



Title	MoSi ₂ 基材料の耐酸化性
Author(s)	黒川, 一哉; Kurokawa, Kazuya; Worrell, W.L.
Citation	北海道大學工學部研究報告, 162, 149-161
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42342
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_149-162.pdf



MoSi₂ 基材料の耐酸化性

黒川 一哉*) W. L. Worrell**)

(平成4年9月18日受理)

High temperature oxidation of MoSi₂-based materials

Kazuya KUROKAWA*), W. L. WORRELL**)

(Received September 18, 1992)

Abstract

The background of MoSi₂-based materials as a new heat-resistant structural material which is usable in oxidizing atmospheres at ultra-high temperature was described. Moreover, the oxidation tests of pure MoSi₂ materials and MoSi₂-based materials reinforced with WSi₂, SiC or SiC-ZrO₂ were carried out in a pure oxygen gas at 1773K. For the heating to 1773K, two heating schedules were applied; i. e. an extremely rapid heating procedure to obtain the isothermal oxidation behavior and a relatively slow heating procedure to clarify the oxidation behavior under this condition. All MoSi₂-based materials used in the present study had intrinsically outstanding resistance to oxidation as far as the isothermal oxidation is concerned, although the MoSi₂-based composite materials were inferior to pure MoSi₂. Moreover, it was suggested that the addition of WSi₂ into MoSi₂ matrix promotes "pest" reaction and the reaction is suppressed by the use of high-density materials, the decreasing of WSi₂ concentration and the increasing of heat-up rate.

1. はじめに

MoSi₂ は80年以上前から極めて高い耐酸化性を有することが知られていた^{1,2)}が、低温での靱性に欠けるため、これまで発熱体材料、表面被覆材料など限られた用途でしか使用実績がなかった。しかし、その優れた耐酸化性、高い融点(2303K)、適度な密度(6.3g/cm³)、さらには1170K付近にDBTTを示す³⁾ことがSiCやSi₃N₄などのセラミックスにはない有利な特徴であることから、最近特に米国において1700K以上という超高温の酸化雰囲気下で使用し得る新材料として期待され開発が進められている。

本報告では、MoSi₂ があまり知られていない材料であることを考慮して、耐酸化性を中心に超高温用耐熱構造材料としての背景と問題点について述べるとともに、機械的性質を改善するために添加される可能性の高い化合物がMoSi₂ 基材料の高温酸化挙動に及ぼす影響について得た結果

*) 附属金属化学研究施設 高温化学部門

***) ペンシルベニア大学

を報告する。

2. 超高温耐熱構造材料として期待される背景と問題点

2.1 物理的・機械的性質

耐熱材料として期待されている金属間化合物は、現在 Ni-Al 系、Ti-Al 系などのアルミナイドを中心に活発な研究が行われているが、それらのアルミナイドの融点は1673K~1873K の範囲内にあり、それ程高いとはいえない。従って、それらの最高使用温度は高くても1400K 程度であると予想される。一方、表1⁴⁾に耐火金属シリサイドと呼ばれるいくつかのシリサイドに関する物性値を示したように、いずれのシリサイドもかなり高い融点を有し、結晶構造からも体心正方晶(C11_b)および六方晶(C40)はすべり変形が期待でき⁵⁾、加工性という点においても有利である。耐酸化性という観点からすると、Si濃度の低いM₅Si₃型のシリサイドよりもMSi₂型の方が優れ、特にMoSi₂は密度も比較的小さく、また1170K付近の温度ですべり変形し、1473Kを超える温度では充分変形可能である⁹⁾ことなどから、超高温用耐熱構造材料として期待されている。

表1 各種シリサイドの物性値と結晶構造⁴⁾

シリサイド	融点(K)	密度(gcm ⁻³)	C. T. E*(10 ⁻⁶ K ⁻¹)	結晶構造
MoSi ₂	2303	6.24	8.25	Tetragonal
WSi ₂	2403	9.86	7.90	Tetragonal
NbSi ₂	2203	5.66	11.7	Hexagonal
TaSi ₂	2473	9.1	8.9	Hexagonal
Mo ₅ Si ₃	2450	8.24	6.7	Tetragonal
W ₅ Si ₃	2643	14.5	—	Tetragonal
Nb ₅ Si ₃	2753	7.16	7.3(a軸)4.6(c軸)	Tetragonal
Ta ₅ Si ₃	2773	13.4	6.3(a軸)6.6(c軸)	Tetragonal

* 熱膨張係数

しかし、MoSi₂は他の金属間化合物と同様に室温では極端な脆性材料である。また、高い温度で充分変形可能という加工性の点での長所は逆に耐高温クリープ、高温強度といった耐熱構造材料に不可欠な機械的性質の弱点にもなっている。

現在のMoSi₂に関する研究の多くは、このような低温脆性と高温強度の両方を同時に改善することを目的として種々の試みが為されている。その多くは複合化による強化であり、Mo₅Si₃やTi₅Si₃などの類似相の添加⁶⁾、SiC、ZrO₂、TiC等のセラミックス粒子あるいはウイスキーの添加⁷⁻¹¹⁾、Cの添加¹²⁾、さらにTiB₂、ZrB₂、HfB₂等のボライドの添加¹³⁾が挙げられる。一方、マトリックスであるMoSi₂を強化するため、経験的に相当量固溶することが知られているWSi₂との合金化も考えられている。

さらに、MoSi₂は高融点材料であるため、一般的溶融法でバルク材を製造することは難しく、アーク溶解法、反応焼結、真空プラズマスプレー法、拡散反応法、ホットプレス、HIP等(特に後二者)が用いられることが多い。製造過程においては、酸素の混入があるとSiO₂ガラス相が粒界に偏析しやすい¹⁴⁾ので十分な注意を払う必要がある。このガラス相は高温域での軟化によりクリープ特性等に影響を与える。

2.2 耐酸化性

材料の耐酸化性を決定するのは耐酸化皮膜の性質であり、特にその中でイオンあるいは分子の拡散係数が重要な因子となる。この点で、Al₂O₃、Cr₂O₃ 及び SiO₂ は材料に耐酸化性を付与する有効な酸化皮膜であることが知られている。SiO₂ は他の二者と異なり、酸素の内方拡散によって皮膜が成長する。この拡散係数は、Cr₂O₃ 中の Cr のそれより数オーダー以上小さく、また約1700 K 以上では Al₂O₃ 中の Al のそれよりも小さい¹⁵⁾。さらに、SiO₂ の低い粘性も緻密な保護性酸化皮膜の形成あるいは破壊後の補修に有利に作用する。従って、MoSi₂ のように SiO₂ 皮膜を形成する材料は1700K を超える超高温下では最も耐酸化性に優れている可能性を秘めている。なお、SiO₂ は低温度域ではガラス質を示し酸素分子として拡散するが^{16, 17)}、約1400K を超えると温度増加と共に結晶質の割合が増加^{18, 19)} しイオンとしての酸素の拡散が優勢になる。

MoSi₂ は上述したような保護性の高い SiO₂ 皮膜の形成によって優れた耐酸化性を有する材料となり得るが、その使用には温度および酸素圧に制限が生じる。これは、MoO₃ の融点 (1068K) およびその高い蒸気圧に起因して、Mo が極めて耐酸化性の悪い金属であることが基本的理由である。すなわち、MoSi₂ の使用にあたっては、あくまでも Si の選択酸化が期待できる温度及び酸素圧が要求される。図1²⁰⁾ は熱力学データと拡散係数から求められた MoSi₂ の酸化マップで、使用条件を理解する上で有効である。領域 I と II は“active”酸化の領域で、Si と Mo の両方が酸化される。特に、領域 I では“pest”と呼ばれる材料の粉化が起こる。この現象は約50年前 Fitzer²¹⁾ によって初めて明らかにされた現象で、その因子及び予防法が提案されてきた。ペスト化を促進する因子はマイクロクラック^{22, 23)}、雰囲気²²⁾、気孔率^{24, 25)} 等で、それらの欠陥部における MoO₃ の形成による体積膨張と MoO₃ の蒸気圧の高さが MoSi₂ の粉化を生じさせる。現在、ペスト化を防止する最も効果的な方法は、十分緻密にしてクラックやポアなどの欠陥を無くすことであり、そのような材料ではペスト化は生じないことが報告されている²⁶⁾。さらに、約1600K 以上の温度での予備酸化によって予め MoSi₂ 上に保護皮膜を形成させておくことも有効とされている²⁷⁾。領域 II

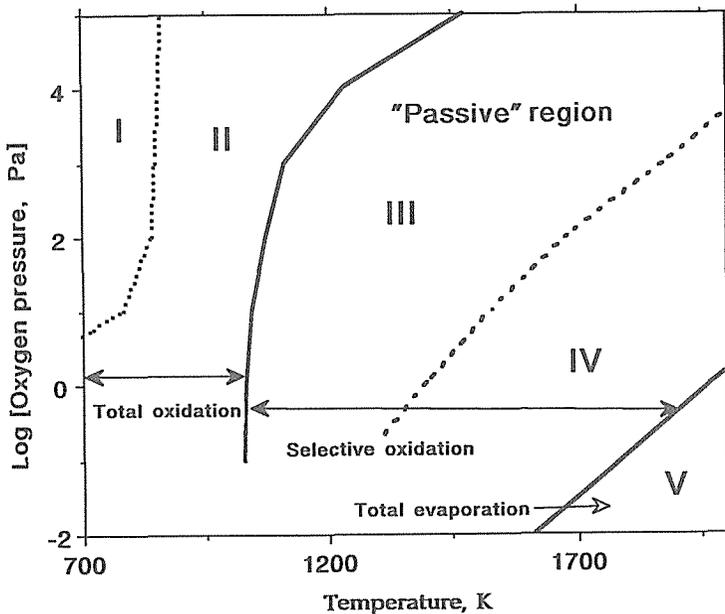


図1 MoSi₂ の酸化マップ

では、ペスト化は生じないものの、依然として酸化速度は大きく²⁸⁾、完全に SiO₂ が保護性を持つのは空气中で約1300K (1気圧酸素中では約1500K) 以上の温度である。領域IIIとIVは“passive”酸化の領域である。領域IVでは SiO の揮発も生じるが、SiO₂ 皮膜は緻密で保護性を維持している。それに対し、領域Vは“total evaporation”の領域で、SiO の揮発によって SiO₂ 皮膜の保護性は消失し、MoO₃ の形成と共にその揮発も起こる。

以上述べたように、MoSi₂ の使用条件は基本的に領域IIIに限定されるが、都合の良いことに大気中など高い酸素圧下では極めて高い温度まで良好な耐酸化性を期待することができる。しかし、この材料の問題点は領域 I および II の条件下での酸化挙動にあり、昇温および降温過程、更には熱サイクルが与えられる場合には、この領域での対策が必要である。

3. 各種 MoSi₂ 基材料の高温酸化挙動

3.1 実験の目的

MoSi₂ の酸化反応を要約すると、温度および酸素分圧に依存して、次の反応式で表すことができる¹⁸⁾。



低温域では(1)の反応、高温域では(2)の反応が優勢となる。図1に依れば、(1)の反応から(2)の反応へ遷移する温度は、空气中で約1300K (1気圧酸素中では約1500K) とかなり高い。換言すると、その温度までに至る過程、高温域から低温域への冷却過程、あるいは熱サイクルが与えられた場合の酸化挙動は実用上重要な問題である。

さらに、MoSi₂ はそれ単体では構造材料としての機械的性質に問題が多いため、複合化等による強化が図られる。その添加物が酸化挙動に及ぼす影響についても理解しておかなければならない。

本研究では、これらのことを踏まえ、急速昇温によって各種 MoSi₂ 基材料の等温酸化挙動をもとめ耐酸化性に及ぼす添加物の影響を明らかにすると共に、さらに比較的低速度で昇温を行った場合の酸化挙動との比較も行った。

3.2 実験方法

本研究で使用した材料を表2に示す(以降本報告では試料名を略号で記す)。4種の純 MoSi₂ (H-M 材には約14vol. %の粒状 SiO₂ が分散している) の他、3種の複合材料と製法および組成の異なる MoSi₂-WSi₂ 固溶体を使用した。アーク溶解炉で作製した試料は多孔質でかつ多くのクラックがある。これらの試料は放電加工により、表面積 1~2 cm² の板状に切り出した後 #600 までエメリー紙研磨を行い、その後アセトン浴中で超音波洗浄を行った。試料は、酸素の流通のため数個の穴をあけたアルミナルツボ内にセットした。この際、酸化によって形成される SiO₂ とアルミナルツボの間の反応を防止するため、試料とるつぼの間には粒状の結晶質 SiO₂ を介在させた。試料ホルダーは、細いサファイア棒および白金線を介して、反応管上部に取り付けてある Cahn-1000 型マイクロ天秤に吊り下げた。

酸化実験は、1気圧の純酸素気流中で行い、酸化温度は“passive”領域である1773Kとした。試料温度の1773Kまでの昇温には2通りの方法を用いた。ひとつは昇温過程での酸化を無視できるようにするため、急速に試料温度を上昇させ、1773Kでの真の等温酸化挙動を求めた。これに

表2 本研究で使用した各種 MoSi₂ 材料一覧

略号	試料名	密度(対理論値)
S-M	Hot-pressed Starck MoSi ₂	96%
A-M	Arc-melted MoSi ₂	多孔質
V-M	V. P. S. ¹⁾ MoSi ₂	98%
H-M	Hot-pressed MoSi ₂	96%
H-50W	Hot-pressed 50mole % WSi ₂ /MoSi ₂	93%
A-XW	Arc-melted Xmole % WSi ₂ /MoSi ₂	多孔質
M-40SC	Hot-pressed MoSi ₂ -40vol. % SiC	95%
V-5SC	V. P. S. MoSi ₂ -5vol. % SiC	98%
M-10SC-10YZ	Hot-pressed MoSi ₂ -10vol. SiC-10vol. % ZrO ₂ ²⁾	92%

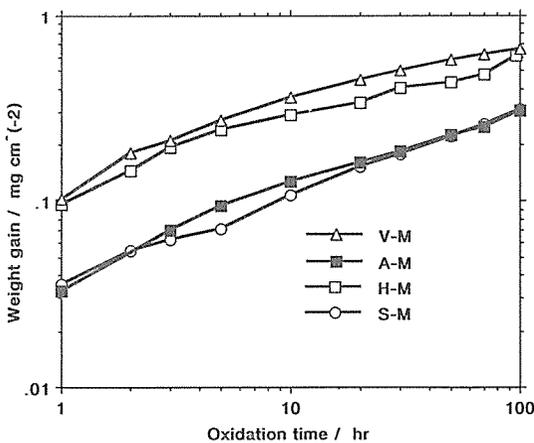
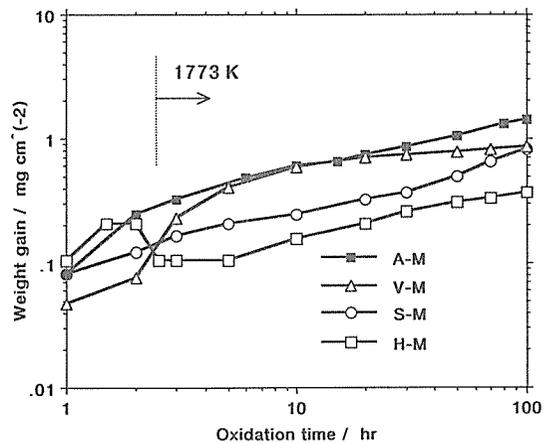
1) 真空プラズマスプレー法

2) 8mole % Y₂O₃ を含む完全安定化ジルコニア

は1773K に予め設定した電気炉を試料位置まで手早く移動させることによって、数分以内に試料温度を1773K に到達させた。もうひとつは、昇温過程での酸化挙動を調べるため、室温から毎分10K の速度で昇温した。以降、前者の昇温を急速昇温 (R. H-U)、後者の方法を低速昇温 (S. H-U) と呼ぶ。酸化による重量変化は上述の天秤により連続的に測定した。酸化生成物については、酸化後の試料の表面についてX線回折を行うことによって同定した。酸化皮膜の構造観察には、SEM-EDX を用いた。また、一部の試料に対しては、RBS (ラザフォード後方散乱) により、酸化皮膜中の Mo 濃度を測定した。

3.3 MoSi₂ の酸化挙動

図2 に、急速昇温によって測定された各種 MoSi₂ の1773K での等温酸化挙動を示す。100時間の酸化による重量増加は、最大の V-M 材で約 0.7mg/cm²、最小の A-M 材で約 0.3mg/cm² と極めて小さな値であり、後に酸化速度を示すように、現在使用されている耐熱合金と比較して格段に耐酸化性が優れているといえる。全ての試料において酸化はほぼ放物線則 (両対数プロットでの傾きが1/2) に従っている。しかも、ポロシティの高い A-M 材の酸化挙動は、少なくとも本実験の

図2 各種 MoSi₂ の急速昇温による酸化挙動図3 各種 MoSi₂ の低速昇温による酸化挙動

ような高い温度での等温酸化においてはペスト化に有害なポアやクラック等の欠陥の影響は無視できることを示している。すなわち、粘性の低い SiO_2 がいち早く材料の表面を被覆し、素地/酸化物界面の酸素ポテンシャルを低下させ、Mo の酸化を抑えていることを示している。

一方、図3は毎分10Kの低速昇温過程を含む MoSi_2 の酸化挙動を示しており、1773Kに達するまでに約2.5時間を要している。急速昇温による等温酸化の場合よりも、全体的に酸化による重量増加は大きくなる傾向が認められる。その差はそれほど大きなものではないが、差が生じた原因は1773Kまでの昇温過程にあるといえる。しかも、ポアやクラックの多いA-M材で差が大きくなっていることがわかる。また、H-M材では長時間側での酸化による重量増加は最も少なかったが、昇温過程で特異な挙動を示している。すなわち、約1.5時間(約1200K)までのやや急激な重量増加の後、逆に重量減少が起こっている。このような現象は、Moの酸化と温度上昇に伴うその酸化物の揮発が原因であると考えられ、一般的にはポアやクラックの多い材料で起こり易い。しかし、H-M材の密度は理論値の約96%と充分緻密であること、しかもポアの多いA-M材でも重量減少は起こらなかった。H-M材は製造時、酸素混入によって、約14vol.%の SiO_2 粒子がマトリックス内に分散している。この SiO_2 の形成はマトリックスのSi濃度を低下させることになり、特に SiO_2 粒子の周囲では Mo_5Si_3 の形成も起こり得る。実際、 Mo_5Si_3 の相はペスト化に極めて敏感である²⁹⁾ ことが明らかにされており、換言するとMoの酸化及び揮発が起こり易いことを示している。ただし、このMo酸化物(MoO_3)の揮発は、マトリックス表面のSi活量の上昇につながり、その後の SiO_2 形成に有利に作用する。H-M材での特異な酸化挙動はこのような機構によるものと推察される。

形成された酸化皮膜に関しては、昇温方法に依らずM-10SC-10YZ材を除く全ての試料で、 SiO_2 (クリストバライト) 単独であることがX線回折の結果から確認できた。その酸化皮膜の一例を図4に示す。この写真は、低速昇温による酸化方法でS-M材に形成された皮膜断面である。酸化皮膜は極めて薄く、通常の断面観察では詳細がわかり難いため、試料表面に対し約10度の角度で切断を行った。従って、真の酸化皮膜の厚さは約 $7\mu\text{m}$ である。酸化皮膜内にはMoの存在はほとんど認められない。実際、酸化皮膜のごく薄い表面層ではあるが、RBSによってMo濃度の測定を行ってみた結果、その濃度は $10^{-3}\text{at.}\%$ のオーダーと見積られた。特性X線像での酸化皮膜内に

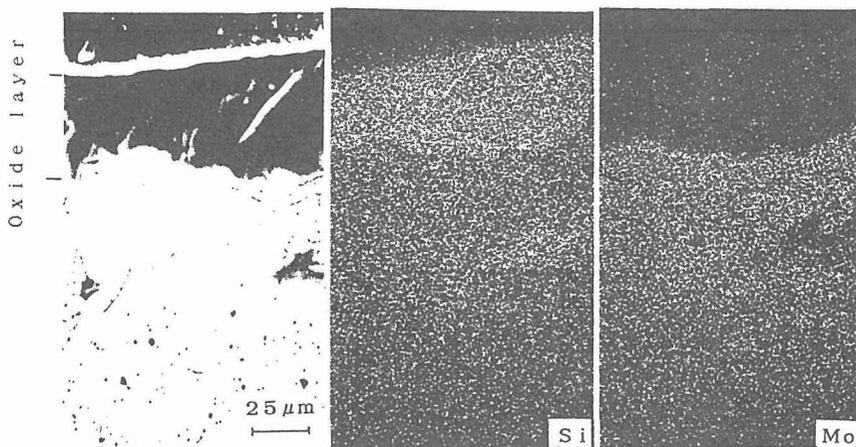


図4 低速昇温で形成されたS-M材の酸化皮膜断面

おける Mo の濃度変化も認められず、ほぼ純粋な SiO₂ 膜が形成されていることがわかる。また、(2)式に依れば、酸化皮膜直下に Mo₅Si₃ 相が形成されるはずであるが、X線回折からもこの相の存在は確認できなかった。これは、MoSi₂ 中の Si の拡散係数³⁰⁾が SiO₂ 中の酸素の拡散係数¹⁵⁾よりも約 3 オーダー程高いことが理由と考えられる。

以上、各種 MoSi₂ の高温酸化挙動について詳細を述べた。それらの酸化挙動は、1773K という非常に高い温度での等温酸化である限り実質的な差はないといえた。これは、マトリックスにポアやクラック、さらには低 Si 濃度の相が存在しても、Si の選択酸化によって速く保護皮膜を形成し、それが材料内部の欠陥をカバーするためであると考えられた。これには SiO₂ の低い粘性も有効に作用しているものと推察される。一方、毎分10K の速度で昇温を行った場合には、図 1 に示した“active”酸化領域での滞在時間が長くなり、そのため酸化挙動もやや複雑になった。一般的には、この領域において形成される SiO₂ 皮膜は保護性が不十分であり、酸化速度の増加、さらには H-M 材でみられたような Mo の酸化及びその酸化物の揮発につながる。このような現象は、昇温速度の低下とともに、特に欠陥を有する材料において、さらに顕著になるものと考えられる。

3.4 MoSi₂-WSi₂ 固溶体の酸化挙動

WSi₂ は高濃度まで MoSi₂ に固溶することが経験的に知られており、固溶強化が期待されている。しかも、WSi₂ は約1500K を超える温度域で極めて優れた耐酸化性を有することが報告されている³¹⁾。図 5 は、アーク溶解炉及びホットプレスによって作製した 2 種の MoSi₂-50mole% WSi₂ 固溶体の酸化挙動を示している。この図には、急速昇温によって得た等温酸化挙動と毎分10K の速度での昇温過程を含む酸化挙動の両方を各試料について示している。MoSi₂ の場合には、材料間および昇温方法による酸化挙動の差はさほど顕著でなかった。しかし、MoSi₂-WSi₂ 固溶体では、それらによる差が顕著に反映されているのがわかる。

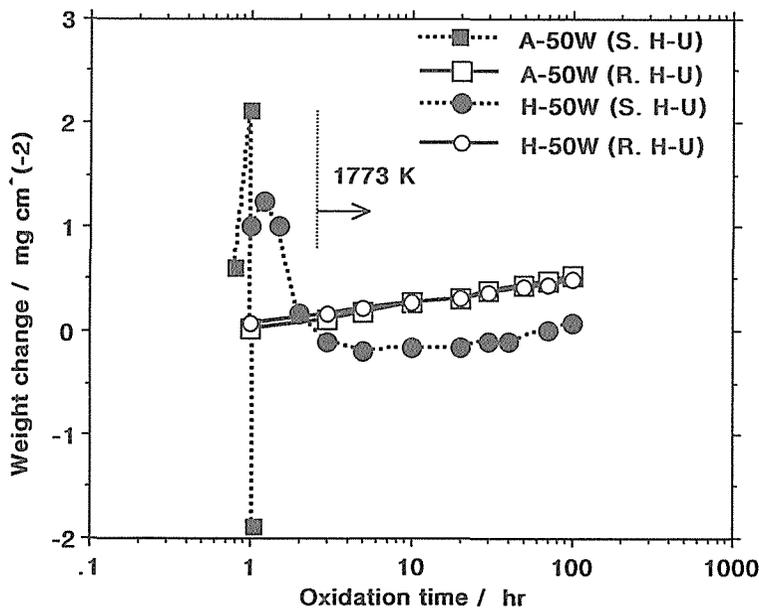


図5 A-50W 材および H-50W 材の酸化挙動

等温酸化 (R. H-U) においては、多孔質の A-50W 材および緻密質の H-50W の両者とも酸化初期からほぼ放物線則に従う挙動を示し、緻密な SiO_2 皮膜が形成された。それに対し、毎分10Kの速度での昇温過程を経た酸化 (S. H-U) においては、両試料とも約1000K (約1時間10分) までの温度域で急激な重量増加がみられ、その後逆に重量は急激に減少している。このような重量変化は A-50W 材の方が激しく、この試料はペスト化した。一方、H-50W 材では、ペストは起こらず、およそ1700K (2.5時間) に達してからは再び重量が徐々に増加している。図6は、急速昇温と低速昇温によって形成された酸化皮膜の表面に示しており、前者の場合には極めてなめらかで緻密であるのに対し、低速昇温で形成された酸化皮膜の表面はラフで数 μm 程度のピンホールもみられる。このピンホールは MoO_3 あるいは WO_3 の揮発が続いていることを示しているならば、約2.5時間以降の動力学的挙動は微量のそれら酸化物の揮発と Si の酸化が相殺した結果であるかもしれない。

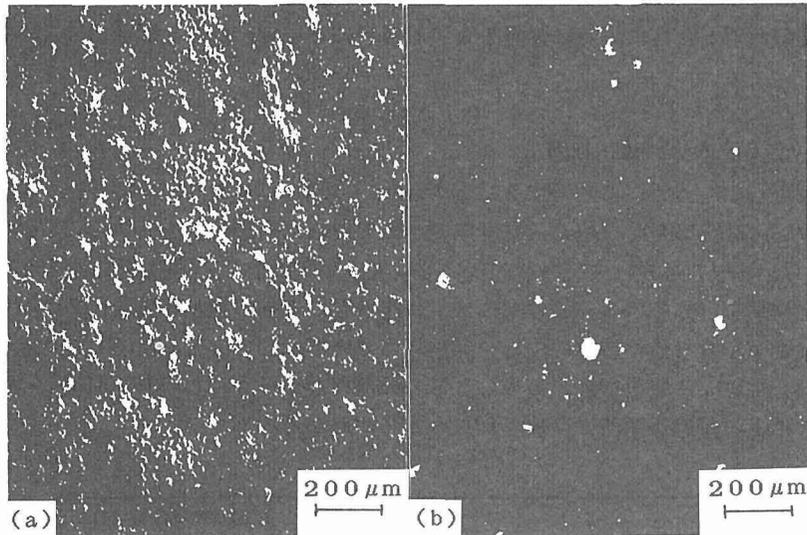


図6 H-50W 材に形成された酸化皮膜の表面構造
(a) 低速昇温による酸化 (b) 急速昇温による酸化

次にペスト化について考えてみる。急速昇温によって、ペスト化が起こり易い900K 付近の温度での酸化を防止した場合には、多孔質材料である A-50W 材でもペスト化は起こらなかった。また、緻密質の H-50W 材では、低速昇温過程においてもペスト化までには至らなかった。さらに、前節で述べたように、多孔質材料である A-M 材は昇温方法に依らずペスト化は起こらず、良好な耐酸化性を示した。これらの結果は、ポアやクラックなどの存在はペスト化に対しては必要な条件ではあるが、十分な条件ではなく、 WSi_2 の存在が十分な条件を与えていることを示している。言い換えると、 WSi_2 は MoSi_2 のペスト化を容易にする化合物であるといえる。勿論、昇温速度も重要な因子で、 MoSi_2 - WSi_2 固溶体がポアやクラックなどの欠陥を有し、低い速度で昇温されるならば、ペスト化が起こり易いと結論することができる。特に WSi_2 の影響は強く、図7に示したように、A-50W 材では急速昇温の場合ペスト化は起こらなかったものの、その前駆的ともいえる粒界あるいはクラックでの酸化が多くみられた。比較のため、同条件で酸化を行った A-M 材の断面写真も示しているが、同じく欠陥が多く存在するにもかかわらず WSi_2 が含まれていない材料では上述した局部的酸化は観察されなかった。

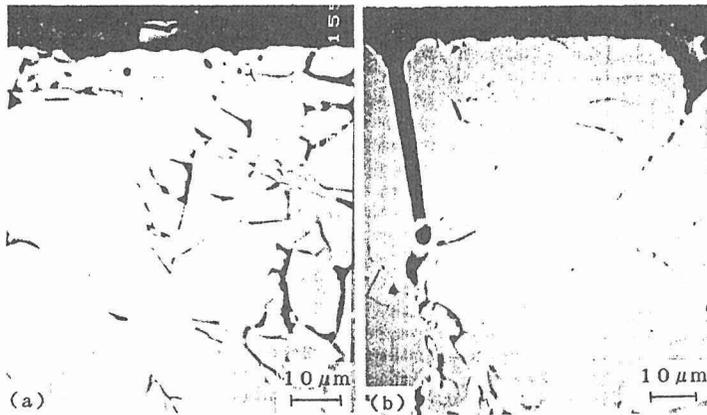


図7 急速昇温で形成された酸化皮膜の断面構造
(a) A-M材 (b) A-50W材

さらに、WSi₂の影響として、MoSi₂ よりもかなり高い温度までペスト反応が起こることが予想される。Yefimenko らの WSi₂ の空気中(酸素分圧：約 2×10^{-4} Pa)酸化に関する研究³¹⁾によれば、WSi₂ は1573K 以上ではきわめて良好な耐酸化性を示すものの、1473K という高温においてさえ顕著な WO₃ の生成とその揮発が起こる。このことは、図1の領域Iと領域IIの境界線を著しく高温側へ移行させることを意味しており、本材料の温度条件をさらに厳しいものにすることが推察できる。

以上のように、WSi₂ は MoSi₂ のペスト化に強い影響を持つため、その濃度に注意を払わなければならない。図8は WSi₂ 濃度をパラメータとした MoSi₂-WSi₂ の酸化における動学的挙動を示している。ここで使用した試料はアーク溶解法で作製した多孔質体であり、緻密質体よりも

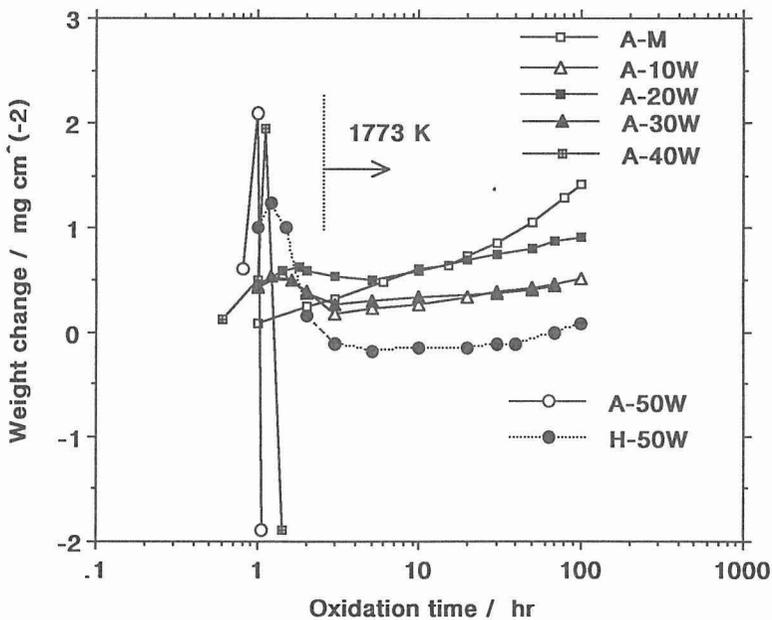


図8 MoSi₂-WSi₂ 固溶体の酸化挙動に及ぼす WSi₂ 濃度の影響

ペスト化に敏感であるが、 WSi_2 濃度の30mole%と40mole%の間には挙動に大きな差がみられる。このような挙動は WSi_2 濃度の決定に対し、ひとつの指針を与えているものと考えられる。

3.5 $MoSi_2$ 基複合材料の酸化挙動

$MoSi_2$ 基複合材料に関する研究が盛んに行われるようになってきたのはここ数年のことであり、耐酸化性に及ぼす添加物の影響については明らかではない。ここでは耐酸化性、 $MoSi_2$ 中での相安定性、強度などの点から、現在 $MoSi_2$ の強化材として有望視されている SiC および SiC-ZrO₂ の耐酸化性に及ぼす影響について述べる。

図9は、本研究で使用した3種の複合材料の1773Kにおける酸化挙動を示している。この図には、急速昇温 (R. H-U) による酸化と低速昇温 (S. H-U) による酸化を併せて示してある。V-M-5SC 材では昇温方法による酸化挙動の差は認められなかった。このことは同じ製法によって作製された SiC を含まない V-M 材においても、ほぼ同様な挙動であり、理論密度の約98%という高密度体であることが理由として推察される。また、SiC の量も約5vol. %と少ないため、その酸化挙動に与える影響も認められなかった。それに対し、M-10SC-10YZ および M-40SC 複合材料では、昇温方法によって酸化挙動に明確な差が生じている。この差は、多量の SiC を含む M-40SC 材で大きく、SiC 濃度との相関性がみられる。一方、酸化による重量増加は、M-10SC-10YZ 材が両昇温方法の場合とも最も大きく、ZrO₂ の添加は $MoSi_2$ の耐酸化性を劣化させることが判る。以下に、耐酸化性劣化の原因となる酸化皮膜構造に及ぼす SiC および ZrO₂ の影響について述べる。

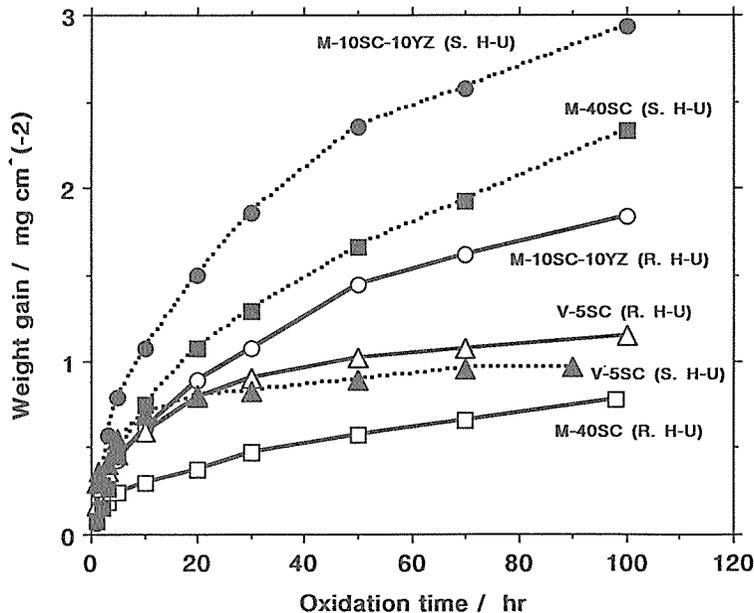


図9 各種 $MoSi_2$ 基複合材料の酸化挙動

図10は低速昇温で酸化を行った M-40SC 材に形成された酸化皮膜の表面構造を示している。この昇温方法によって酸化された場合には、写真にみられるようなクレーター状の構造を呈した箇所が数多く観察された。これは、SiC の酸化で生成した CO ガスのバブルが SiO₂ 皮膜から抜けた結果形成されたものと考えられ、このような構造が酸素の内方への供給を促進し酸化速度の増加につながったものと考えられる。なお、急速昇温による酸化の場合には、図10にみられるような

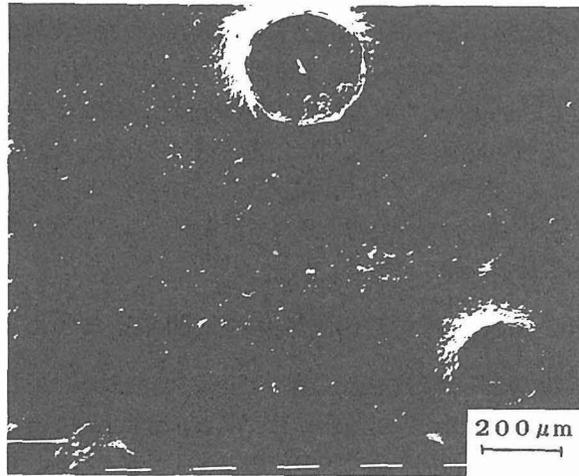


図10 低速昇温で形成された M-40C 材の酸化皮膜表面

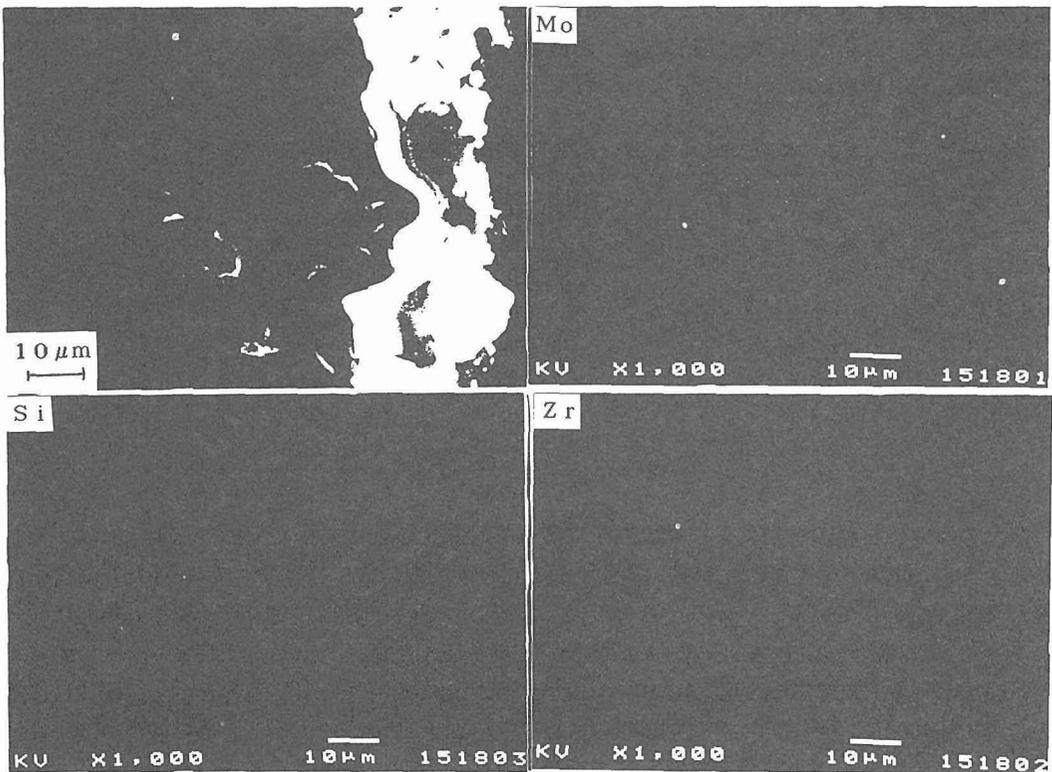


図11 低速昇温で形成された M-10SC-10YZ 材の酸化皮膜断面

酸化皮膜の欠陥は観察できなかった。このことは、1773K での等温酸化過程において SiO₂ を形成する Si の供給源は、主として MoSi₂ であることを示している。低温領域においては SiO₂ の粘性等の原因により保護性のある SiO₂ 膜が形成され難く、SiC の酸化も活発に起こったことが推察される。低速昇温における酸化速度の上昇はこのように SiC の酸化挙動が影響しているものと考え

れる。

図11は低速昇温で酸化を行った M-10SC-10YZ 材に形成された酸化皮膜の断面構造と特性 X 線像を示している。SiO₂ マトリックス内にみられる塊状の白色相は ZrSiO₄ である。ZrO₂ は SiO₂ と反応し、酸化皮膜内で凝集し massive な粒を形成していることがわかる。写真でみられるように、この相が存在する位置での酸化皮膜は、SiO₂ 単相 (写真のほぼ中央) の酸化皮膜よりも厚くなっている。それゆえ、ジルコンの形成は、それ自体あるいは SiO₂ との粒界が酸素の短絡拡散路となり、本材料の耐酸化性を劣化させたものと考えられる。なお、このような酸化皮膜構造は急速昇温による等温酸化の場合もほぼ同様であった。

4. MoSi₂ 基材料の耐酸化性に関するまとめ

本実験において酸化皮膜の成長が放物線則に従うと近似できた試料に対してその速度定数を求めた結果を表 3 に示した。ここで k_p^{H-U} は急速昇温による等温酸化から得られた放物線速度定数であり、 k_p^{H-U} は毎分 10K の昇温過程を経た後の放物線速度定数である。酸化速度はベース材料である MoSi₂ が小さく、複合材料、特に M-10SC-10YZ 材が最も耐酸化性に劣ることがわかる。また、MoSi₂-WSi₂ 固溶体は、等温酸化である限り、WSi₂ は耐酸化性にほとんど影響を与えていないが、昇温過程での挙動すなわちペスト化には十分な注意を必要とする。なお、H-M 材の k_p^{H-U} 値が際立って小さいのは、先に述べたように微量の MoO₃ の揮発が継続しているための見掛けの現象であると思われる。

表 3 本研究で求められた 1773K における放物線速度定数 ($g^2cm^{-4}hr^{-1}$)

試料	$k_p^{H-U}(x10^{-9})$	$k_p^{H-U}(x10^{-9})$
S-M	1.1	6.0
A-M	1.0	19
H-M	3.3	1.4
H-50W	1.9	—
A-50W	2.0	—
M-40SC	6.0	53
M-10SC-10YZ	32	82

以上のように材料の種類および昇温方法によって、酸化挙動は大きく変化するが、表 3 からわかるように、高温での等温酸化挙動、換言すると固有の高温耐酸化性はすべての MoSi₂ 基材料が優れた特性を有しているといえる。ちなみに、参考として現在耐熱合金組成として一般的に知られている Ni-20Cr-2Al 合金 (Cr₂O₃ 形成合金) と Ni-15Al 合金 (Al₂O₃ 形成合金) を例に挙げると、MoSi₂ 基材料の放物線速度定数 $10^{-8} \sim 10^{-9} g^2cm^{-4}hr^{-1}$ と同等の速度定数を示す温度は、前者の合金で約 1000K、後者の合金で約 1300K である³²⁾。このことから MoSi₂ 基材料が耐酸化性に優れ、将来の超高温用耐熱構造材料として期待されている理由が理解できる。

参考文献

- 1) E. Defacqz : Compt. Rend., vol. 144, 1424 (1907)
- 2) O. Honigschmid : Karbide and Silicide, Halle, 195 (1914)
- 3) Y. Umakoshi, T. Hirano, T. Sakagami and T. Yamane : Scripta Metall., vol. 23, 87 (1989)

- 4) H. Wiedemeier and M. Singh: J. Mater. Sci., vol. 27, 2974 (1992)
- 5) 馬越 佑吉: 日本金属学会報, vol. 30, 72(1991)
- 6) J. J. Petrovic, R. E. Honnell and A. K. Vasudevan: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 194, 123 (1990)
- 7) J. J. Petrovic and R. E. Honnell: Ceram. Eng. Sci. Proc., vol. 11, 734 (1990)
- 8) J. J. Petrovic and R. E. Honnell: J. Mater. Sci., vol. 25, 4453 (1990)
- 9) A. K. Bhattacharya and J. J. Petrovic: J. Am. Ceram. Soc., vol. 74, 2700 (1991)
- 10) J. M. Yang, W. Kai and S. M. Jeng: Scripta Met., vol. 23, 1953 (1989)
- 11) J. M. Yang and S. M. Jeng: J. Mater. Res., vol.6, 505 (1991)
- 12) S. Maloy, A. H. Heuer, J. Lewandowski and J. J. Petrovic: J. Am. Ceram. Soc., vol. 74, 2704 (1991)
- 13) R. M. Aiken: Proc. 15th Annual Conf. on Compo. and Adv. Ceramic Mater. (Jan. 1991), 1643 (1991)
- 14) F. D. Gac and J. J. Petrovic: J. Am. Ceram. Soc., vol. 68, C-200 (1985)
- 15) W. G. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlman: "Intoroduction to Ceramics", John Wiley & Sons, 240 (1975)
- 16) F. J. Norton: Nature, vol. 191, 701 (1961)
- 17) E. L. Williams: J. Am. Ceram. Soc., vol. 48, 190 (1965)
- 18) C. D. Wirkus and D. R. Wilder: J. Am. Ceram. Soc., vol. 49, 173 (1966)
- 19) P. I. Glushko, G. I. Postogvard, N. S. Pugachev, S. F. Dudnik and V. P. Podtykan: Zashchita Metallov (English Translation), vol. 13, 222 (1977)
- 20) E. Fitzer and K. Reinmuth: Vortrag Nr. 37.6 (1968)
- 21) E. Fitzer: Proc. of the Second Plansee Seminar (Ed.F. Benesovsky), Springer-Verlag, Wien, 56 (1955)
- 22) J. B. Berkowitz-Mattuck, P. E. Blackburn and E. J. Felten: Trans. TMS-AIME, vol. 233, 1093 (1965)
- 23) J. H. Westbrook and D. L. Wood: J. Nucl. Mats, vol. 12, 208 (1964)
- 24) E. Fitzer and J. Schwab: Metall, vol. 9, 1062 (1955)
- 25) O. Rubisch: Ber. Dtsch. Keram. Ges., vol. 41, 120 (1964)
- 26) J. Schlichting and S. Hofmann: High Temp.-High Press., vol. 10, 349 (1978)
- 27) E. Fitzer and W. Remmele: Proc. Int'l Symp. on Corros. Degradation of Ceram. (J. Am. Ceram. Soc., 1990)
- 28) V. A. Lavrenko: Zashchita Matallov, vol. 11, 57 (1975)
- 29) R. W. Bartlett: Report No. ASD-TDR-63-753, Part I, (1963)
- 30) A. U. Seybolt and J. H. Westbrook: Report No. ASD-TDR-63-309, Part II, 38 (1964)
- 31) L. N. Yefimenko, Y. P. Nechiporenko, and V.N. Pavlov: Fiz. Metal. Metalloved., vol. 16, 931 (1963)
- 32) C. G. Giggings and F. S. Pettit: J. Electrochem. Soc., vol. 108, 1782(1971)