囲気中では極めて安定で、加熱によっても全く反応は起らないといわれている。<sup>(45)</sup>しかしながら、1400℃以上ではつぎのような反応の生成が知られている。<sup>(45)(46)</sup>



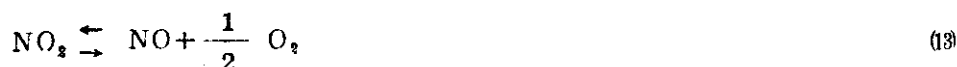




$\text{Si}_3\text{N}_4$  は、Pilling-Bedworth の体積則によれば、保護膜を形成しない化合物に属するが、Rosner<sup>(17)(18)</sup> は被膜の形成が行なわれると述べている。原子状Nとの反応においては、 $\text{SiN(g)}$ <sup>(17)</sup> の生成反応が起り、反応速度は著るしく増加することが報告されている。

### 3.3.3 チッ素酸化物

$\text{NO}$  および  $\text{NO}_2$  は、熱分解により  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}$  および  $\text{N}_2$  を放出することが知られている。



$\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  と  $\text{SiC}$  との反応について、実験的検討はなされていないが、Lopez-Mencher<sup>(2)</sup> は、 $\text{SiC}$  層の脱被覆に適用できる可能性を提案し、300°C 近くで反応することを期待している。しかしながら、3.1.2 および 3.3.2 に述べたことから  $\text{SiO}_2$  あるいは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  被覆の形成が予想され、大きな反応速度を得ることは期待できないものと考えられる。

### 3.3.4 硫黄化合物

Lea<sup>(13)</sup> は、 $\text{SiC}$  粒子と種々の気体との 1000°C における反応性について実験した。これによれば、 $\text{SiC}$  と  $\text{SO}_2$  との反応性は、 $\text{CO}_2$  と  $\text{CO}$  との間にある。

また、 $\text{SiC}$  と  $\text{S}$  蒸気との反応は、1000°C においても起らない<sup>(5)</sup> ことが報告されている。

## 4 脱被覆工程への適用の可能性

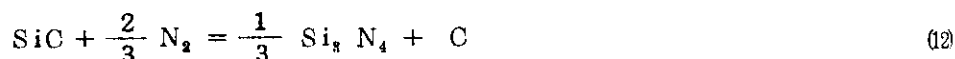
$\text{SiC}$  と気体との反応をこの被覆層の脱被覆工程に適用するためには、つぎの条件を満たす必要がある。

- (1) 工業的に可能な操作条件下で実用上有意な反応速度が得られること
- (2) 反応生成物は核燃料物質（回収物質）から容易に分離しうる化学形であること
- (3) 他の燃料構成物質との反応による影響がないこと

これまでの調査から、適用の可能性のある反応系は、①ハロゲン化反応、②酸化反応、の2つに限定することができる。

### 4.1 ハロゲン化反応

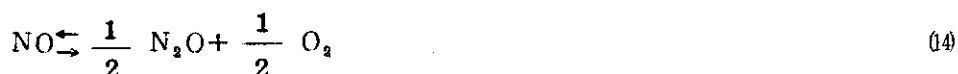
前述のように  $\text{SiC}$  は  $\text{HF}$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{F}_2$  と反応することが知られているほか、 $\text{BrF}_3$ 、 $\text{BrF}_5$ 、 $\text{ClF}_3$  などのフッ素化剤との反応も熱力学的には可能であるが、実験的検討は行なわれていない。これらの反応では、比較的低い温度で大きな反応速度が期待され、反応生成物はいずれも



$\text{Si}_3\text{N}_4$  は, Pilling-Bedworth の体積則によれば, 保護膜を形成しない化合物に属するが, Rosner<sup>(17)(18)</sup> は被膜の形成が行なわれると述べている。原子状Nとの反応においては,  $\text{SiN(g)}$ <sup>(17)</sup> の生成反応が起り, 反応速度は著るしく増加することが報告されている。

### 3.3.3 チッ素酸化物

$\text{NO}$  および  $\text{NO}_2$  は, 熱分解により  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}$  および  $\text{N}_2$  を放出することが知られている。



$\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  と  $\text{SiC}$  との反応について, 実験的検討はなされていないが, Lopez-Mencher<sup>(2)</sup> は,  $\text{SiC}$  層の脱被覆に適用できる可能性を提案し, 300°C 近くで反応することを期待している。しかしながら, 3.1.2 および 3.3.2 に述べたことから  $\text{SiO}_2$  あるいは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  被覆の形成が予想され, 大きな反応速度を得ることは期待できないものと考えられる。

### 3.3.4 硫黄化合物

Lea<sup>(13)</sup> は,  $\text{SiC}$  粒子と種々の気体との 1000°C における反応性について実験した。これによれば,  $\text{SiC}$  と  $\text{SO}_2$  との反応性は,  $\text{CO}_2$  と  $\text{CO}$  との間にある。

また,  $\text{SiC}$  と  $\text{S}$  蒸気との反応は, 1000°C においても起らない<sup>(5)</sup> ことが報告されている。

## 4 脱被覆工程への適用の可能性

$\text{SiC}$  と気体との反応をこの被覆層の脱被覆工程に適用するためには, つぎの条件を満たす必要がある。

- (1) 工業的に可能な操作条件下で実用上有意な反応速度が得られること
- (2) 反応生成物は核燃料物質(回収物質)から容易に分離しうる化学形であること
- (3) 他の燃料構成物質との反応による影響がないこと

これまでの調査から, 適用の可能性のある反応系は, ①ハロゲン化反応, ②酸化反応, の2つに限定することができる。

### 4.1 ハロゲン化反応

前述のように  $\text{SiC}$  は  $\text{HF}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$  と反応することが知られているほか,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{ClF}_3$  などのフッ素化剤との反応も熱力学的には可能であるが, 実験的検討は行なわれていない。これらの反応では, 比較的低い温度で大きな反応速度が期待され, 反応生成物はいずれも

沸点が高く揮発性で、シリコンハライドが加水分解を起し易いほかは物理的・化学的に安定な化合物である。一方、これらハロゲン化剤はいずれも取扱いが難しい上に、装置材料に対する腐食が大きく、SiCのほか燃料核および黒鉛とも反応する。

HFおよびCl<sub>2</sub>では、工業的に有意なSiCとの反応速度を得るためには700℃以上の温度が必要と予想される。このような温度条件では、適当な工業装置用耐食材料が見あたらず、この反応系の適用においては装置材料の腐食が致命的な問題となろう。一方、F<sub>2</sub>との反応では不明な部分は多いが、比較的低い温度で反応が進行することが期待される。この場合、500～600℃以下ではNi材料の使用が可能となるので、装置材料の上で大きな問題はないものと思われる。

しかしながら、F<sub>2</sub>は燃料核と比較的に容易に反応し、ガス状のUF<sub>6</sub>または固体状のフッ化物となる。UF<sub>6</sub>は、オフガス中に同伴し工程上の損失となり得る。また、固体状フッ化物には難溶性のものが含まれ、リーチングにより燃料を回収する場合には工程損失の原因となる恐れがある。TRISO型被覆粒子燃料の場合には、通常SiC層内部に1～2層のPyC層が存在するので、F<sub>2</sub>と燃料核との反応は内部層が破壊されたときに問題となる。故に、この反応のSiC層脱被覆工程への適用にあたっては、PyC層とF<sub>2</sub>との反応およびフッ素化に至るまでの工程における内部PyC層の破損率についても知る必要がある。

CとF<sub>2</sub>との反応はある程度明らかにされているが、Cの種類によってその反応性はかなり異なることが知られている。渡辺ら<sup>(47)</sup>によれば、PyCにやや近い物理的・化学的性質を有すると思われる黒鉛繊維（アクリル繊維を1500℃で分解したもの）について、F<sub>2</sub>との反応は約200℃で始まり、300℃・1/3atm F<sub>2</sub>の条件では20%重量増/hrの変化が認められたという。黒鉛については、渡辺らの詳細な研究<sup>(48)(49)</sup>があるが、その反応性はさらに大きいものと思われる。

照射済み燃料のフッ素化脱被覆においては、SiC層内部に封じ込まれていた核分裂生成物の挙動も問題となろう。一部の核分裂生成物は揮発性のフッ化物となり、オフガス系へ同伴することも予想される。

BrF<sub>3</sub>、BrF<sub>5</sub>、ClF<sub>3</sub>を用いる場合も、同様の問題が考えられる。

#### 4.2 酸化反応

大きな酸化速度を与えるSiCの酸化剤は、O<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oである。しかしながら、これらの反応は1500℃以上の高温においても反応速度がおそいのみならず、反応生成物であるSiO<sub>2</sub>が粒子表面を被覆し剝離しないという問題がある。反応速度がおそいこともこのシリカ被膜の生成に起因するので、酸化反応をSiCの脱被覆工程に適用するためには、このシリカ層を順次破壊するかもしくはシリカ層が生成しない反応系を発見することであろう。

GulbransenやRosnerによって見出された低O<sub>2</sub>分圧下での反応やErvinによって明らかにされた知見は、より大きな酸化速度が得られる条件を発見する手掛りを与えるものと思われる。Gulbransenの提案している機構に従うとすれば、酸化の進行をSiO<sub>2</sub>の生成範囲にとどめ、SiO<sub>2</sub>の生成を抑制する方向が反応速度および脱被覆の両面から望ましい。

生成したシリカ層を破壊する方法としては、SiO<sub>2</sub>との反応性に富んだ第2のガスを導入す

ことが考えられる。しかしながら、 $\text{SiO}_2$  は  $\text{SiC}$  と同様に安定な化合物であるので、ハロゲン化剤以外にはこのようなガスは存在しないであろう。

## 5 む す び

高温ガス炉燃料の再処理において、 $\text{SiC}$  層の脱被覆工程に適用することを目的として、 $\text{SiC}$  と気体との反応について文献調査を行なった。 $\text{SiC}$  層の脱被覆に関連ある反応系として、酸化ハロゲン化、チッ化および硫化反応が考えられたが、反応速度の点からハロゲン化が唯一の実用性のある反応系であり、なかでも  $\text{F}_2$ 、 $\text{BrF}_3$  などフッ素化剤との反応は装置材料の耐食性の点から最も有望と思われた。

しかしながら、これらの反応系については、反応速度に関する実験報告もなく、この反応の脱被覆工程への適用性に関する見通しを得るためには、少なくとも  $\text{SiC}$  とフッ素化剤との反応開始温度および反応速度に関するデータの入手が必要である。さらに、 $\text{SiC}$  層フッ素化時における核燃料物質の揮発損失、核分裂生成物の揮発とそのオフガス処理、反応残渣の溶解性などプロセス化学的を検討が必要とされる。

フッ素化反応のほか、酸化反応も  $\text{SiC}$  層の脱被覆法として考え得る反応系である。通常の反応の工業的利用は困難と思われる。しかしながら、シリカ層の生成を抑制することにより酸化速度を増大させ得る可能性が残されているので、さらに実験的に検討される価値がある。

ことが考えられる。しかしながら、 $\text{SiO}_2$  は  $\text{SiC}$  と同様に安定な化合物であるので、ハロゲン化剤以外にはこのようなガスは存在しないであろう。

## 5 む す び

高温ガス炉燃料の再処理において、 $\text{SiC}$  層の脱被覆工程に適用することを目的として、 $\text{SiC}$  と気体との反応について文献調査を行なった。 $\text{SiC}$  層の脱被覆に関連ある反応系として、酸化ハロゲン化、チッ化および硫化反応が考えられたが、反応速度の点からハロゲン化が唯一の実用性のある反応系であり、なかでも  $\text{F}_2$ 、 $\text{BrF}_3$  などフッ素化剤との反応は装置材料の耐食性の点から最も有望と思われた。

しかしながら、これらの反応系については、反応速度に関する実験報告もなく、この反応の脱被覆工程への適用性に関する見通しを得るためには、少なくとも  $\text{SiC}$  とフッ素化剤との反応開始温度および反応速度に関するデータの入手が必要である。さらに、 $\text{SiC}$  層フッ素化時における核燃料物質の揮発損失、核分裂生成物の揮発とそのオフガス処理、反応残渣の溶解性などプロセス化学的を検討が必要とされる。

フッ素化反応のほか、酸化反応も  $\text{SiC}$  層の脱被覆法として考え得る反応系である。通常の反応の工業的利用は困難と思われる。しかしながら、シリカ層の生成を抑制することにより酸化速度を増大させ得る可能性が残されているので、さらに実験的に検討される価値がある。

## Appendix : 炭化ケイ素と気体との反応に関する文献集

SiCと気体との反応に関して、これまで発表されている文献を分類して参考文献として巻末に示した。

調査は、主として1950年1月より1971年6月に至る Nuclear Science Abstracts (N.S.A.) および Chemical Abstracts (C.A.) に基づいており、一部は調査の対象となった文献において引用されているものも含んでいる。

これら文献のうち、文献(3)に示す Chadwick の調査は、1962年8月以前の N.S.A. および 1961年6月以前の C.A. を対象としており、これ以前の文献は殆んどこれに網羅されている。酸化反応に関する1950年以前の文献は、ここには集録しなかったが、文献(3)の Lea のレビューはそれらの主要内容を紹介していると思われる。

文献の分類は、① SiC 全般に関する成書および総説、② SiC の酸化反応、③ ハロゲン化反応、④ チッ化・脱炭反応、⑤ 気体による SiC 脱被覆法とした。

## 1 SiC 全般に関する成書および総説

- (1) "Gmelin Handbuche der Anorganischen Chemie, 8 Auflage : Silicium." Verlag themie, GMBH, (1959).
- (2) "Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. VII, The Elements and Compounds of Group IVA." H.P. Klug and R.C. Brasted, D. Van Nostrand Co. LTD. (1959).
- (3) "Bibliographies on the Production and Properties of Silicon Carbide." U.R.M. Chadwick Co. (United Kingdom Atomic Energy Authority, Reactor Group, Risley, Lancs, England), Trg-inf.-ser. 295 (R).
- (4) "Karborundovye Ogneupory, Svoistva karbida kremniya, tekhnologiya, Svoistva i primeneniye, karborundovyky ogneuporov (Carborundum Refractory Materials, Properties of Silicon Carbide, Technology, Properties and Uses of Carborundum Refractory Materials.)" Kainarskii, I.S. and Degtyareva, E.V., Khar'kov: Gos. Nauchn.-Tekhn. Izd. Lit po chem. i Tsvetn. Mek., [Ukr. Otd.] (1963) 252P.
- (5) "Proceeding of the Conference on Silicon Carbide." Pergamon Press (1960).
- (6) "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology." Herman F.M. ed.,

- John Wiley & Sons, Inc., New York (1972).
- (7) "Tugoplavkie Karbidy (Refractory Carbide)." Samsonov, G.V. ed., Nauka Dumka, Kiev (1970) 276P.
  - (8) "Silicon Carbide." Primak, W., New York, Pergamon Press (1960).
  - (9) "Reactor Handbook", Vol.1, Materials, Ch.20, Carbide and Cermets, U.S. Atomic Energy Commission, edited by C.R. Tipton, Interscience (1960) 1207P.
  - (10) "Silicon Carbide." Dietzel, A. and others., Wirtschaft and Verkehrministerium Nordrhein-Westfalen, Forschungsbericht, No. 685 (1959).
  - (11) "Review of Silicon Carbide." C.G. Harman and W.G. Mixer, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, BMI-748 (June, 1952) 46P.
  - (12) "Silicon Carbide - A Review." A.R.G. Brown, Royal Air Craft Establishment, RAE-TN-MET-PHYS-325.
  - (13) "Silicon Carbide - A High Temperature Semi-Conductor." J.T. O'conner and J. Smits, ed., Pergamon Press, Oxford (1960).

## 2 SiC の酸化反応

### 2-1 酸素による酸化

- (14) "High Temperature Kinetics of the Oxidation and Nitridation of Pyrolytic Silicon Carbide in Dissociated Gas". Daniel E. Rosner et al., J. Phys. Chem. 74, 1829 (1970).
- (15) "Oxidation of Silicon and Silicon Carbide at 1000~1300°C". J.E. Antill and J.B. Warburton, AGARD-NATO Propulsion and Energetics Panel Meeting Proceedings, AGARD Conference Proceedings No.52 (Feb. 1970), paper No. 10.
- (16) "Temperature and Oxygen Pressure Dependence of Silicon Carbide Oxidation". W.W. Pultz, J. Phys. Chem., 71, 4556 (1967).
- (17) "The Oxidation of Silicon Carbide at 1150°C and 1400°C and at  $9 \times 10^{-3}$  to  $5 \times 10^{-1}$  Torr Oxygen Pressure". E.A. Gulbransen, Kenneth F. Andrew, and Fred A. Bassart, J. Electrochem. Soc., 113, 1311 (1966).
- (18) "Behavior of Nonporous Silicon Carbide in Various Gases at High Temperature". I.A. Yavorskii et al., Porosh. Mete., 8(1), 77 (1968).

- (19) "Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Heaters". Gropyanov et al., *Ogneupory*, 35, 52 (1970).
- (20) "Thermodynamic Analysis of Dissociative Evaporation of Silicone Carbide." B.F. Yudin et al., *Ogneupory*, 32, 44 (1967).
- (21) "Effect of Oxygen Partial Pressure on the Oxidation of Silicon Carbide". P.J. Jorgensen et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 209 (1960).
- (22) "Kinetics of Oxidation of Silicon Carbide [Thesis]". P.J. Jorgensen, Ann. Arbor, Michigan University Microfilms (1960).
- (23) "Study of the Oxidation of Materials in an Arc Image Furnace". R.G. Wilson et al., NASA-TN-D-644 (Jan, 1961), 26P.
- (24) "Investigation of the Oxidation of Silicon Carbide". T.H. Elmer et al., NEPA-1768 (Mar., 1951), 17P.
- (25) "Oxidation of Silicon Carbide". Wiebice, G., *Ber. D.K.G.* 37, 219 (1960).
- (26) "炭化珪素の酸化に及ぼす混入不純物の影響(炭化珪素粉末, 酸化に関する研究(第三報))". 鈴木弘茂, 窯業協会誌, 67, 189 (1959).
- (27) "Oxidation of Silicon Carbide". P.J. Jorgensen et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 613 (1959).
- (28) "Oxidation of Silicon Carbide in the Temperature Range 1200 to 1500°C". Adamsky, R.F., *J. Phys. Chem.* 63, 305 (1959).
- (29) "炭化珪素粉末の酸化に関する研究". 鈴木弘茂, 窯業協会誌, 65, 88 (1957).
- (30) "Oxidation Behavior of Silicon Carbide". G. Erwin, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, 347 (1958).
- (31) "Behaviour of Industrial Silicon Carbide in an Oxygen Atmosphere up to a Temperature of 1300°C". Geza, K.J. and Kulscar-Novakova, M., *Acad. Rep. Populare Romie, Filiala Clui, Studii Cercetari Stint. Ser. 1, Stiinte mat. Fiz. Chem. Technice*, 6, 179 (1955).
- (32) "Interaction of Oxygen with Silicon Carbide Surface". J.A. Dillon, Jr., *Silicon Carbide Proc. Conf., Boston* (1959) P.235~40.
- (33) "Kinetics of the Oxidation of Silicon Carbide". P.J. Jorgensen et al., *Silicon Carbide Proc. Conf., Boston* (1959) P.241~50.
- (34) "Oxidation of Silicon Carbide Refractory Materials". A.C. Lea, *J. Soc. Glass Technol.*, 33, 27 (1949).
- (35) "Silicon Carbide Refractories, Examined in Various Combustion Gases, Especially in Those from Methane-Heated Industrial Furnace". Ficai, C. and Fabrizi, F., *Ceramica (Milan)*, 9, 47 (1954).
- (36) "炭化珪素の酸化速度について(炭化珪素抵抗体に関する研究(第二報))". 中戸川 武, 工業化学雑誌, 57, 348 (1954).



- (37) "Kinetics and Aerodynamic Aspects of Oxidation of Refractory Materials by Dissociated Gases". Rosner D.E., US Clearing House Fed. Sci. Tech. Inf. (1969), No.702134, 23P.

## 2-2 水蒸気による酸化

- (38) "The Corrosion Behavior of Coated Fuel Particle". Pollitt N. et al., DP-395 (June, 1968), P74.
- (39) "Oxidation of Pyrolytic Carbon-Coated Fuel Particle by Low-Concentration Water Vapor". Baker J.E. et al., ORNL-TM-2199 (Apr., 1968) P55.
- (40) "Effect of Water Vapor on Oxidation of Silicon Carbide" P.J. Jorgensen et al., J. Am. Ceram. Soc., 44, 258 (1961).
- (41) "各種炭化珪素粉末の酸化に対する水蒸気的作用と色彩あるいは多形の影響". 鈴木弘茂, 窯業協会誌, 67, 157 (1959).
- (42) "Active to Passive Transition in the Oxidation of SiC" J.E. Antill and J.B. Warburton, Corrosion Science, 11, 337 (1971).

## 2-3 CO<sub>2</sub> による酸化

- (43) "炭化珪素の酸化について". 養輪 晋ら, 名古屋工業技術試験所報告, 9, 376 (1960).

# 3 ハロゲン化反応

## 3-1 フッ素・フッ化水素との反応

- (44) "The Fluorination of Carbides". Walter C. Schumb and James R. Aronson, J. Am. Chem. Soc. 81, 806 (1959).
- (45) "Inorganic Synthesis Vol. III". H. Priest, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (1950) P.178.
- (46) "Fluorination of Carbides. Final Report". J.P. Aronson, NP-6463 (1965) 28P.
- (47) "Stability of Refractories in Hydrogen-Fluorine Flames". Ebner, M., J. Am. Ceram. Soc., 44, 402 (1961).
- (48) "Effect of Temperature Treatment on Abrasives and Abrasive Products". Ross, C., Purdy, J. Am. Chem. Soc. 17, 39 (1934).
- (49) "Die Zusammensetzung und Bildungs Wärme des aus Norit und aus SiC gebildeten Kohlenstofffluoridgemische." von O. Ruff and Otto

- Bretschneider, Z. anorg. Ch., 217, 19 (1934).
- (50) "Die Bildungswarme von  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CF}_4$  und  $\text{SiC}$ ". von H.V.Wartenberg und R.Schutte, Z. anorg. Ch., 211, 222 (1933).
- (51) O.R.N.L. unpublished data. G.I.Cathers, (cited from the bibliography (70)).
- (52) "Combustion of Silicon Carbide in Fluorine". E.Greenberg, ANL-7055 (Jan ~ Jun 1965) P171.
- (53) "Combustion of Silicone Carbide and Graphite in Fluorine". E.Greenberg, C.A.Natke, R.Terry, ANL-6925 (Jul.~ Dec. 1964) P.177.
- (54) "Combustion of Silicone Carbide and Graphite in Fluorine." E.Greenberg, C.A.Natke, ANL-6900 (Jan.~ Jun. 1964) P.223.
- (55) "Combustion of Silicon Carbide in Fluorine". E.Greenberg, C.Natke, ANL-6800 (Jul. ~ Dec. 1963) P.313.
- (56) "Exploratory Combustions of Silicon Carbide in Fluorine" E.Greenberg, ANL-6687 (Jan.~ Mar. 1963) P.161.

### 3-2 塩素との反応

- (57) "Xray Study of Amorphous Carbon from Silicon Carbide". F.Euler et al., Silicon Carbide Proc. Conf., Boston (1959), P.150~161.
- (58) "The Chlorination Processes of the Carbides of Titanium and Niobium, of Complex Titanium-Niobium Carbide and of Some Other Compounds." G.A.Meerson et al., Titan i ego Splavy, Akad. Nauk, SSSR, Inst. Met. 5, 167~180 (1961).
- (59) Silicon Tetrachloride (Patent). "Montecatini" Societa generale per l'industria mineraria e chimica (Giancarlo Perugini, inventor). (Pt) Ital. 580206 (Jul. 30, 1958).
- (60) "Neutron Activation Analysis of Silicon Carbide". Lowe, L.T. et al., Anal. Chem. 31, 1951 (1959).
- (61) O.A.Hougen : Chem. Met. Engg. 30, 737 (1924). (C.A. 18:2588, cited from ref. (1)).
- (62) H.Moissan : Der Elektrische Ofen, Berlin 1900, S328. (cited from ref. (1)).

## 4 チッ化，脱炭反応

## 4-1 チッ素との反応

- (63) "Nitrogen as an Ablative Reactant in Dissociated Air." D.E. Rosner et al., AIAA J. 8, 166 (1970).
- (64) "Phase Stability of Silicon Carbide." R.Kieffer et al., Ber. Deut. Keram. Ges. 43, 621 (1966).

## 4-2 水素との反応

- (65) "VII Silicon Carbide and Its Use as a Refractory Material". A.C. Lea, Trans. Brit. Ceram. Soc. 40, 93 (1940/41) (C.A. 35:7681).
- (66) "Methods for the Preparation of Pure High-melting Carbides, Nitrides and Borides, and a Description of a Few of Their Properties." K.Moers et al., Z.Anorg. Ch. 198, 233 (1931) (C.A. 25:4481).
- (67) "Chemical Etching of Silicon Carbide with Hydrogen." T.L. Chu et al., J.Electrochem. Soc. 112, 955 (1965).
- (68) "Stability of Ceramics in Hydrogen between 4000 and 4500 °F." C.E.May et al., NASA-M-3-5-59E (Mar. 1959), 13P. (National Aeronautics and Space Administration, Cleveland).

## 5 気体による SiC 脱被覆法

- (69) "Head-End Process for Graphite-Base and Carbide Reactor Fuels". L.M.Ferris, Process Chemistry Vol.4, Pergamon Press (1970), P. 121~170.
- (70) "Some Possibilities of Aqueous Processing of Graphite-Carbide Fuel Elements". E.Lopez-Menchero et al., Proceeding of the Conference "Fuel Cycle of HTGR" EUR. 2780e (1965), P. 199~238.
- (71) "Hydrofluorination of U/Th Oxide and Carbides with a Coating of Pyrocarbon/Silicon Carbide/Pyrocarbon in the Context of Dry Reprocessing of Nuclear Fuels Containing Thorium". R.Kreutz et al., Kerntechnik, 13, 21 (1971).

- (72) "Untersuchungen zur Wiederaufarbeitung der Graphite-Karbid Brennstoffeinsätze von Hochtemperaturreaktoren". H. Bildstein and K. Knotik, *ibid*, 8, 110 (1966).
- (73) "Studies on the Reprocessing and Refabrication of H.T.G.R. Fuels in the O.E.C.D.". G.W. Horsley, L.A. Podo and F.C. Wood. DP-Report 338 (April, 1965).

## 参 考 文 献

- (1) Ferris L.M.: "Process Chemistry Volume 4". P.121~170, Pergamon Press (1970).
- (2) Lopez-Menchero E. et al.: EUR.2780e, P.199~238(1965).
- (3) Herman F.M.ed.: "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" John Wiley & Sons, Inc., New York, (1972).
- (4) Klug H.P. and R.C. Brasted: "Comprehensive Inorganic Chemistry, vol.VII, the Elements and Compounds of Group IVA", D.Van Nostrand Co. LTD., (1959).
- (5) "Gmelin Handbuche der Anorganischen Chemie, 8 Auflage: Silicium" Verlag Chemie, GMBH (1959).
- (6) 鈴木弘茂 : 窯業協会誌, 67, 189(1959).
- (7) 中戸川武 : 工業化学雑誌, 57, 348(1954).
- (8) Ervin G.Jr.: J.Am. Ceram. Soc., 41, 347(1958).
- (9) Jorgensen P.J. et al.: J.Am. Ceram. Soc., 42, 613(1959).
- (10) Adamsky R.F.: J.Phys. Chem., 63, 305(1959).
- (11) 鈴木弘茂 : 窯業協会誌, 65, 88(1957).
- (12) 鈴木弘茂 : 窯業協会誌, 67, 157(1959).
- (13) Lea A.C.: J.Soc. Glass Technol., 33, 27(1949).
- (14) Pultz W.W.: J.Phys. Chem., 71, 4556(1967).
- (15) Jorgensen P.J. et al.: J. Am. Ceram. Soc., 43, 209(1960).
- (16) Gulbransen E.A., K.F. Andrew and F.A.Brassart: J.Electrochem. Soc., 113, 1311(1966).
- (17) Rosner D.E. et al.: J. Phy. Chem., 74, 1829(1970).
- (18) Rosner D.E.: US Cleaning House Fed. Sci. Tech. Inf., No. 702134(1969)(cited from ref.(17)).
- (19) Antill J.E. and J.B.Warburton: Corrosion Science, 11, 337 (1971).
- (20) Horsley G.W., L.A.Podo and F.C.Wood: DP-338(1965).
- (21) Pollitt N. et al.: DP-395(1968).
- (22) Baker J.E., et al.: ORNL-TM-2199(1968).
- (23) Jorgensen P.J., et al.: J. Am. Ceram. Soc., 44, 258(1961).
- (24) Antill J.E. and J.B.Warburton: AGARD-NATO Propulsion and Energetics Panel Meeting Proceedings, AGARD Conference

- Proceedings No.52(1970)(C.A.73:113404).
- (25) Yavorskii I.A., et al. : Porosh. Mete. 8, 77(1968)  
(C.A.71:58933).
- (26) 菱輪 晋ほか : 名古屋工業技術試験所報告, 9, 376(1960).
- (27) Schunb W.C. and J.R.Aronson : J. Am. Chem. Soc. 81, 806(1959).
- (28) Ruff von O. and O. Bretschneider : Z. anorg. Chem., 217, 19  
(1934).
- (29) Wartenberg von H.V. und R. Schutte : Z. anorg. Chem., 211, 222  
(1933).
- (30) Purdy R.C. : J. Am. Chem. Soc. 17, 39(1934).
- (31) Greenberg E. : ANL-7055, P.171(1965).
- (32) Greenberg E., C.A.Natke and R. Terry : ANL-6925, P.177  
(1964).
- (33) Greenberg E. and C.A.Natke : ANL-6900, P.223(1964).
- (34) Greenberg E. and C.A.Natke : ANL-6800, P.313(1963).
- (35) Greenberg E. : ANL-6687, P.161(1963).
- (36) Cathers G.I. : ORNL unpublished data (cited from ref.(1)).
- (37) Kreutz R et al. : Kerntechnik , 13, 21(1971).
- (38) Moissan H. : Der elektrische Ofen, Berlin (1900) P.328  
(Cited from ref.(4)).
- (39) Euler F. et al. : Silicon Carbide Proc. Conf., P.155~161,  
Boston (1959)(C.A.55:9131).
- (40) Meerson G.A. et al. : Titan i ego Splaxy, Akad. Nauk SSSR, Inst.  
Met., 5, 167~180(1961), (C.A.57:10835).
- (41) Silicon Tetrachloride(Patent), Ital. 580206(1958)  
(C.A.53:22788(P)).
- (42) Bildstein H. and K. Knotik : Kerntechnik , 8, 110(1966)
- (43) Lea A.C. : Trans. Brit. Ceram. Soc., 40, 93(1940/41)  
(C.A.35:7681).
- (44) Chu T.L. et al. : J.Electrochem. Soc., 112, 955(1965).
- (45) Kieffer R. et al. : Ber. Deut. Keram. Ges. 43, 621(1966)  
(C.A.66:22705)
- (46) Rosner D.E. : AIAA J., 8, 166(1970)
- (47) 渡辺信淳ほか : 工業化学雑誌, 71, 963(1968).
- (48) 渡辺信淳ほか : 電気化学, 35, 19(1967).
- (49) 渡辺信淳ほか : 電気化学, 31, 756(1963).
- (50) Uhlig H.H. et al. : "Corrosion and Corrosion Control", John  
Wiley and Sons, New York (1963).

Table 1 Volatile inorganic silicon compounds

| Compounds       |                            | Formula   | Color, State            | Melting Pt. | Boiling Pt. |
|-----------------|----------------------------|---|-------------------------|-------------|-------------|
| Silanes         | Monosilane                 | SiH <sub>4</sub>  | colorless gas           | -185 °C     | -112 °C     |
|                 | Disilane                   | Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                                | colorless gas           | -133        | -145        |
|                 | Trisilane                  | Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>                                | colorless liq.          | -117        | 53          |
|                 | Tetrasilane                | Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>                               | colorless liq.          | -93~-84     | 100~109     |
| Halo silanes    | Monofluorosilane           | SiH <sub>3</sub> F  | colorless gas           |             | -98~-99     |
|                 | Difluorosilane             | SiH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>                               | colorless gas           | -122        | -78~-76     |
|                 | Trifluorosilane            | SiHF <sub>3</sub>   | colorless gas           | -131        | -95~-97     |
|                 | Trichloro silane           | SiHCl <sub>3</sub>  | colorless liq. (gas)    | -126~-128   | 32~33       |
| Halo siloxanes  | Hexafluoro disiloxane      | SiO <sub>2</sub> F <sub>6</sub>                               | gas                     | -48         | -23         |
|                 |                            | Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | gas                     | -60         | 17          |
| Silicon Halides | Silicon-tetrafluoride      | SiF <sub>4</sub>  | colorless gas           | (2atm) -77  | subl. -95   |
|                 | Silicon-tetrachloride      | SiCl <sub>4</sub>   | colorless fuming liq.   | -70         | 57.6        |
|                 | Silicon-tetrabromide       | SiBr <sub>4</sub>   | colorless fuming liq.   | 5           | 153         |
|                 | Silicon-tetraiodide        | SiI <sub>4</sub>  | colorless cubic crystal | 120         | 288         |
|                 | Hexafluoro-disilane        | Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub>                                | colorless gas           | 19          | subl. -19   |
|                 | Hexachloro-disilane        | Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>                               | colorless liq.          | -1          | 145         |
|                 | Hexabromo-disilane         | Si <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>                               | white crystal           | 95          | ~240        |
|                 | Hexaiodo-disilane          | Si <sub>2</sub> I <sub>6</sub>                                | solid                   | dec. 250    | -           |
| Mixed Halides   | Monochloro-trifluorosilane | SiF <sub>3</sub> Cl   | gas                     | -138        | -70         |
|                 | Dichloro-difluorosilane    | SiF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                              | gas                     | -144        | -32         |

## a) References

- (1) "Handbook of Chemistry and Physics" 51st ed. (1970~1971)
- (2) Gmelin Handbuche, 8 Auflage, Silicium (1959)
- (3) Moeller, "Inorganic Chemistry" John-Wiley & Sons (1957)

Table 2 Nonvolatile silicon compounds

| Compounds           | Formula                        | Color            | Crystal structure                  | Density   | Melting Pt.                           | Boiling Pt. |
|---------------------|--------------------------------|------------------|------------------------------------|-----------|---------------------------------------|-------------|
| Elementary silicon  | Si                             | brown, gray      | cubic<br>amorphous                 | 2.34~3.32 | 1410 °C                               | 2335 °C     |
| Silicon monoxide    | SiO                            | white, colorless | cubic<br>amorphous                 | 2.13      | >1700                                 | 1880        |
| Silicon dioxide     | SiO <sub>2</sub>               | colorless        | cubic<br>hexagonal<br>rhombohedral | 2.3~2.65  | 1477~1700                             | 2230        |
| Silicon monosulfide | SiS                            | yellow needles   | ?                                  | 1.82      | subl.<br>940                          | -           |
| Silicon disulfide   | SiS <sub>2</sub>               | white needles    | rhombohedral                       | 2.02      | 1090                                  | -           |
| Silicon mononitride | SiN                            | white            | ?                                  | 3.17      | ?                                     | ?           |
| Silicon nitride     | Si <sub>2</sub> N <sub>3</sub> | white            | ?                                  | 3.64      | ?                                     | ?           |
| Silicon nitride     | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | gray, white      | amorphous                          | 3.44      | 1900                                  | -           |
| Silicon carbide     | SiC                            | color less       | cubic<br>hexagonal<br>rhombohedral | 3.17      | >2700<br>{subl. >2000<br>diss. >2200} | -           |

a) References (1) Handbook of Chemistry and Physics, 51st ed. (1970~1971)

(2) Gmelin Handbuche, 8 Auflage, Silicium (1959)



Table 3 Heat of reaction for SiC-gas system

| Reactions  | -ΔH <sub>reaction</sub> (kcal/mol) a) |          |
|--|---------------------------------------|----------|
|  | 298 °K                                | 1,500 °K |
| SiC+2 O <sub>2</sub> =SiO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>                           | 291                                   | 289      |
| SiC+3/2 O <sub>2</sub> =SiO <sub>2</sub> + CO                                      | 223                                   | 222      |
| SiC+ O <sub>2</sub> =SiO + CO  | 30                                    | 33       |
| SiC+ 4 O =SiO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>  | 529                                   | 532      |
| SiC+2H <sub>2</sub> O =SiO <sub>2</sub> +C + 2H <sub>2</sub>                       | 81                                    | 75       |
| SiC+3CO <sub>2</sub> =SiO <sub>2</sub> +4 CO                                       | 20                                    | 21       |
| SiC+NO <sub>2</sub> =SiO <sub>2</sub> +C + 1/2N <sub>2</sub>                       | 205                                   | 202      |
| SiC+SO <sub>2</sub> =SiO <sub>2</sub> +C + S                                       | 59                                    | 56       |
| SiC+ 4F <sub>2</sub> =SiF <sub>4</sub> +CF <sub>4</sub>                            | 586                                   | 586      |
| SiC+ 4HF =SiF <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> +C                                    | 106                                   | 103      |
| SiC+ 4HF+ 2O <sub>2</sub> =SiF <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub>    | 316                                   | 317      |
| SiC+ 4Cl <sub>2</sub> =SiCl <sub>4</sub> +CCl <sub>4</sub>                         | 162                                   | 159      |
| SiC+ 2Cl <sub>2</sub> =SiCl <sub>4</sub> +C  | 136                                   | 135      |
| SiC+ 8/3 BrF <sub>3</sub> =SiF <sub>4</sub> +CF <sub>4</sub> + 4/3 Br <sub>2</sub> | 423                                   | 418      |
| SiC+ 8/5 BrF <sub>5</sub> =SiF <sub>4</sub> +CF <sub>4</sub> + 4/5 Br <sub>2</sub> | 422                                   | 423      |
| SiC+ 8/3 ClF <sub>3</sub> =SiF <sub>4</sub> +CF <sub>4</sub> + 4/3 Cl <sub>2</sub> | 59                                    | 20       |
| SiC+ 2S = SiS <sub>2</sub> + C   | 156                                   | 153      |
| SiC+ S = SiS + C   | 29                                    | 32       |
| SiC+ 2/3 N <sub>2</sub> = 1/3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + C                   | 39                                    | 38       |
| SiC+ 7/6 N <sub>2</sub> = 1/3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + CN                  | -70                                   | -71      |

a) Based on the thermochemical data from the same references as on Table 4 and 5.

Table 4 Possible reactions for oxidation of SiC

| Reactions  | Equilibrium Constant<br>at 1,300°C <sup>a)</sup><br>(log K <sub>p</sub> )(10) |
|--|---|
| $\text{SiC(s)} + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiO}_2(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$   | 2289  |
| $\text{SiC(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$         | 19.99   |
| $\text{SiC(s)} + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiO}_2(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   | 26.58   |
| $\text{SiC(s)} + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$   | 16.69   |
| $\text{SiC(s)} \rightleftharpoons \text{Si(s)} + \text{C(s)}$  | -2.02   |
| $\text{SiC(s)} + 2 \text{SiO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$   | -5.58   |
| $\text{SiC(s)} + 3 \text{SiO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 4 \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ | -13.00  |
| $1/2 \text{Si(s)} + 1/2 \text{SiO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{SiO}(\text{g})$                      | -1.35   |

a) Cited from reference (15)

Table 5 Oxidation rate of SiC

| Experiments by   | Materials          |                             | Oxidation conditions          |                                 | Average reaction rate in initial hr         |             | Reaction rate constant <sup>a)</sup> | Activation energy                  | Reference   |         |
|------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---|-------------|--------------------------------------|------------------------------------|---|---------|
|                  | Crystal structure  | State                       | Specific surface area         | Gases                           | Concentration                               | Temperature |                                      |                                    |   | 1000 °C |
| Adamsky, R.F.    | α Type             | powders                     | 81 cm <sup>2</sup> /g (~200μ) | O <sub>2</sub> /He (~1 atm)     | 100 %                                       | 1200 °C     | 0.2 × 10 <sup>-3</sup> μSiC/hr       | 10 × 10 <sup>-3</sup> μSiC/μSiC hr | μ <sup>2</sup> /hr<br>k = 16 × 10 <sup>-2</sup>                     | (10)    |
| Jorgensen, P.J.  | Green SiC          | powders (fresh (-325+400))  | -                             | O <sub>2</sub> /Ar              | mol/l<br>20 × 10 <sup>-3</sup>              | 1300        | (2 × 10 <sup>-3</sup> )              | 25 × 10 <sup>-3</sup>              | 1/hr<br>k = 12 × 10 <sup>-5</sup>                                   | (9)     |
| Nakatogawa, T.   | α Type (6H)        | powders (fresh (-200+250))  | (~105μ)                       | O <sub>2</sub>                  | 100 % (~1 atm)                              | 1000        | 3 × 10 <sup>-3</sup>                 | 40 × 10 <sup>-3</sup>              | k = 20 × 10 <sup>-2</sup>   | (7)     |
| Erwin, G.Jr.     | α Type (hexagonal) | powders (~60 mesh)          | 200                           | O <sub>2</sub>                  | 100 % (~1 atm)                              | 1100, 1300  | 0.6 × 10 <sup>-3</sup>               | 8 × 10 <sup>-3</sup>               | k = 0.35 × 10 <sup>-2</sup>   | (8)     |
| Suzuki, H.       | α Type (6H)        | powders                     | (~134μ)                       | O <sub>2</sub>                  | 100 % (~1 atm)                              | 1100        | (~1 × 10 <sup>-3</sup> )             | 120 × 10 <sup>-3</sup>             | k = 40 × 10 <sup>-4</sup>   | (11)    |
| Gulbransen, E.A. | α Type (6H)        | powders                     | ~1.2 cm <sup>2</sup> /g       | O <sub>2</sub>                  | torr-O <sub>2</sub><br>9 × 10 <sup>-3</sup> | 1250        | 9 × 10 <sup>-3</sup>                 | 900 × 10 <sup>-3</sup>             | μSiC/μ <sup>2</sup> hr<br>(k <sub>0</sub> = 21 × 10 <sup>-2</sup> ) | (16)    |
| Rosner, D.E.     | β Type (pyrolytic) | filament coated on tungsten | (O.D. 0.102mm I.D. 0.0127mm)  | O <sub>2</sub> /Ar              | torr-O <sub>2</sub><br>4 × 10 <sup>-3</sup> | 1600, ~1850 | -                                    | (~1 × 10 <sup>-3</sup> )           | -   | (17)    |
| Jorgensen, P.J.  | Green SiC          | powders (fresh (-325+400))  | -                             | H <sub>2</sub> O/Ar             | mol/l<br>40 × 10 <sup>-3</sup>              | 1218        | (4 × 10 <sup>-3</sup> )              | 35 × 10 <sup>-3</sup>              | k = 40 × 10 <sup>-5</sup>   | (23)    |
| Suzuki, H.       | α Type (6H)        | powders                     | (~134μ)                       | H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> | 50-50 % (1 atm)                             | 1000        | 6 × 10 <sup>-3</sup>                 | (360 × 10 <sup>-3</sup> )          | (k = 2 × 10 <sup>-3</sup> )   | (12)    |

a) Calculated values based on parabolic rate equations of  $\sigma^2 = kt$  and  $(1 - \sqrt{1 - X})^2 = kt$ .

a: thickness of SiO<sub>2</sub> film, X: fraction of reacted, t: reaction time

b) Oxidation by active process

c) Oxidation by passive process

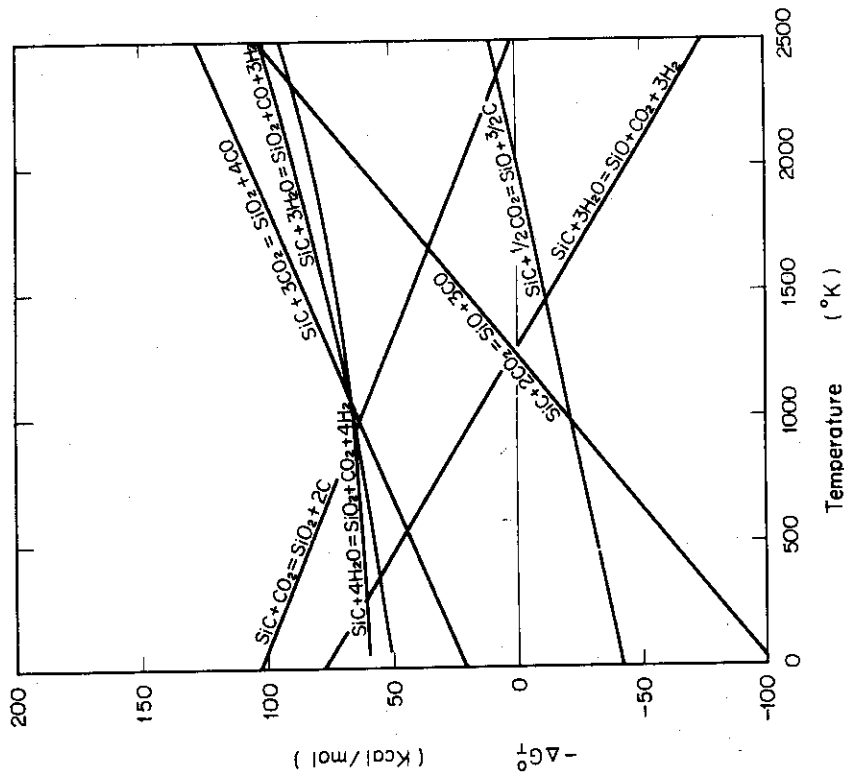


Fig.2 Gibbs free energy for the reaction with H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>

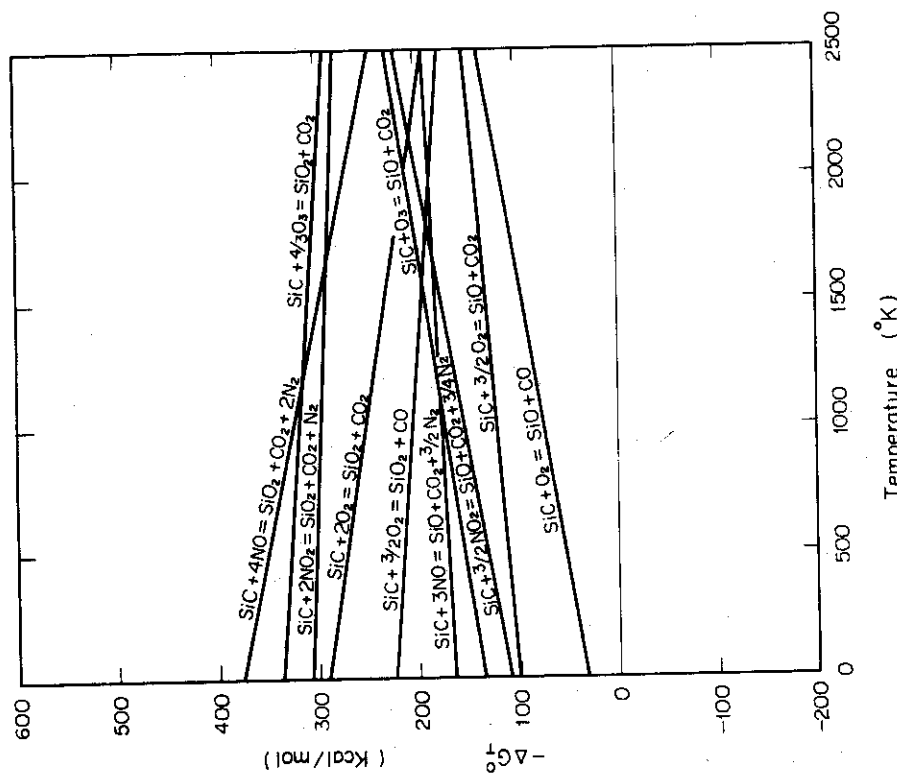


Fig.1 Gibbs free energy for the reaction with O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and NO

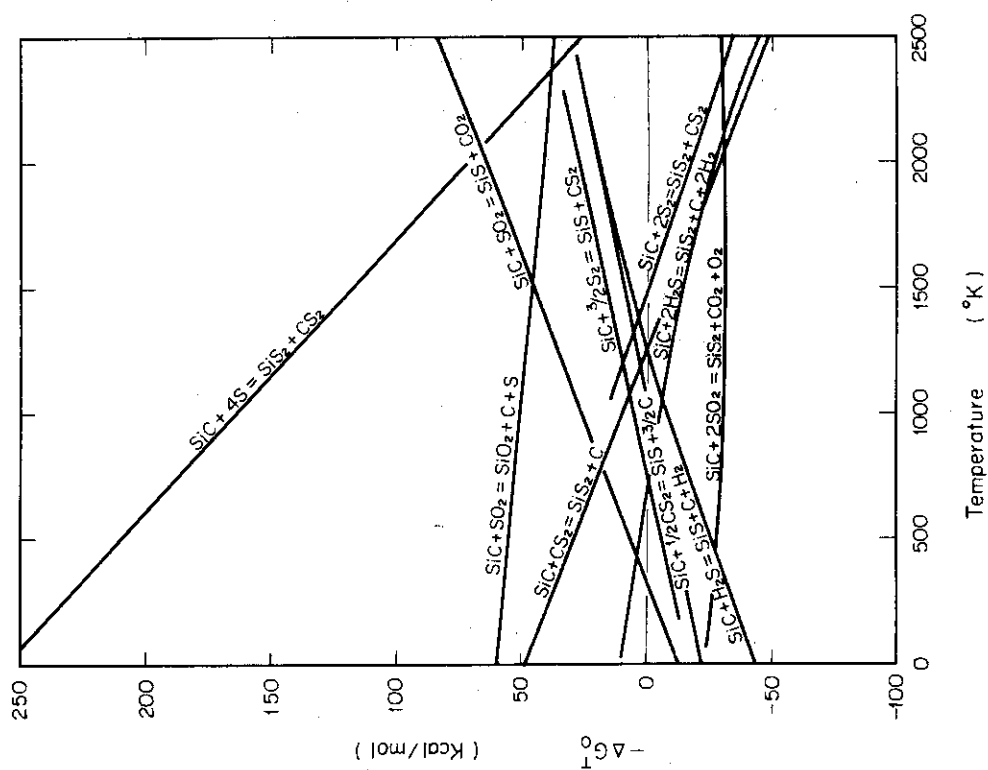


Fig.4 Gibbs free energy for the reaction with S,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$

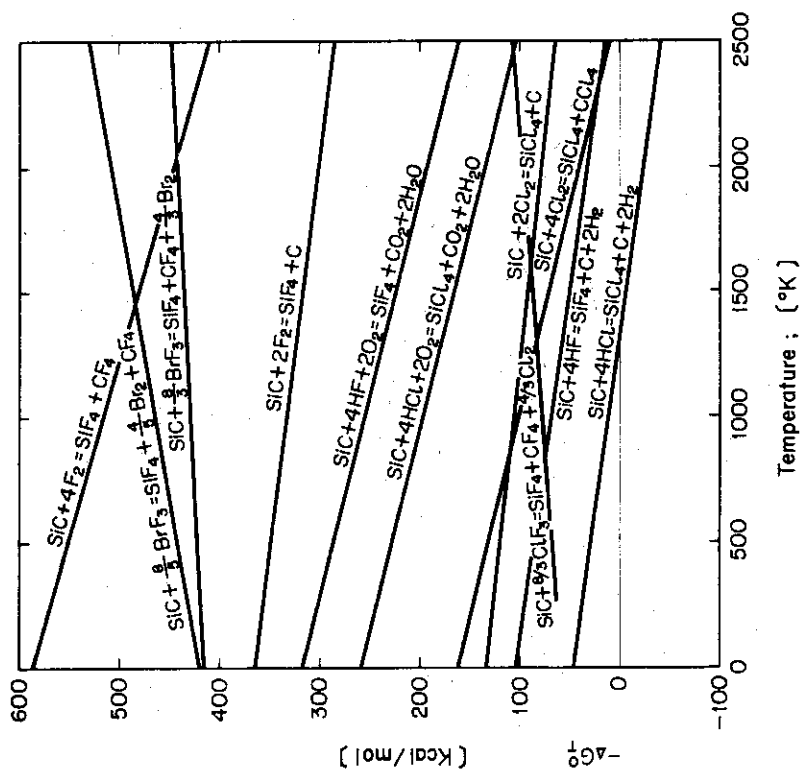


Fig.3 Gibbs free energy for the reaction with  $\text{F}_2$ ,  $\text{BrF}_3$ , HF, HCl,  $\text{Cl}_2$  and  $\text{CClF}_3$

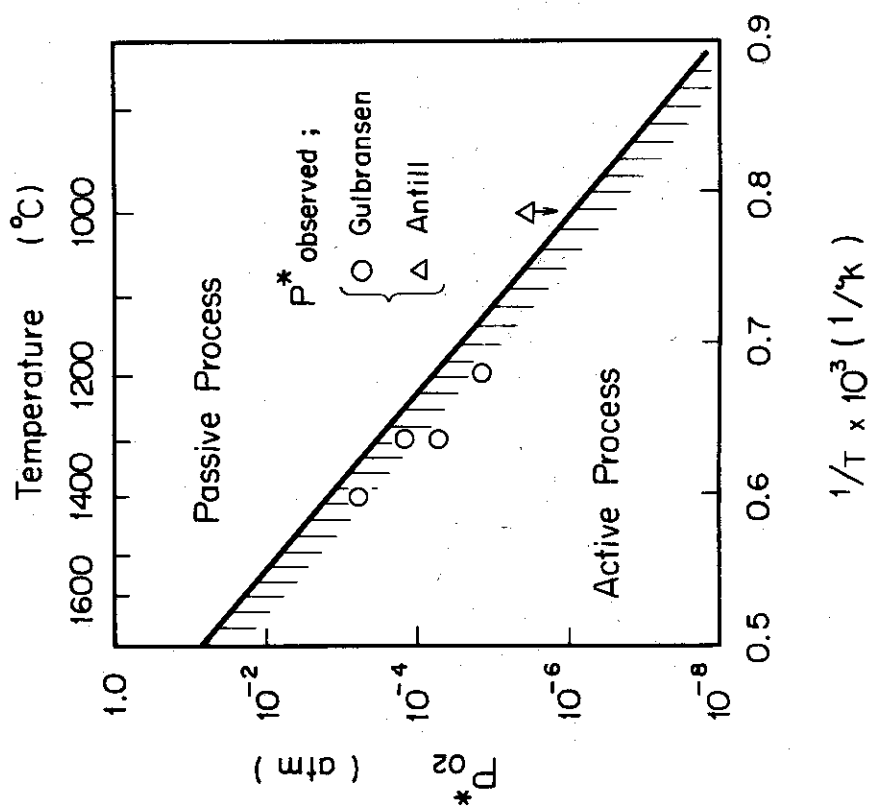


Fig. 6 Critical pressure for active passive transition

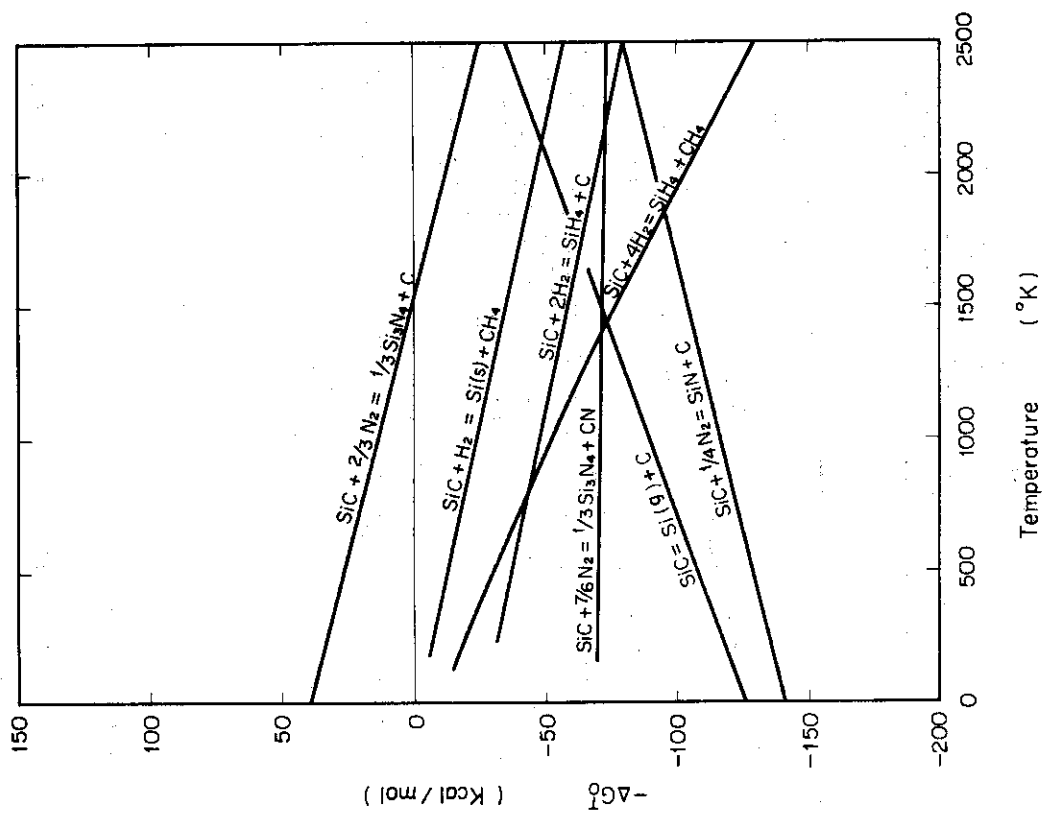


Fig. 5 Gibbs free energy for the reaction with  $N_2$  and  $H_2$