

Al-Si融体を用いたMo上へのMo(Si, Al)₂の ディップ・コーティング

柳原 勝幸*・丸山 俊夫*²・永田 和宏*²

Dip-coating of Mo(Si, Al)₂ on Mo with an Al-Si Melt
Katsuyuki YANAGIHARA, Toshio MARUYAMA and Kazuhiro NAGATA

Synopsis : The formation of intermetallic compound of Mo(Si, Al)₂ on molybdenum for a protective coating of high temperature oxidation was examined by dip-coating technique using Al-Si liquid which was saturated with Si at the temperature range from 1000K to 1200K. The composition of Mo(Si, Al)₂ phase is fixed at Mo(Si_{0.85}, Al_{0.15})₂. The growth kinetics is governed by the interface reaction between Mo and Mo(Si, Al)₂. The other intermetallic compound is not observed, whose formation is expected from the phase diagram of the Mo-Si-Al system. The Mo(Si, Al)₂ formed on Mo is dense and has an excellent adherence to Mo. The layer of Mo(Si, Al)₂ on Mo-wire cracks perpendicular to Mo-Mo(Si, Al)₂ interface, and forms radially. Mo(Si, Al)₂ forms in layer structure on Mo-plate. The activation energy of formation of Mo(Si, Al)₂ is 180 kJmol⁻¹.

Key words : Mo(Si, Al)₂; dip-coating; Al-Si melt; interface reaction; protective coating; activation energy.

1. 緒言

高温材料の開発は熱機関のエネルギー効率の改善を図るのみならず、近年の航空機および宇宙開発技術の進歩に伴い、現在使用されている超合金の耐熱温度である約1300Kを超える温度域で使用可能な高温材料の開発が望まれている。現在、炭化ケイ素や窒化ケイ素などのセラミックス系材料の応用に関する研究も行われているが、その靱性や成型性などの点で実用に至っていない¹⁾。融点から考えると高融点金属であるモリブデン、およびタングステンなどが考えられるが、これらの金属は約800K以上で酸化が激しく大気中において単独で使用することはできない。そのため高融点金属の使用は還元性雰囲気中、あるいは表面に耐酸化性に優れるコーティング層の形成によっている。1800K以上の超高温かつ酸化性雰囲気中での使用を目的とした金属系材料として、高融点金属のケイ化物やアルミ化物が有望と考えられる。これらの金属系材料の高温耐酸化性の向上は、表面にシリカやアルミナなどの保護性酸化皮膜を形成させることにより達成される。

モリブデン-シリコン-アルミニウム系の金属間化合物 Mo(Si, Al)₂は、大気中において2000K以上の高温まで優れた耐酸化性を有することがKislyら²⁾³⁾や著者ら⁴⁾⁵⁾により報告されている。またMo(Si, Al)₂の密度は約6 gcm⁻³であり、超合金のそれより小さく、超合金などの従来の金属材料で

は使用不可能な超高温域において非常に有望な材料である。しかし、Mo(Si, Al)₂は他の金属間化合物と同様に脆く、工業的に利用される際には粉末冶金による製法が考えられる。また、Mo(Si, Al)₂は、MoSi₂と同様に発熱体としての応用、あるいはMoなどへの耐酸化コーティング材としての応用が考えられる。

従来、高融点金属上にアルミ化物をコーティングする方法として、Al融体を用いたNbやMoのディップ法によるNbAl₃⁶⁾⁷⁾およびMo₃Al₈⁷⁾の合成が研究されている。Fig. 1に

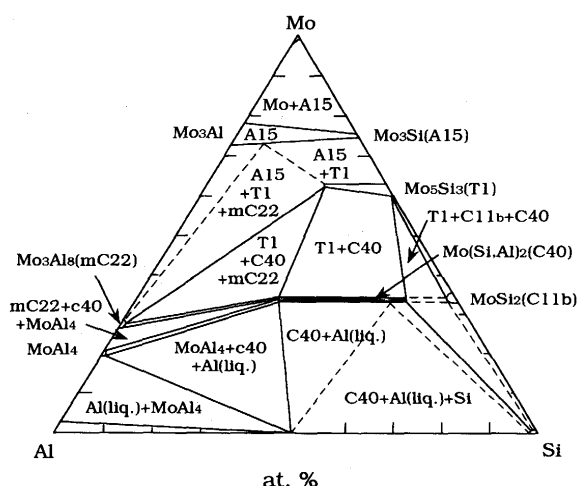


Fig. 1. Tentative phase diagram of Mo-Si-Al system at 1323K.

平成5年7月19日受付 平成5年10月8日受理 (Received on July 19, 1993; Accepted on Oct. 8, 1993)

* 東京工業大学大学院生 (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku Tokyo 152)

* 2 東京工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

丸山ら⁸⁾により報告されている1323KにおけるMo-Al-Si三元系状態図を示す。この三元系状態図によると、Siを飽和したAl-Si融体にMoを浸すことによりMo(Si, Al)₂相が生成することが予想される。しかしMo(Si, Al)₂-Si-Al(liq.)の三相共存領域にあるMo(Si, Al)₂の組成は確定されていない。

本研究では、Siを飽和したAl-Si融体を用い、ディップ法によりMo線およびMo板上にMo(Si, Al)₂を合成し、その組成を分析することによりMo(Si, Al)₂-Si-Al(liq.)の三相共存領域のMo(Si, Al)₂の組成を決定した。またMo(Si, Al)₂の生成速度を調べその反応機構を明らかにした。

2. 実験方法

試料はMo線(外径1mm, 純度99.9mass%), およびMo板(約10×10×1mm, 純度99.9mass%)を用いた。融体はMo粉末(純度99.9mass%), Si粉末(純度99.999mass%), およびAl粉末(純度99.9mass%)をAl-Si二元系状態図をもとにTable 1に示す割合に混合した。

Fig. 2に実験装置図を示す。Mo線およびMo板をアルミナ製のるつぼに入れ、その上から所定の割合で混合したMo, Si, およびAl粉末を入れた後、ムライト製の一端閉管に入れた。酸化による液相部の組成の変化を避けるためムライト管中を真空にし、一度Ar-5%H₂ガスで置換した後、再び真空にし、1000K, および1080Kに加熱した。1200Kにお

Table 1. Chemical composition of liquid in the Mo-Si-Al system.

Temperature	Nominal (at.%)		
	Al	Si	Mo
1000 K	70	27	3
1080 K	60	37	3
1200 K	52	55	3

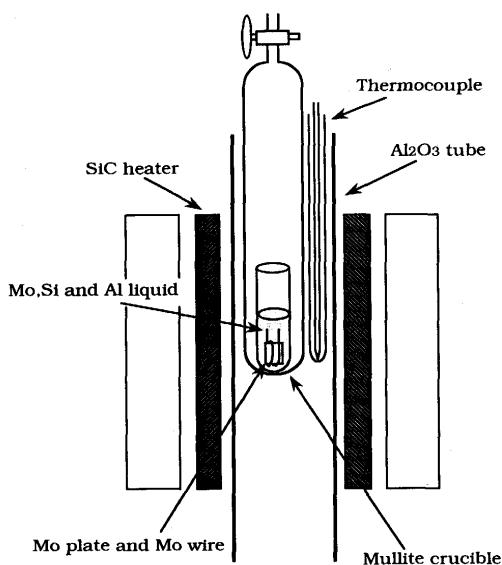


Fig. 2. Apparatus for dip-coating.

ける実験では反応速度が他の実験温度に比べ非常に速く、実験時間は短くなる。そこで試料が加熱されるまでの時間遅れによる誤差を小さくするために、熱伝導を高める目的でAr-5%H₂ガスを20kPa封入して加熱した。これによって、1200Kにおけるムライト管中の圧力は約40kPaとなる。真空あるいはAr-5%H₂減圧封入したムライト管をSiCを発熱体とする炉中に入れた。所定時間反応させた後、空冷し、るつぼごと切断後、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察および電子線マイクロアナライザ(EPMA)による組成の定量分析を行った。

反応速度は反応により消費されたMo部の厚さにより評価した。また1000Kおよび1080Kにおける実験ではMo板上に生成するMo(Si, Al)₂の厚さも測定した。またMo線上に生成するMo(Si, Al)₂は放射状に形成するためその厚さは評価していない。Mo部の厚さとして線に関しては半径を、板に関しては厚みの中心からの長さを用いた。

3. 実験結果

3・1 反応後の組織

Fig. 3に反応後の試料の組織の一例を示す。1000Kの組織は1080Kのそれと類似のものであるので示していない。Fig. 3(a), (b)は1080Kにおいて14.4ksおよび180ks反応させた後の試料断面のSEM像である。(A)は未反応のMo部、(B)は生成したMo(Si, Al)₂部、そして(C)はSiを飽和したAl-Si融体部である。反応初期段階ではMo線上に生成するMo(Si, Al)₂は、1080Kにおいては約100μmまで連続的な膜状に形成する。さらに反応が進行すると形成したMo(Si, Al)₂中に亀裂が入り、その後Mo(Si, Al)₂は放射状に形成する。MoとMo(Si, Al)₂界面は常に円形を保っている。同様に1000Kにおいては約150μmの厚さまでMo(Si, Al)₂は膜状に形成し、その後、放射状に形成する。

Mo板の場合は、1080Kにおいては約150μmまで膜状のMo(Si, Al)₂を形成する。さらに反応が進行すると、Fig. 3(b)に示すように、未反応のMoとMo(Si, Al)₂界面に並行に亀裂が生じる。またMo部と生成するMo(Si, Al)₂層の界面は直線的である。同様に1000Kでは約250μmの厚さまで膜状に形成し、その後、亀裂が生じる。

Fig. 3(c)に1200Kにおいて28.8ks反応させた後の試料断面のSEM像を示す。1200Kにおいて反応初期段階からMo線上のMo(Si, Al)₂は同心円状に分散し1080Kの場合と異なり膜状に形成されない。Mo部とMo(Si, Al)₂の界面は円形から大きく歪んでいる。Mo板上のMo(Si, Al)₂層は約50~100μmの厚さになると剝離を繰り返し、Mo部とMo(Si, Al)₂の界面は波状となることが観察される。

3・2 組成の定量分析

Fig. 4に1080Kで72ks反応後のMo線の断面のSEM像とEPMAによる定量分析結果を示す。横軸(x)はMoとMo(Si,

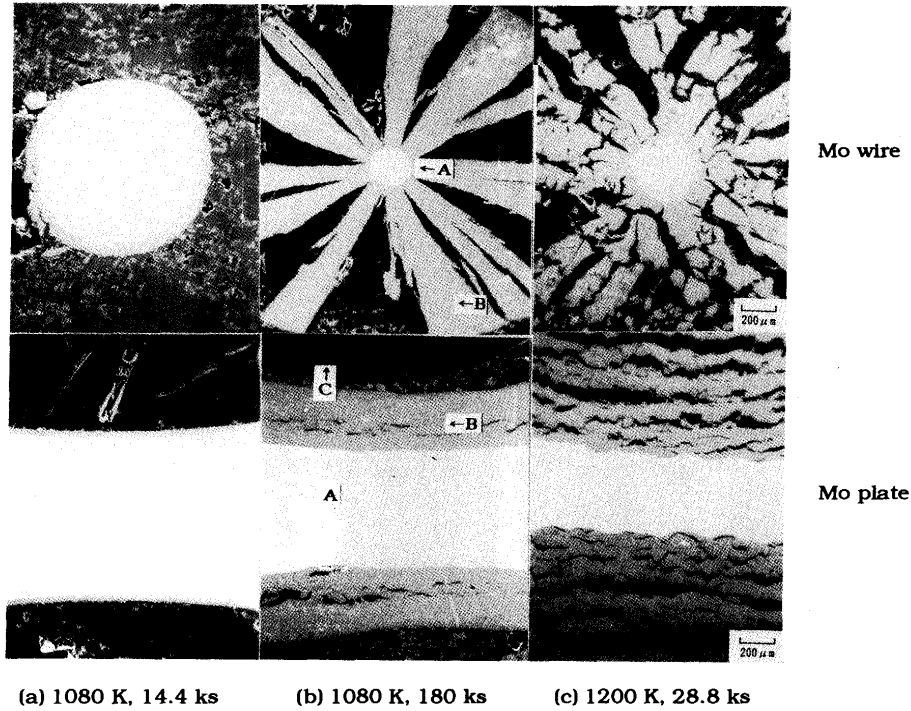


Fig. 3. Cross section of the samples, A: Mo, B: Mo(Si, Al)₂ and C: Al-Si liquid.

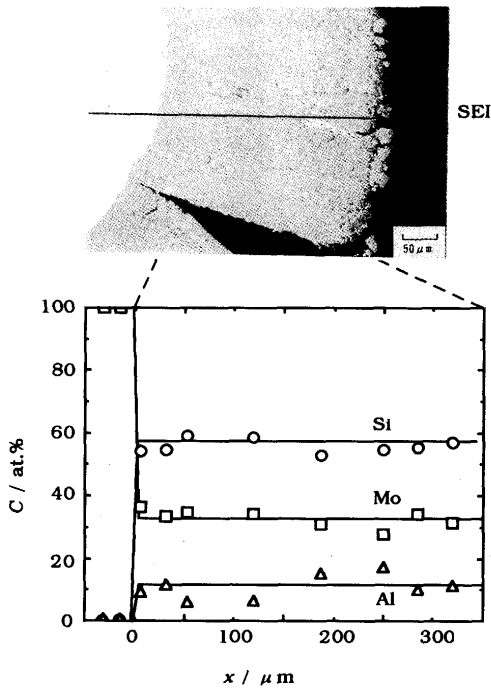


Fig. 4. Cross section and composition profiles in the product layer on Mo-wire dipped at 1080K for 72 ks.

Al₂の界面からの距離を示す。Mo部にはSiおよびAlは0.2 at.%以下とほとんど固溶していない。MoとMo(Si, Al)₂の間にはMo-Si-Al系状態図より生成が予想されるMo₃(Si, Al)およびMo₅(Si, Al)₃などの金属間化合物相は認められない。Mo(Si, Al)₂の組成はMo部からAl-Si融体界面まではほぼ一定であり、原子比で約Mo:Si:Al=33:57:10であ

る。この組成はMo(Si_{0.85}, Al_{0.15})₂に相当し、1000~1200Kにおいて、反応温度、時間および試料形状によらず一定である。

3.3 反応速度

Fig. 5に、反応時間(t)と反応により消費されたMo部の厚さ(L)、およびMo板上に生成したMo(Si, Al)₂層の厚さ(x)の関係を示す。全ての実験温度においてディップ法によるMo(Si, Al)₂の生成速度は、初期を除いて反応時間に対し一定となる。またMo部の減少速度はMo線の方が、Mo板の約2倍であることがわかる。Mo板の減少量に対し、Mo板上に形成されるMo(Si, Al)₂の厚さは約2~3倍である。これは、Mo原子1モルの体積で比較すると、Moに対しMo(Si, Al)₂の体積は約2.5倍であることと一致する。Fig. 5の直線部の傾きから速度定数k_Lを求めた。なおk_Lを求めるにあたり1000Kでは360ks, 1080Kでは54ks, および1200Kでは18ks以降の直線部を用い最小2乗法により求めた。Fig. 6に速度定数k_Lのアレニウスプロットを示す。Mo線とMo板の値は良い直線性を示し、これは本実験温度域内で同一の機構で反応が進行していることを示す。この直線の傾きから、固体のMoとSiを飽和するAl-Si融体からMo(Si, Al)₂が生成する反応の見かけの活性化エネルギーとして180kJmol⁻¹を得た。

4. 考察

Mo線の場合生成するMo(Si, Al)₂は放射状に形成するのに対し、Mo板では界面に対し平行に亀裂を生じる。Mo線

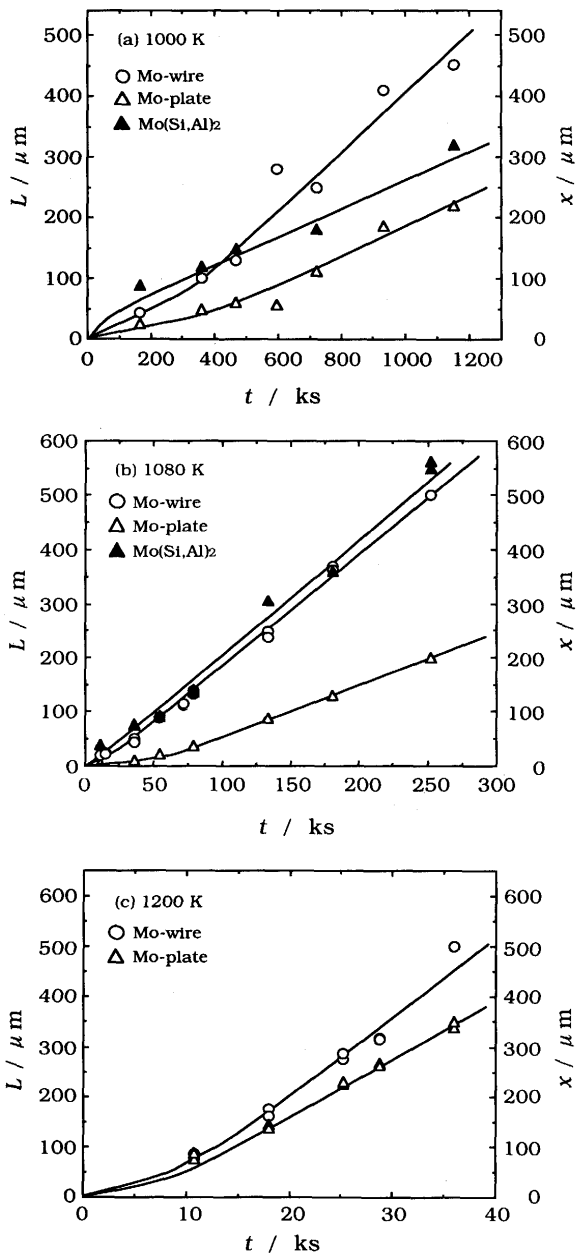


Fig. 5. The relation between the consumption of Mo and time.

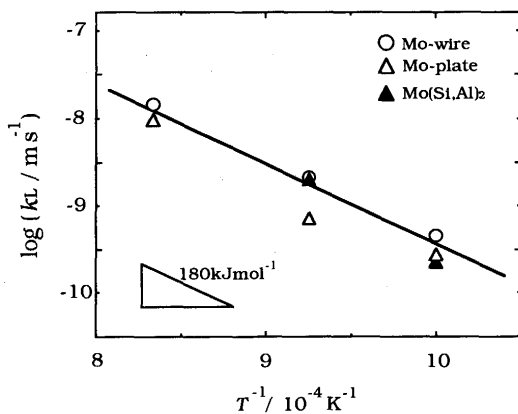


Fig. 6. Temperature dependence of the liner reaction rate constants.

の場合反応が進行するほどMo部の径は小さくなり、それに伴い未反応のMoとMo(Si, Al)₂の界面の曲率は大きくなるため、Mo(Si, Al)₂層の内側には成長応力に起因する圧縮応力が、また外側には界面に対し平行な引っ張り応力が生じる。しかし、Mo(Si, Al)₂はその応力を緩和するほど大きな塑性変形能を持たないと考えられるため、最外部から反応界面に対し垂直な亀裂を生じる。Mo板の場合反応が進行しても曲率に変化はないため、Mo(Si, Al)₂はMo板では膜状に厚く形成するのにに対し、Mo線では放射状に形成する。またMo板ではある厚さまでMo(Si, Al)₂層が成長すると、成長応力によりMoとMo(Si, Al)₂界面において剥離し、その亀裂にAl-Si融体が入り込むことにより、周期的にMoとMo(Si, Al)₂界面に平行な亀裂を生じ剥離する。

Fig. 7にMo(Si, Al)₂層が生成する反応の模式図を示す。Fig. 7中のA点およびB点は未反応のMo部とMo(Si, Al)₂の界面上の点、そしてL点はMo(Si, Al)₂とAl-Si融体界面上の点とする。AL間の距離はBL間の距離より明らかに短いことより、AL間の化学ポテンシャル勾配はBL間の勾配より大きい。そのため物質の拡散が律速段階である場合、成分元素の流束はAL間の方がBL間より大きくなり、新たに生成するMo(Si, Al)₂は斜線Cの領域のようになる。その結果、Mo(Si, Al)₂層が放射状に分かれた場合、Mo部は円形でなくなるはずである。しかしSEM観察結果は、1000Kおよび1080KにおいてMo(Si, Al)₂は放射状に分かれるが、Mo線試料の未反応のMo部は円形を保っていることを示している。また1200KにおいてはFig. 7中のCの領域のようにMoとMo(Si, Al)₂界面は波状となる。

また一般に、物質の移動が反応を律速し生成層が成長する場合、反応速度は次式に示す放物線速度則に従う。

$$x = (2 k_p t)^{1/2}$$

ここでxは生成層の厚さ、 k_p は放物線速度定数、tは時間を表す。一方、界面における化学反応が律速する場合、次式に示す直線速度則に従う。

$$x = k_L t$$

ここで k_L は直線速度定数である。Mo(Si, Al)₂の生成する

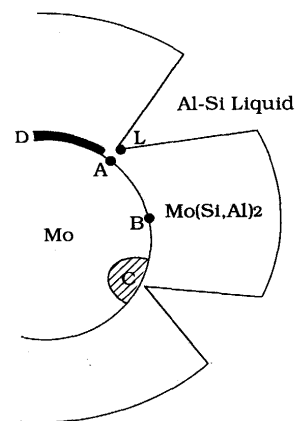


Fig. 7. Reaction model of Mo(Si, Al)₂ formation.

反応速度と時間の関係 (Fig. 5) は、反応初期を除いて直線速度則に従い、 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の生成する反応は化学反応が律速段階であることを示す。多くの反応において、低温域では化学反応が律速段階であり、高温域では物質の拡散が律速段階となることが広く知られているが、本研究の1200 KにおいてMoと $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の界面が波状になっていることは、この温度では拡散律速の寄与が無視できなくなり、化学反応と拡散の混合律速になっていることを示唆している。

次に、 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の生成する反応界面として、Moと $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の界面、および $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ とAl-Si融体界面が考えられる。 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ とAl-Si融体界面で反応が起こる場合、反応機構にかかわらずMo線上の $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ は膜状に形成される。またMoの外方拡散により反応が進行することより、Mo中にボイドの形成が考えられるが、SEMによる組織観察においてボイドの形成は確認されないことから、反応界面はMoと $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 界面と結論できる。

Moと $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 界面における $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の生成する化学反応機構として、固体間反応による機構と、少量のAl-Si融体がMo-Mo($\text{Si}, \text{Al})_2$ 界面に存在し、Moが融体中に溶解し、AlおよびSiと反応し $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ として晶出する溶解晶出機構が考えられる。

律速段階がMoの溶解晶出の場合、Fig. 7 Dに示すようにMoと $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の間にAl-Si融体の層が存在しなければならない。SEM観察およびEPMAによる定量分析よりMoと $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の間にAl-Si融体が存在する形跡は認められないことから、溶解晶出反応の可能性は除外できる。これより、 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の生成する反応の律速段階は、Moと $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 界面における固体間反応と考えられる。

律速段階が固体間反応の場合、 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 中のAlおよびSiの内方拡散が十分に速い必要がある。例えば1080KにおいてMo板上に生成する $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ は、約 $150\mu\text{m}$ ごとに反応面に対し平行に亀裂が生じ、この亀裂にAl-Si融体が入ることから、 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 中のAl、およびSiの拡散距離は最長で $150\mu\text{m}$ となる。ここで $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 中のAlまたはSiの遅い方の拡散が全反応を律速し $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ が生成すると仮定した場合、放物線速度定数 k_p は次式の条件を満たす。

$$x = k_L t < (2 k_p t)^{1/2}$$

この式に x として生成層の厚さ $150\mu\text{m}$ 、 k_L として1080Kにおける速度定数 $2.2 \times 10^{-9} \text{ms}^{-1}$ を代入し、 t として $6.8 \times 10^4 \text{s}$ を得る。これを代入し k_p として約 $1.7 \times 10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 以上と算出される。HungとMayer⁹⁾、およびThomasら¹⁰⁾の結果より、CrとSiから $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ と同じC40構造を有する CrSi_2 薄膜が生成する際の放物線速度定数を計算すると、1080Kにおいて約 $4.5 \times 10^{-15} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と求まる。このことから、 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 中のAl、およびSiの放物線速度定数は CrSi_2 中のSiのそれより、およそ2桁大きいものと考えられる。

またMoと $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の間にはMo-Si-Al系状態図より

生成が予想される $\text{Mo}_3(\text{Si}, \text{Al})$ 、および $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ などの金属間化合物相は認められない。これは、これらの相におけるSiとAlの拡散速度が非常に小さいためと考えられる。同様な現象がAl融体を用いたNbのディップ法において報告されている⁶⁾⁷⁾。これは、著者らの行った $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の高温酸化⁸⁾が、 $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ 中でのAlの拡散により律速され、その酸化速度が極めて小さいことと対応している。

本実験の結果より生成する $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 層は緻密で、Moとの界面における密着性は非常に高い。また生成する $\text{Mo}(\text{Si}_{0.85}, \text{Al}_{0.15})_2$ の組成は、 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の高温酸化実験⁴⁾⁵⁾において最も優れた耐酸化性を示した $\text{Mo}(\text{Si}_{0.86}, \text{Al}_{0.14})_2$ の組成とほぼ一致する。これはAl-Si融体を用いたMoのディップ法により、非常に耐酸化性に優れ、また約 $200\mu\text{m}$ の均一なコーティング層を容易に形成することが可能であることを示している。また、バルクの $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の製法としてもディップ法が有用であることを示唆している。反応速度および生成相の形態を考えると、約1100K付近におけるディップ法が最適と考えられる。

5. 結言

1000~1200Kの温度範囲において、Siを飽和するAl-Si融体を用いたディップ・コーティングにより生成する $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の組成は、実験温度によらず $\text{Mo}(\text{Si}_{0.85}, \text{Al}_{0.15})_2$ である。 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ を生成する反応界面は、Moと $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の界面であり、反応の律速段階は反応界面における固体間反応である。生成する $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ は緻密で、Moとの界面における密着性は非常に高い。MoとAl-Si融体から $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の生成する反応の見かけの活性化エネルギーは 180kJmol^{-1} である。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金(重点領域研究No.04239211)の助成を受けて行った。記して感謝の意を表す。

文 献

- 1) M.Kurita, T.Sasa and S.Koga: Ceramic Science and Technology at the Present and in the Future, ed. by S.Somiya, (1981), p.319 [Uchida Rokakuho Pub, co.]
- 2) P.S.Kisly and V.Yu.Kodash: Ceram. Intern., **15** (1989), p.189
- 3) V.U.Kodash, P.S.Kisly and V.J.Shemet: High Temp. Sci., **29** (1990), p.143
- 4) T.Maruyama, K.Yanagihara and K.Nagata: Corrosion Science, **35** (1993) 5-8, p.939
- 5) K.Yanagihara, T.Maruyama and K.Nagata: Materials Transactions, JIM, **34** (1993), p.1200
- 6) T.Ogurtani: Met. Trans., **3** (1972), p.421
- 7) N.Tunca and R.W.Smith: Met. Trans. A, **20A** (1989), p.825
- 8) T.Maruyama, X.F.Bi and K.Nagata: High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coating, ed. by Y.Saito, B.Onay and T.Maruyama, (1992), p.291 [Elsevier Science Publishers B.V.]
- 9) L.S.Hung and J.W.Mayer: J.Appl. Phys., **58** (1985), p.1527
- 10) O.Thomas, T.G.Finstad and F.M.d'Heurle: J.Appl. Phys., **67** (1990), p.2410