

学 位 論 文 題 名

STUDY OF SILICONIZING AND DIFFUSION PHENOMENA OF REFRACTORY METALS

(耐熱金属のシリコナイジングと拡散現象に関する研究)

学位論文内容の要旨

モリブデン珪化物 (MoSi_2) は高融点でかつ耐酸化性に優れた SiO_2 膜を形成することから、 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ までの発熱体エレメントとして使用されている。将来的には宇宙往還機をはじめ各種超高温環境で使用される材料として期待されている。しかし、硬くて脆性であることから、単体としての使用よりもむしろモリブデンおよびその合金表面への被膜層として使用することが得策である。

モリブデン金属表面に被覆した MoSi_2 層は、表面酸化による SiO_2 膜の形成と Mo/MoSi_2 の反応拡散による Mo_5Si_3 層への分解によって、徐々に消失する。この表面酸化と反応拡散によって形成される Mo_5Si_3 の拡散現象は MoSi_2 コーティング膜の寿命を決定する重要な因子であるが、その詳細は明らかにされていない。

本論文では、CVD 法により、Mo 金属および比較材としての Ta 金属、の表面に MoSi_2 または TaSi_2 層を形成し、それらの高温酸化と反応拡散による消失の過程を拡散現象の観点から解明するとともに、In-Si 合金融体中に浸漬して金属表面に珪化物層を被覆する新しいプロセスを提案した。この方法によって、Mo、Ta、W、Nb、Fe 等の金属表面に成功裏に珪化物層が形成できることを実証している。全6章より構成されている。

第1章では、超高温用材料として有望視されている珪化物は高融点、低密度および耐高温酸化能に優れる反面、現時点では、脆性であることから、珪化物単体としてよりも Mo 等の耐火金属の表面被覆材として利用することが得策であることを述べるとともに、この被覆層の寿命を支配する因子についてまとめ、本研究の目的について述べている。

第2章では、Mo 表面への MoSi₂ の成長、および Mo/MoSi₂ の反応拡散による Mo₅Si₃ 層の形成を多層拡散モデルとして取扱い、これら多層反応拡散を解析するための各種理論を紹介し、Wagner による解析法が本研究に合目的であることを示した。

第3章では、CVD 法 (1.2vol%SiCl₄+H₂, 1473K) を用いて、Mo と Ta 金属表面にそれぞれの珪化物 (MoSi₂ と TaSi₂) を被覆した後、これら被覆合金を 1273 ~ 1673K の温度範囲、最長 ks、真空アンブル中で拡散処理した。その結果、Mo₅Si₃ または Ta₅Si₃ 相が中間層として放物線則に従って成長し、成長速度定数は前者に比較して後者は約 1 桁大きく、活性化エネルギーは若干小さい (Mo₅Si₃=297kJ/mol, Ta₅Si₃=271kJ/mol)。Mo₅Si₃ 層の Mo 側に Si の拡散に起因するカウンダ-ル効果と反応拡散による容積変化、によるポイドと空隙が観察されたが、Mo₅Si₃ 層ではこれら欠陥は観察されなかった。Mo₅Si₃ 層の組成は 37.6 ~ 39.1at%Si であり、平衡実験より状態図に採用されている値 (40.0at%Si) は大きすぎることを実証した。

第4章では、液体 In-Si と固体 Si が共存する In-Si 合金浴中に浸漬する事により、各種金属表面に珪化物層を被覆する新しい表面処理法を提案した。この方法では、Si の活量は 1 であり、従って、最も Si 濃度の高い珪化物を形成されることが出来る。Mo、Ta の他に W、Nb、Fe 金属の表面にそれぞれの珪化物層を形成させることに成功した。Mo への MoSi₂ 被覆では、第3章に示した CVD 法によるのと同じ層構造と拡散現象を示した。MoSi₂ と Mo₅Si₃ のいずれの層でも、層成長と相互拡散のための活性化エネルギーは等しく、157 と 350 kJ/mol であった。

第5章では、MoSi₂ を被覆した Mo 金属の高温酸化試験から、MoSi₂ 表面では SiO₂ 膜の形成、また、Mo 金属側では反応拡散、によりそれぞれ Mo₅Si₃ 層が形成されたが、MoSi₂ 層の減少は反応拡散が支配的である。

第6章は、本論文で得られた成果を纏めたもので、高温における MoSi₂ コーティング層の寿命は表面酸化と反応拡散が重要であり、特に、反応拡散で生成する Mo₅Si₃ 層の拡散係数が支配的であることを結論している。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 成 田 敏 夫
副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩
副 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 助 教 授 大 笹 憲 一

学 位 論 文 題 名

STUDY OF SILICONIZING AND DIFFUSION PHENOMENA OF REFRACTORY METALS

(耐熱金属のシリコナイジングと拡散現象に関する研究)

ダイシリサイドは耐高温酸化性に優れることから、高融点金属の表面皮膜として利用されている。この皮膜の劣化は、酸化および皮膜と基材間の反応拡散により決定されるが、その詳細は不明な点が残されていた。

本論文は、Mo または Ta 表面に CVD および著者が新しく考案した In-Si 融体浸漬法をもちいてコーティングしたダイシリサイド皮膜について、特に、基材間との反応拡散について詳細に検討したもので、その成果は次のように要約される。

- (1)皮膜コーティング材の高温酸化試験から、表面酸化と基材間の反応拡散によりそれぞれ Mo_5Si_3 層が形成されたが、 MoSi_2 皮膜厚さの減少は反応拡散が支配的である。
- (2) MoSi_2 と Mo または Ta_5Si_3 と Ta の反応拡散で、中間層として Mo_5Si_3 または Ta_5Si_3 が放物線則に従って成長し、その速度定数は前者に比較して後者は約 1 桁大きく、活性化エネルギーはほぼ等しい。
- (3) Mo_5Si_3 層の Mo 側に Si の一方拡散によるカゲダール効果と反応拡散による容積変化、に起因する空隙と亀裂が観察されたが、 Ta_5Si_3 層ではこれらは観察されなかった。
- (4)液体 In-Si と固体 Si が共存する In-Si 合金浴で珪化物を被覆する新しい表面処理法を提案した。この方法では、Si 活量が 1 に近く、Si 濃度の最も高い珪化物を形成されることができる。Mo、Ta の他に W と Nb 金属の表面にそれぞれの珪化物層を形成させることに成功している。

これを要するに、著者は高融点金属表面にコーティングした珪化物皮膜の劣化挙動を高温酸化と反応拡散の観点から検討し、支配要因を明らかにするとともに、中間層の拡散機構を提案したもので、界面制御工学と表面処理の発展に大きく貢献するものと思われる。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。