

耐超高温酸化性材料および 耐高温腐食性材料としての 金属ダイシリサイド

黒川 一哉*

1. はじめに

ジェットエンジンや発電用ガスタービンには Ni 基超合金が使用されている。しかし、効率の上昇を目的とした高温化は Ni 基超合金の耐用温度を超える。そのため、その上に CoNiCrAlY 等のコーティング、さらには遮熱のための ZrO_2 のトップコートが施されている。さらなる高効率を目指した場合、従来の遮熱コーティング材料システムでは対応ができなくなるため、無冷却で使用できる新しい構造材料の開発が必要とされている。そのための候補材料として、炭素基材料、高融点金属、セラミックスなどいくつか挙げられているが、これらのうち耐酸化性が期待できるのは Si 基セラミックス (SiC , Si_3N_4) と金属ダイシリサイド (MSi_2) などのシリカ皮膜形成材料 (SiO_2 -formers) である。しかし、Si 基セラミックスは靱性などに起因した信頼性に問題がある。金属ダイシリサイドもこの点では同様であるが、金属結合性の割合が高いため高温での靱性が期待できる⁽¹⁾。それゆえ、超高温材料としてのポテンシャルが高い⁽²⁾。

金属ダイシリサイドは Si 濃度が高いため、基本的には SiO_2 単独皮膜を形成しやすい。しかし、すべての金属ダイシリサイドが SiO_2 単独皮膜を形成するわけではなく、むしろ Si の選択酸化が起きる金属ダイシリサイドは少ない。金属ダイシリサイドの酸化挙動は、 $MoSi_2$ の例に見られるように温度依存性が強くやや複雑であり⁽³⁾、良くわかっていないことも多い。本稿では、特に各種金属ダイシリサイドに形成される酸化皮膜の分類、 SiO_2 単独皮膜を形成しにくい金属ダイシリサイドの耐酸化性改善法に的を絞って述べていただく。また、 SiO_2 皮膜形成材料は超高温材料としての期待が大きい、それ以外の環境、例えば硫黄や塩素などのアグレッシブな元素を含む環境(複合ガス、熔融塩環境など)でも優れた耐高温腐食性を示すことはあまり知られていない。このことは将来の高効率石炭燃焼発電用ボイラ材料にも関係すると思われるので、金属ダイシリサイドの応用例として紹

介させていただく。

2. 金属ダイシリサイドの高温酸化

(1) 酸化の熱力学に基づいた分類

金属ダイシリサイドが SiO_2 単独皮膜を形成するための必要条件として以下の(a)と(b)が挙げられる。

- (a) 金属と酸素の親和力が Si のそれと比較してかなり小さいこと
 - (b) シリカ皮膜中の酸素(分子あるいはイオン)の拡散係数よりもシリサイド中の Si の拡散係数の方が大きいこと
- ただし、(b)に関しては、 SiO_2 中の酸素の拡散係数についてのデータは多く報告⁽⁴⁾⁻⁽⁹⁾されているが、シリサイド中の Si の拡散係数については十分なデータがない。そのため、ここでは特に(a)の観点に基づいて金属ダイシリサイドの高温酸化を分類してみる⁽¹⁰⁾。

上記条件に適合する金属ダイシリサイドとして $FeSi_2$ 、 $CoSi_2$ が挙げられ、これらの金属ダイシリサイドでは、Si の選択酸化により SiO_2 皮膜が形成される⁽¹¹⁾。 $CrSi_2$ も、基本的には $FeSi_2$ や $CoSi_2$ と同様に Si の選択酸化により SiO_2 単独皮膜を形成すると予想されるが、実際には下地側から SiO_2 層と Cr_2O_3 層から成る2層構造皮膜を形成する⁽¹²⁾。ただし、 Cr_2O_3 層の厚さは SiO_2 層と比較して無視できるほど薄い。

(a)および(b)の条件を十分に満たしていない場合でも、 $MoSi_2$ や WSi_2 に見られるように、金属酸化物の蒸気圧が高いと、その金属酸化物は酸化初期のうちに蒸発し基材表面には SiO_2 だけが残る。その SiO_2 皮膜が緻密であれば、 SiO_2 皮膜/下地界面の酸素分圧は SiO_2 の解離圧に近くなるため、その後の酸化では金属元素は酸化されず SiO_2 のみが成長することになる。ただし、このような酸化挙動は温度依存が強く(金属酸化物の蒸発と SiO_2 の焼結・緻密化のため)、温度が高いほど SiO_2 単独皮膜を形成しやすい。 $MoSi_2$ では (MoO_3 と SiO_2) の混合酸化物皮膜形成から SiO_2 皮膜形成へ

* 北海道大学教授；大学院工学研究院 附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目) Metal Disilicides as Ultra-High Temperature Oxidation-Resistant and High-Temperature Corrosion-Resistant Materials; Kazuya Kurokawa (Center for Advanced Research of Energy and Materials, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)
Keywords: metal disilicide, high-temperature oxidation resistance, improvement of oxidation resistance, classification of oxide scale structure, high-temperature corrosion resistance
2013年5月30日受理[doi:10.2320/materia.52.428]

の遷移温度は 1073 K 程度⁽¹³⁾である。しかし、 WSi_2 では WO_3 の蒸気圧の温度依存性が小さいため、混合酸化皮膜形成から SiO_2 皮膜形成への遷移温度範囲はかなり広くなる⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

金属酸化物の蒸発と SiO_2 皮膜形成の関係についての例として、 WSi_2 の酸化による質量増加量の温度依存性と形成された酸化皮膜断面の構造をそれぞれ図 1⁽¹⁵⁾と図 2⁽¹⁵⁾に示す。1273 K 以下の温度では WO_3 の蒸気圧が低いいため、 WO_3 と

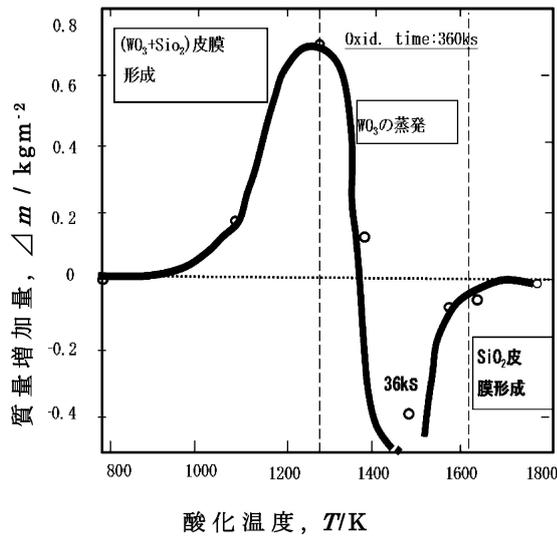


図 1 WSi_2 の酸化による質量増加量の温度依存性⁽¹⁵⁾。

Oxid. temp.	Schematic of scale	Oxidation time
773K	Mixed oxide scale WO ₃ + SiO ₂ WSi ₂	100h
	Micrograph of mixed oxide scale	
1073K	Mixed oxide scale WO ₃ + SiO ₂ WSi ₂	100h
	Micrograph of mixed oxide scale	
1273K	Double layer scale O ₂ ↓ WO ₃ ↑ SiO ₂ WO ₃ + SiO ₂ WSi ₂	50h
	Micrograph of double layer scale	
1373K	Double layer scale O ₂ ↓ WO ₃ ↑ SiO ₂ WO ₃ + SiO ₂ WSi ₂	100h
	Micrograph of double layer scale	
1473K	Double layer scale O ₂ ↓ WO ₃ ↑ SiO ₂ WO ₃ + SiO ₂ WSi ₂	3h
	Micrograph of double layer scale	
1573K	SiO ₂ scale SiO ₂ WSi ₂	100h
	Micrograph of SiO ₂ scale	
1773K	SiO ₂ scale SiO ₂ WSi ₂	49h
	Micrograph of SiO ₂ scale	

図 2 大気中、各酸化温度で酸化した WSi_2 の断面写真⁽¹⁵⁾。

SiO_2 から成る混合酸化皮膜が形成されている。1423 K 以上になると WO_3 の蒸発が顕著に認められるようになり、酸化皮膜の表面付近では WO_3 の濃度が低くなっている。さらに 1573 K 以上になると WO_3 の蒸気圧が高くなるため酸化初期の内に WO_3 が蒸発し、基材表面には SiO_2 だけが残るようになる。しかし、1573 K で形成されている酸化皮膜はある程度多孔質であり、緻密な SiO_2 単独皮膜が形成されるのは 1698 K 以上の温度である。

蒸気圧と形成される酸化皮膜の関係を図 3⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾に示す。各種金属ダイシリサイドは、金属酸化物の蒸気圧がおおよそ 10 Pa 以上になる温度で SiO_2 単独皮膜を形成するようになる。その温度は、 $ReSi_{1.75}$ で約 500 K、 $MoSi_2$ で約 1100 K、 VSi_2 で約 1200 K、 WSi_2 で約 1700 K である。一方、 $NbSi_2$ や $TaSi_2$ では、金属酸化物の蒸気圧が低いために金属酸化物の蒸発による SiO_2 単独皮膜の形成は期待できず、金属酸化物と SiO_2 の混合酸化皮膜を形成する。また、Ti や Zr など Si よりも酸素親和力の高い金属のダイシリサイドも金属酸化物と SiO_2 の混合酸化皮膜を形成する。

このような結果に基づいて、金属ダイシリサイドに形成される酸化皮膜は次のように分類することができる。

- (i) Si の選択酸化による SiO_2 皮膜形成材料： $FeSi_2$ 、 $CoSi_2$ など
- (ii) 金属酸化物の蒸発による SiO_2 皮膜形成材料： $MoSi_2$ 、 WSi_2 、 VSi_2 、 $ReSi_{1.75}$ など
- (iii) 2層酸化皮膜形成材料： $CrSi_2$
- (iv) 混合酸化皮膜形成材料： $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $TiSi_2$ 、 $ZrSi_2$ など

(2) 高融点金属ダイシリサイドの耐酸化性改善

$FeSi_2$ 、 $CoSi_2$ および $NiSi_2$ では Si の選択酸化によって SiO_2 皮膜形成が形成されるが、これらの金属ダイシリサイドは融点や相変化の問題のため 1273 K を超えるような高温領域では使用できない。高温領域で使用可能な金属ダイシリサイドは、図 4 に融点を示すように、高融点金属と Si の化合物である。したがって、いかに耐酸化性に劣る高融点金属

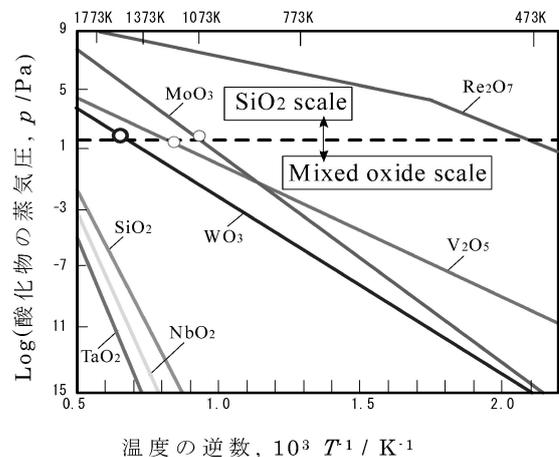


図 3 各種金属ダイシリサイドに形成される酸化皮膜の構造と蒸気圧の関係⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

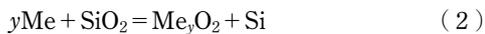
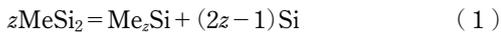
の酸化を防止し、Siだけが酸化されるようにするかが耐酸化性上の重要な課題となる。

TiやZrのダイシリサイド以外の高融点金属ダイシリサイドでもSiO₂皮膜を形成するのは稀であり、かろうじてMoSi₂が約1073 K以上、WSi₂が1573 K以上でSiO₂皮膜を形成するに過ぎない。これでは超高温環境で使用できる金属ダイシリサイドは限定されることになる。それをブレイクスルーするための方法について以下に述べる。

(a) 予備酸化法

電気炉発熱体として広く利用されているMoSi₂は、最初に1273 K以上の温度に加熱することによって予めSiO₂皮膜を形成してから使用することが求められている。ひとたびSiO₂皮膜が形成されると、SiO₂皮膜とMoSi₂の界面での酸素ポテンシャルはSiO₂の解離圧近くまで低下することになり、その後の酸化ではMoの酸化は起きない。同様に、他の金属ダイシリサイドでも予めSiO₂皮膜を形成しておくことができれば、その後の酸化ではSiO₂皮膜だけが成長することになる。そのための必要条件は、SiO₂皮膜と接する金属ダイシリサイド表面のSi活量に着目して、以下のように考えられる⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

SiO₂/金属ダイシリサイド界面で金属酸化物が形成されない場合と金属酸化物が形成される場合の反応式は、それぞれ式(1)と式(2)で表される。



式(1)でのSi活量を $(a_{\text{Si}}^{2z-1})_{\text{silicide}}$ 、式(2)でのそれを $(a_{\text{Si}})_{\text{oxide}}$ とすると、次の比の値が1より大きい場合には式(2)、1より小さい場合には式(1)で示す反応がSiO₂/金属ダイシリサイド界面で起きることになる。

$$(a_{\text{Si}})_{\text{oxide}} / (a_{\text{Si}})_{\text{silicide}} \quad (3)$$

この比の値をいくつかの金属ダイシリサイドに対して示したのが図5⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾である。ここに示した金属ダイシリサイドはいずれも式(3)の比の値が対数値で負になっており、式(1)の反応が進み、金属酸化物の生成は起きないことを意味している。特に、MoSi₂やWSi₂は多少活量変化があっ

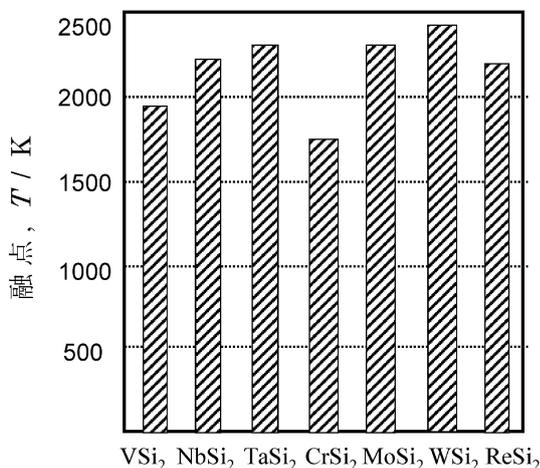


図4 各種金属ダイシリサイドの融点。

も金属酸化物生成には至り難いと推察される。また、TaやNbのシリサイドにおいても熱力学的には、何らかの方法(例えば、Nb₂O₅とSiO₂の解離圧の中間酸素分圧での酸化、PVDやCVDなどの手法によるSiO₂形成)で予めSiO₂皮膜を形成しておくことができれば、その後の酸化において安定してSiO₂皮膜だけが成長させることができる。

(b) 第3元素添加法

予めSiO₂皮膜を形成しなくても、B、Ge、Alなどの第3元素添加によって金属ダイシリサイドの耐酸化性を著しく向上させることができる。金属酸化物とSiO₂の混合酸化物皮膜は一般に多孔質であり酸素ガスの内方浸入が起こりやすく酸化皮膜成長速度を大きくする。しかし、B添加によって流動性の高いシリケートが生成すると、酸化の初期に多孔質混合酸化物皮膜が形成されたとしても封孔されるため酸化皮膜は緻密になる。このような耐酸化性改善の効果はMo₅Si₃、Mo₅Si₃B、WSi₂などで確かめられている⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾。

Bと同様に、Ge添加もゲルマニウムシリケートを生成し耐酸化性の改善に有効である。Geは酸化されるとSiO₂と同じようにガラス質のGeO₂を形成し、更にSiO₂中に固溶するとSiO₂の粘性を低下させる性質を持つ⁽²²⁾。酸化初期の早い段階で酸素拡散能の低いゲルマニウムシリケート層で試料表面が覆われると、その後は酸化皮膜と下地界面での酸素のポテンシャルが著しく低下するためNbの酸化は起こらなくなりSiの選択酸化が進行する。また、GeO₂はB₂O₃と同様に蒸気圧が高いため、酸化時間の経過に伴って揮発、減少し、残存したSiO₂皮膜が高い耐酸化性を保つと考えられる。

一方、BやGeとは機構が異なるが、Siよりも酸素親和力の高いAlをNbSi₂に添加すると、Al₂O₃層が酸化皮膜/下地界面で形成されることが推察され、それによる耐酸化性の改善が期待できる。混合酸化物皮膜の形成によって耐酸化性が乏しいNbSi₂にB、Ge、Alを添加し耐酸化性改善の効果を調べた結果を以下に述べる。

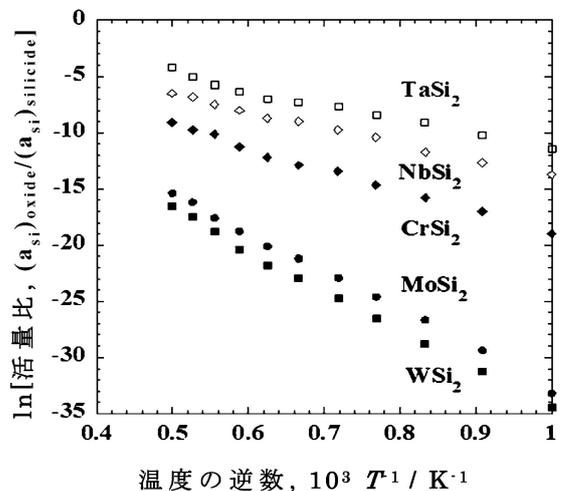


図5 $(a_{\text{Si}})_{\text{oxide}} / (a_{\text{Si}})_{\text{silicide}}$ 活量比の温度依存性⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

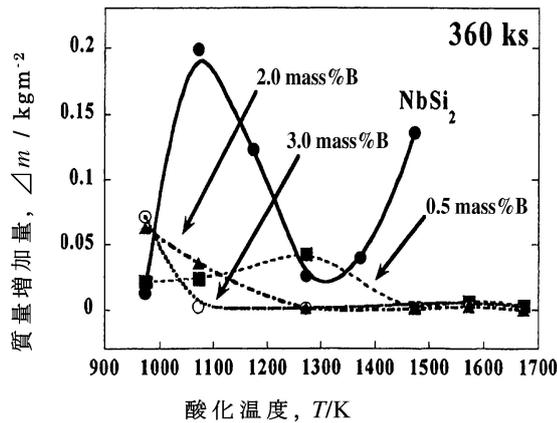


図6 NbSi₂ および B 添加 NbSi₂ 合金の酸化による質量増加量の温度依存性⁽²³⁾.

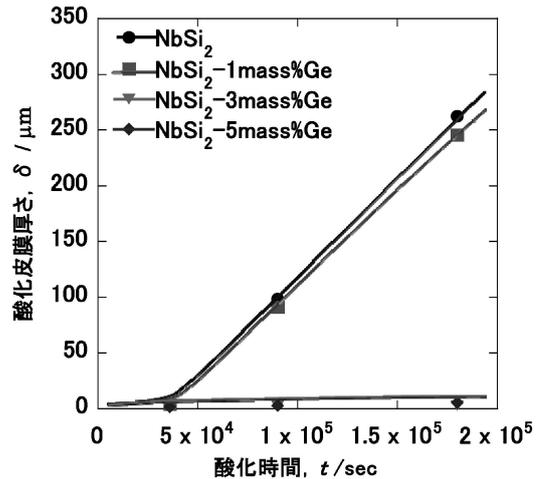


図8 1473 K, 大気雰囲気での酸化で Ge 添加 NbSi₂ 合金に形成された酸化皮膜厚さの経時変化⁽²⁴⁾.

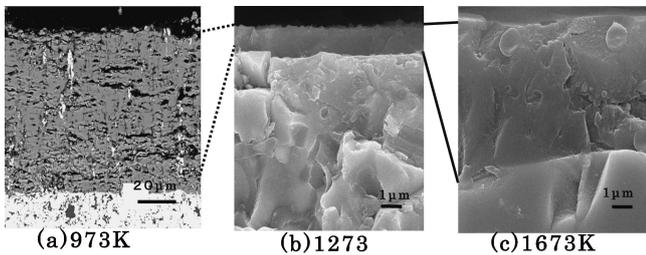


図7 大気中各温度で 100 h 酸化した NbSi₂-3 mass%B 合金の破断面写真⁽²³⁾.

(i) B 添加効果

図6⁽²³⁾に大気中での NbSi₂ および 3 mass% まで B を添加した NbSi₂ の酸化による質量増加量の温度依存性を示す. NbSi₂ の酸化は, ①約 1100 K までは温度の上昇とともに質量増加は大きくなるが, ② 1300 K 付近での質量増加の減少, ③約 1500 K での再び大きな質量増加, ④ 1700 K 付近での質量増加の減少というやや複雑な温度依存性を示す. ②での質量増加の減少は酸化皮膜の多孔質から緻密質への変化, また④での耐酸化性の改善は Si の優先(選択)酸化(SiO₂ 皮膜の形成)による.

一方, NbSi₂ に B を添加すると, 温度依存性が小さくなるとともに, 特に高温域での酸化による質量増加は著しく減少することが認められる. NbSi₂-3 mass%B 合金に形成された酸化皮膜の断面構造を図7⁽²³⁾に示す. B 添加によって非常に緻密で保護性の高い SiO₂ 皮膜(温度上昇および時間の増加とともに B₂O₃ は揮発)が形成されていることがわかる.

(ii) Ge 添加効果

図8⁽²⁴⁾は NbSi₂-Ge 系試料の大気雰囲気中での酸化増量の時間変化を示している. Ge 添加量が 1 mass% 程度では添加効果は見られないが, 3 mass% 以上 Ge を添加すると, 著しく耐酸化性が向上することがわかる.

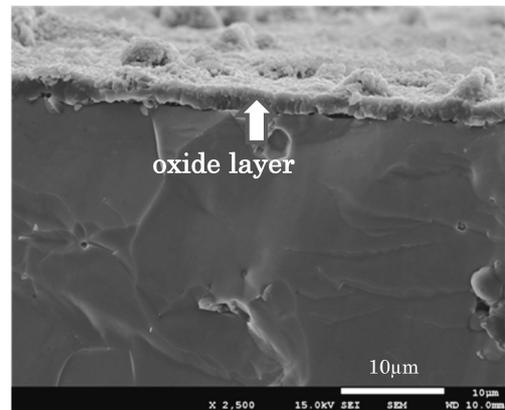


図9 大気中, 1473 K において 50 h 酸化した NbSi₂-5 mass%Al 合金の断面写真.

(iii) Al 添加効果

図9に Al 添加 NbSi₂ に形成された酸化皮膜断面写真を示す. 薄く緻密な酸化皮膜が形成されていることがわかる. 酸化皮膜/下地界面には Al の濃化層(恐らく Al₂O₃ 層)の存在が認められている.

B, Ge, Al の添加効果の比較を表1に示す. いずれの第3元素添加も耐酸化性改善に対してきわめて有効であるが, B 濃度を増加すると Si 相や NbB₂ 相の量も増加するため材料組織は複雑になる. 一方, Ge や Al の場合は少なくとも 5% までは NbSi₂ 中に固溶するという利点がある.

3. 金属ダイシリサイド基材料の耐高温腐食性

前章で述べたように, SiO₂ 皮膜を形成する金属ダイシリサイドは優れた超高温酸化特性を示す. さらに, SiO₂ 皮膜は硫黄や塩素などのアグレッシブな成分を含む高温環境においても優れた特性を示す.

表1 大気中、各温度での50時間酸化で形成された酸化皮膜の厚さ。

	1273 K	1473 K	1673 K (*1773 K)
NbSi ₂	~30 μm	~260 μm	~3 μm
NbSi ₂ -3 mass%B	~1 μm	~2 μm	~5 μm*
NbSi ₂ -5 mass%Ge	—	~2 μm	~2 μm
NbSi ₂ -5 mass%Al	~1 μm	~2 μm	~3 μm*

(1) SiO₂ 皮膜形成材料の耐高温腐食性上の利点

FeO, Fe₃O₄, NiO, Cr₂O₃ などの p 型半導性を示す酸化物では、酸素イオンよりも金属イオンの拡散が優勢であるため、金属/酸化皮膜界面での酸素ポテンシャルはその酸化物の解離圧まで低下する。このような低酸素ポテンシャル界面に硫黄や塩素成分が拡散あるいは浸入してくると、相対的にその成分のポテンシャルが上昇することになる。そのため、雰囲気ガス平衡からは予想されない耐高温腐食性上有害な硫化物や塩化物などが金属/酸化皮膜界面でしばしば生成する。

n 型半導性を示す酸化物である SiO₂ の皮膜では、酸素分子 (SiO₂ がアモルファス相の場合) あるいは酸化物イオン (結晶質の場合) の拡散が優勢であることが知られている⁽⁴⁾⁻⁽⁹⁾。したがって、硫黄や塩素など他成分の SiO₂ 皮膜内でのフラックスが酸素のそれよりも小さい場合には、下地/酸化皮膜界面での他成分の相対的ポテンシャル上昇は起き難いことになる。ちなみに、非晶質 SiO₂ 中での優勢な拡散種は酸素分子であることが知られており、ガス分子の原子間隔 (O₂: 120.7 nm, S₂: 0.1887 nm, Cl₂: 0.1988 nm) を考慮すると、酸素分子が他の酸化剤よりも優先的に内方拡散することが推察される。言い換えると、緻密な SiO₂ スケールが形成される場合、下地/酸化皮膜界面での硫黄や塩素の相対的ポテンシャル上昇は起こり難くなり、結果的に硫化物や塩化物の生成は起き難くなることが予想される。このことを確かめた例を以下に述べる。

(2) SiO₂ 皮膜形成材料の耐高温腐食性

CrSi₂ をベースに Ni を 10 mol% 添加した合金 (CrSi₂ の他少量の (Cr, Ni)Si 相から成っている) を酸素-Na₂SO₄-NaCl 複合ガス環境において 1273 K で高温腐食試験して形成された腐食層の断面構造を図10⁽²⁵⁾に示す。同一雰囲気における STBA 系などの鉄基合金では、酸化皮膜/地鉄界面領域で硫化物や塩化物が顕著に形成されることが確認されている。それに対して、本合金では緻密な SiO₂ 皮膜が形成され、その皮膜内には微量の Na, S, Cl が分布しているが、酸化皮膜/下地界面での硫化物や塩化物の生成は完全に抑制されていることがわかる。

その他の各種 SiO₂ 皮膜形成材料の優れた耐高温腐食性については筆者らの文献⁽²⁵⁾⁻⁽³¹⁾で明らかにされているので参照したい。

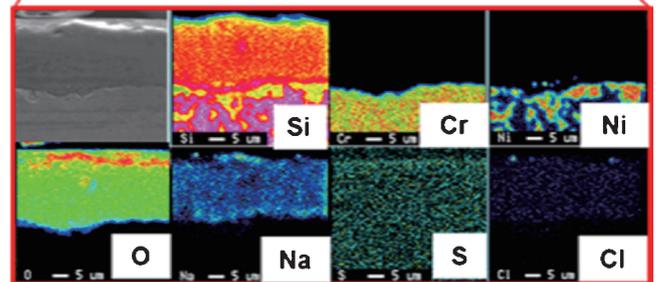
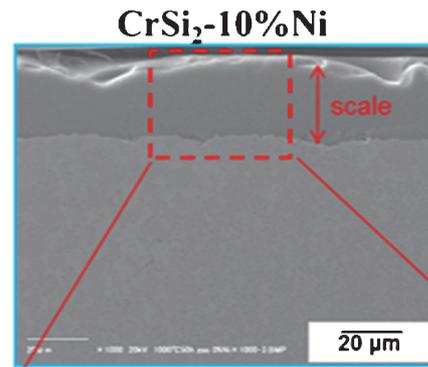


図10 1273 K, air-Na₂SO₄-NaCl 複合ガス環境で50 h 高温腐食した CrSi₂-10 mass%Ni 合金の断面写真と元素分布⁽²⁵⁾。

4. おわりに

本稿では将来の各種燃焼機器の高効率化を達成できる可能性がある金属ダイシリサイドに形成される酸化皮膜および耐酸化性の改善に的を絞って記述させていただいた。その他の酸化特性の詳細については拙著⁽³²⁾を参照していただければ幸いである。SiO₂ 皮膜は約1200°C以上では Al₂O₃ 皮膜よりも成長速度が小さいこと、さらにかなり高い温度まで非晶質相 (あるいは glass-like 相) を維持することができるため、剥離やクラッキングが起こり難い。このような理由のため、SiO₂ 皮膜は超高温用酸化皮膜として期待されている。さらに、金属ダイシリサイドなどの SiO₂ 皮膜形成材料は優れた耐高温腐食性を示す。このような特性を生かして、今後ますます SiO₂ 皮膜形成材料が各種燃焼機器の高効率化達成のために利用されることを望んでいる。ただ、現実的には機械的性質の問題から金属ダイシリサイド単体で構造材料としての使用はまだまだ先のことと思われるので、まずはコーティング材料としての利用が望まれる。

文 献

- (1) Y. Umakoshi, T. Sakagami, T. Hirano and T. Yamane: Acta Metall. Mater., **38**(1990), 909.
- (2) A. K. Vasudevan and J. J. Petrovic: Mater. Sci. Eng., A155 (1992), 1.
- (3) 黒川一哉: 日本金属学会報, **32**(1993), 668-675.
- (4) B. E. Deal and A. S. Grove: J. Appl. Phys., **36**(1965), 3770.

