パルス通電焼結法による珪化物基超高温材料の作製

Fabrication of Disilicide-Based Ultra-High Temperature Materials by Spark Plasma Sintering Method

01120

研究代表者 北海道大学エネルギー先端工学研究センター

教授 黒川 一 哉 Kazuya Kurokawa

共同研究者 北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻

助教授 大 笹 憲 一 Kenichi Oosasa

Silicides are receiving much attention as high-temperature materials having extremely-high oxidation resistance based on the formation of a protective silica scale. However, they are limited in application because of their brittleness. Therefore, the use of them as coatings on refractory metals, which have poor oxidation resistance, is strongly desired.

Spark plasma sintering is well known as a useful and simple sintering method. However, the effect of spark between particles on sintering has not been clarified yet. In the present study, sintering behavior of electrically-conductive materials (some metal silicides such as MoSi_2 , FeSi_2 , CoSi_2 , CrSi_2 , and VSi_2) was studied. Based on the results, it was concluded that with sintering of the conductive materials the spark effect was exhibited. In addition, fabrication of dense disilicides can be easily achieved by the application of spark plasma sintering method.

The mechanism of oxidation of silicides has not been clarified. In other words, it is not well-known that a protective silica scale is formed in what kind of silicides. This review focuses on the classification of oxidation behavior in silicides.

研究目的

1500℃以上の温度環境で使用可能な耐酸化性超高温材料の開発に関しては、高温機器の性能向上のみならず、地球環境保護（ CO_2 ガス排出削減、省資源など）の観点から、ここ数年特に米国において極めて活発な研究が展開されてきている。その候補材料として、Si基セラミックス、炭素基複合材料、高融点金属などが挙げられている。そのなかでも MoSi_2 を中心とする金属ダイシリサイドは、融点が高く、極めて優れた耐酸化性保護皮膜である SiO_2 皮膜を形成するものが多いため、将来の耐酸化性超高温材料として期待されている。優れた耐酸化性を有するダイシリサイド基材料の開発

は、将来の発電用超高温ガスタービン、水素燃焼タービンの開発などエネルギー関連分野を中心に影響が大きく、その波及効果は図り知れない。

しかし、ダイシリサイドは溶融法で作製した場合に粒径が大きくなり、しかも一般に脆性であるため冷却時にマイクロクラックが導入されやすい。そのため焼結法での作製が望まれている。本研究では、パルス通電焼結法（通称SPS焼結法）によって融点の異なる各種ダイシリサイドの焼結挙動を調べた。また、ダイシリサイドの酸化現象は複雑であり、その統一的な酸化機構の確立が望まれている。本研究では各種ダイシリサイドの酸化特性に関する分類について総合的な検討を行った。

研究成果の概要

1. ダイシリサイドの焼結

Fig. 1は焼結挙動の一例として、 CoSi_2 の40MPaの圧縮応力下での焼結挙動を示している。 CoSi_2 の焼結は、約1130Kの温度で始まり、温度上昇とともに急激に緻密化が進行し、約1240Kの温度で焼結が完了していることがわかる。このような測定から、各ダイシリサイドの焼結開始温度と終了温度を求め、それらの融点との関係を示したのがFig. 2である。焼結終了温度はダイシリサイドの融点とともに増加しているのに対し、焼結開始温度は融点にほとんど依存せず1100K前後の温度とほぼ一定である。また、圧縮応力依存性をみても、焼結終了温度は応力の増加とともに低下している

Fig. 1 CoSi_2 の焼結挙動

傾向が認められるのに対し、焼結開始温度には応力依存性が見られない。焼結が拡散過程を伴った現象であることを考慮すると、焼結終了温度と融点の関係は妥当な結果であるといえるが、焼結開始温度が融点に依存せずほぼ一定であることおよび圧縮応力にも依存性が見られないことは、焼結初期に粒子間で放電現象が生じ局部的に温度上昇が起きていることを間接的に示しているものと考えられる。なお、アルキメデス法によって測定した作製した各ダイシリサイド焼結体の密度をTable 1に示しており、緻密な焼結体が得られていることが認められる。

以上の結果から、ダイシリサイドの焼結に対して、パルス通電法の適用は緻密な焼結体を簡便に得るうえで非常に有効であることが認められた。

2. ダイシリサイドの高温酸化特性

シリサイドの酸化においては、シリカ (SiO_2) 皮膜を形成するか否かが重要な問題である。それに影響する因子として、①皮膜内酸素イオンとシリサイド内Siの拡散係数の相対的關係、②皮膜/下地界面での熱力学(金属、Siおよび酸素のポテンシャル)が挙げられるが、さらに③金属酸化物の蒸発が強く関与する場合もある。本稿では、これらの因子(しかし、残念ながら①に関するデータは十分とはいえない)を考慮して、筆者らの結果を基にシリサイドの高温酸化挙動の分類を行い、どのようなシリサイドが優れた耐酸化性を示

Table 1 SPS法で作製した焼結体の相対密度

	CrSi_2	FeSi_2	CoSi_2	VSi_2
20 MPa	95.3 %	97.4 %	100 %	100 %
30 MPa	96.3 %	96.8 %	99.4 %	100 %
40 MPa	96.3 %	98.0 %	97.2 %	100 %

Fig. 2 ダイシリサイドにおける焼結開始温度および焼結終了温度と融点の関係

すかについて本研究で得られた結果の概要を述べる。

2.1 高温酸化挙動の分類

シリサイドが酸化雰囲気中に曝された瞬間には金属とSiと同時に酸化される。下地からのSiの供給が SiO_2 皮膜形成に十分であるならば、その後の酸化では SiO_2 のみが形成されることになる。しかし、この場合でも金属と酸素の親和力がSiのそれよりも大きいときには、金属の酸化も進行することになる。したがって、 SiO_2 単独皮膜形成には基本的に金属と酸素の親和力がSiのそれより小さいことが要求される。この定量的取扱いのためには、拡散係数など動力学データに基づいて酸化皮膜/シリサイド界面での各元素の活量を明確にする必要がある。しかし、現段階ではそのデータが不十分であるため、熱力学データを基にどのようなシリサイドが SiO_2 皮膜形成に有利であるかを考えてみる。

Fig. 3は、一例として、熱力学ソフトMALT2を用いて作成した1773KでのMo-Si-O系およびTa-Si-O系状態図を比較して示している。 SiO_2 と金属酸化物の同時生成が進行するとき、酸化皮膜/シリサイド界面ではそれらの酸化物とシリサイドの3相が共存する（ただし、 MoSi_2 の場合にはMo相まで、 TaSi_2 の場合には Ta_2Si 相までSiの活量が低下する）ことになる。Mo-Si-O系においてこのような条件が成立するためには、SiとMoの活量比（ $a_{\text{Si}}/a_{\text{Me}}$ ）が約 10^{-10} と著しく小さく、かつ酸素分圧も約 10^{-3}Pa と高くなければならない。言い換えると、 MoSi_2 では、酸化皮膜/シリサイド界面でのSi活量の著しい低下および酸素分圧の著しい上昇が起こらないかぎり、Mo酸化物の形成までは到達し難く、それゆえ SiO_2 皮膜形成条件が成立しやすい

ことを示唆している。一方、Ta-Si-O系では、Mo-Si-O系と比較して活量比で約7オーダー高く、酸素分圧も約7オーダー低くなっており、 MoSi_2 よりも同時酸化が起こりやすいことを示している。このような尺度（金属またはシリサイド-金属酸化物- SiO_2 3相共存時の $a_{\text{Si}}/a_{\text{Me}}$ 値と酸素分圧）を用いて各種ダイシリサイドを比較したのがFig. 4である。MoおよびWのダイシリサイドと他のダイシリサイドとの間には大きな差が認められ、前者以外のダイシリサイドでは母材中のSiの拡散係数がよほど大きくないかぎり SiO_2 単独皮膜形成には至り難いことが推察される。実際に、 SiO_2 単独皮膜が形成される（温度範囲は限定されるが）のはこれらのダイシリサイドのうち MoSi_2 、 WSi_2 、 VSi_2 である。ここで VSi_2 も含まれていることは、上述の熱力学

Fig. 4 金属またはシリサイド-金属酸化物- SiO_2 3相共存時の $a_{\text{Si}}/a_{\text{Me}}$ 値と酸素分圧の関係

Fig. 3 1773KにおけるMo-Si-O系とTa-Si-O系状態図

的条件の他に金属酸化物の蒸気圧も SiO_2 単独皮膜形成に強く影響していることが推察される。すなわち、金属酸化物の蒸気圧が高いシリサイドでは、酸化初期におけるその酸化物の蒸発によって結果的に SiO_2 のみが酸化皮膜として残ることになる。

筆者らはここ数年このような各種シリサイドの高温酸化挙動並びに酸化皮膜構造について調べてきた。その結果を推定された酸化経路とともにFig. 5に示す。各シリサイドの融点が異なるため、酸化温度範囲は統一されていないが、酸化経路および耐酸化性は概ね図のように表すことができる。

多くのシリサイドでは、Siよりも金属の方が酸素との親和力は小さい。この場合、下地からのSiの供給が十分であるか、または金属酸化物の蒸気圧が高いときに SiO_2 皮膜を形成し、その後の酸化では SiO_2 皮膜のみが成長する。そのような SiO_2 単独皮膜を形成するシリサイドとして、 CoSi_2 と FeSi_2 、さらに高温領域での MoSi_2 と WSi_2 が挙げられる。両者に形成される酸化皮膜はアモルファス SiO_2 から成る緻密な保護性皮膜となっている。 CoSi_2 と FeSi_2 では下地からのSiの供給が、また MoSi_2 および WSi_2 では酸化初期における金属酸化物の蒸発が SiO_2 単独皮膜の形成に強く影響していると推察される。 CoSi_2 および FeSi_2 は融点あるいは高温での相安定性の点において超高温環境での使用に問題があるが、少なくとも1273K程度の温度までは極めて優れた耐酸化性を示す。 MoSi_2 や WSi_2 は高温領域できわめて優れた耐酸化性を示すが、特に WSi_2 では広い低温領域で起きる同時酸化の抑制が必要である。 CrSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 では、金属と酸素との親和力がSiのそれと比較的近いこともあり、金属とSiの同時酸化が酸化中続き、酸化皮膜は金属酸化物と SiO_2 の混合(あ

るいは複層)皮膜となる。ただし、 CrSi_2 の場合は、下地側から SiO_2 層/ Cr_2O_3 層の二層構造を呈することおよび Cr_2O_3 層自体が優れた耐酸化性を与えるため、 NbSi_2 や TaSi_2 とは異なり優れた耐酸化性を示す。

一方、金属と酸素の親和力がSiのそれより大きくても、広い温度範囲にわたって比較的優れた耐酸化性を示すシリサイドに VSi_2 がある。 VSi_2 は、1173K以上では酸化初期におけるV酸化物の蒸発により結果的に SiO_2 単独皮膜を形成するが、それより低い温度域においても混合酸化物皮膜形成ながら優れた耐酸化性を示す。

2.2 SiO_2 皮膜形成と蒸気圧の関係

上述したように、 MoSi_2 、 WSi_2 、 VSi_2 などのダイシリサイドの酸化では、金属酸化物の蒸発が SiO_2 皮膜形成に強い影響を及ぼしている。酸化皮膜の観察に基づいて、 SiO_2 皮膜形成と蒸気圧の関係について示したのがFig. 6である。金属酸化物の蒸気圧が約10Paになる温度以上で SiO_2 単独皮膜を形成することが認められた。

2.3 SiO_2 皮膜の自己修復性

SiO_2 単独皮膜が形成されたとしてもそれがすぐに保護性(換言すると緻密な SiO_2 皮膜)を示すわけではない。例えば $\text{ReSi}_{1.75}$ は Re_2O_7 の蒸気圧が極めて高いため、773Kの温度でも SiO_2 単独皮膜を形成するが、それが保護性を示すのは1373K以上であり、それ以下の温度では多孔質である。一方、 MoSi_2 および VSi_2 では、少なくともそれぞれ1100Kおよび1200K以下の温度から保護性の高い SiO_2 皮膜を形成する。このことは、シリサイド間で SiO_2 皮膜の自己修復性(Self-healing)が異なっていることを示唆している。

Fig. 5 ダイシリサイドの酸化経路図

Fig. 6 金属酸化物の蒸気圧と温度との関係

今後の研究の見通し

1273K以下の温度領域での耐酸化性は FeSi_2 、 CoSi_2 および CrSi_2 が特に優れており、 VSi_2 も比較的良好な耐酸化性を示す。しかし、 VSi_2 を除いてこれらのシリサイドは融点、相安定性、金属酸化物(Cr_2O_3)の蒸発などの観点から1273Kを超える超高温下での使用には向かない。 VSi_2 も融点がそれほど高くはなく、超高温下での使用に耐えるのは基本的に MoSi_2 であると思われる。

上述したようにダイシリサイドは将来の耐酸化性高温材料としてのポテンシャルは極めて高いが、その耐用温度はダイシリサイドの種類によって異なる。このような点を踏まえ実環境への適用を考える指針を本研究は与えている。実際の適用に関しては、比較的脆性な材料であることを考慮し、単体使用よりもむしろコーティング材料としての応用が適当であると考えられる。ダイシリサイドは金属的特性を有しており、熱膨張係数差という観点からもセラミックスよりは金属と

の適合性に優れていると推察される。

以上の結果を踏まえ、今後耐酸化性超高温材料創製のために高融点合金(Nb基など)への MoSi_2 コーティング、また廃棄物発電環境対応としてFe基合金への FeSi_2 あるいは CrSi_2 コーティングとしてのダイシリサイドの有効活用を考え一部研究を開始し、良好な結果を得ている。その際の問題は下地金属とダイシリサイド間での物理化学的適合性(反応性)にあり、その改善を現在検討している。

本助成金による主な発表論文

- 1) J. Kuchino, K. Kurokawa, T. Shibayama, and H. Takahashi, "Effect of Microstructure on oxidation resistance of MoSi_2 fabricated by spark plasma sintering", *Vacuum*, vol.73, p.623-628, (2004).
- 2) 松下真也, 黒川一哉, "放電プラズマ焼結したB添加 NbSi_2 の高温酸化挙動", 傾斜機能材料論文集, p.189-194, (2004).