

電子密度分布に基づく水素貯蔵材料の統一的な理解と量子材料設計

名古屋大学・工 森永正彦、湯川宏、小宮健嗣、新里喜文

東北大学・金研 折茂慎一、中森裕子、池田一貴

1. 研究背景及び目的

ABX_3 の組成に代表されるペロブスカイト型の化合物は、その構造に起因して多彩な機能が発現することが知られている。これまで、主に酸化物について多くの化合物が合成され、高温超伝導や強誘電などの特性が調べられてきた。ペロブスカイト型構造の水素化物についても、酸化物と同様に多様な機能が発現することが期待される。しかし、水素化・脱水素化特性を含め、ペロブスカイト型水素化物の基礎的材料物性はこれまでほとんど調べられていない。

ところで、申請者らは最近、電子密度分布について物質共通のユニバーサルな関係を見出した。すなわち、最近接原子間の電子密度分布 $\rho(r)$ が最小値 ρ_{\min} となる距離 r_{\min} （原子半径またはイオン半径）と定義すると、図1に示すように、水素(H_2)、酸素(O_2)、水(H_2O)、ダイヤモンド(C)、金属(Fe, Al)、半導体(Si, Ge)、酸化物(SiO_2 , Al_2O_3)、水素化物($NaAlH_4$, $LaNi_5H_6$)など、多くの物質は、 ρ_{\min}/Z と $2(Z/n)r_{\min}$ の間に、 $\log(\rho_{\min}/Z) = -0.529 \times \log[1.01 + 0.285 \times 2(Z/n)r_{\min}]$ の関係が普遍的に成立している (Z は物質の原子番号、 n は主量子数)。このことは、原子間の結合をつかさどる電子密度分布が、最小電子密度パラメータ ρ_{\min}/Z と原子（またはイオン）半径パラメータ $2(Z/n)r_{\min}$ によって表されることに由来している。

本研究では、Mg系ペロブスカイト型水素化物 ($MMgH_3$ ($M = Na, K, Rb$)) に注目する。昇温水素脱離 (TDS) 測定、圧力—組成—等温 (PCT) 測定により、これらのペロブスカイト型水素化物の相安定性を明らかにする。また、高輝度X線回折測定によるMEM/Rietveld解析と第一原理計算による電子状態の計算から、構成原子間の結合性を電子密度分布の解析を通して明らかにする。

2. 実験方法

ペロブスカイト型水素化物は、水素雰囲気でのメカニカル・ミリングにより合成した。NaMgH₃の合成では、粉末状のNaH (95%、Sigma-Aldrich社製) とMgH₂ (90%+Mg、Sigma-Aldrich社製) とをNa : Mg = 1 : 1となるよう混合した。この混合粉末を、遊星型ボールミル (Fritsch P7、自公転 400 rpm) を用いて、室温、1.0 MPaの高純度水素雰囲気にて、20 hのミリング処理を施した。さらにその後、673 K、5.0 MPaの高純度水素雰囲気にて、3 hの熱処理を行い測定試料とした。KMgH₃、RbMgH₃についても同様の処理により合成を行った。この際、原料として、KH(鉱物オイル中に分散、Sigma-Aldrich社製)、Rb(99.9% Sigma-Aldrich社製)を用いた。KHについては、高純度のヘキサンにて数回洗浄した後、溶媒を蒸発させることで、鉱物オイルから分離・精製した。原料および試料の取り扱いは一切グローブボックス中で行った。

合成した試料の構造を同定するために、室温でのXRD測定を行った。その際、大気への暴露を防ぐために、試料表面をカプトンテープで覆った。さらに、NaMgH₃について高輝度X線回折測定を行い、結晶構造の精密

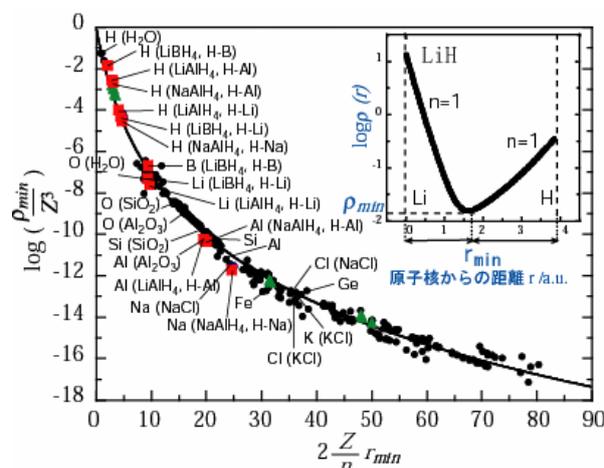


図1. 電子密度分布に見られるユニバーサルな関係 $y = -5.29 \log(1.01 + 0.285x)$

化と電子密度分布の解析を行った。回折測定は、室温にて、波長 $\lambda = 0.0798$ nmのX線を使用した。測定範囲は $2\theta = 10.0 \sim 75.0^\circ$ であり、RIETANおよびPRIMAにより解析した。

水素化物の相安定性を調べるために、熱処理後の試料についてTDS測定および水素放出のPCT測定を行った。TDS測定の測定条件は昇温速度 5 K/minで、室温から 873 Kまでの測定を行った。さらに、PCT測定は、ジーベルツ型PCT測定装置を用い、測定温度 673 K、 698 K、 723 Kで行った。

3. 実験結果

3.1 ペロブスカイト型水素化物 $MMgH_3$ ($M = Na, K, Rb$)のXRDおよびTDS測定結果

図2に $MMgH_3$ ($M = Na, K, Rb$)のXRDプロファイルを示す。これらの結果はこれまで報告されている $NaMgH_3$, $KMgH_3$, $RbMgH_3$ のそれぞれのXRDプロファイルと一致した。これら水素化物以外の存在を示すピークは観察されず、いずれの試料においてもペロブスカイト水素化物が単相で得られていると考えられる。

昇温速度 5 K/minでのTDS測定の結果、ペロブスカイト型水素化物、 $MMgH_3$ ($M = Na, K, Rb$)は 573 K以上の高温で水素を放出し、これらのペロブスカイト型水素化物は比較的安定であるといえる。

3.2 ペロブスカイト型水素化物 $MMgH_3$ ($M = Na, K, Rb$)のPCT測定結果と相安定性

(a) $NaMgH_3$

$NaMgH_3$ の 673 K、 698 K、 723 Kにおける水素放出過程でのPCT曲線を図3に示す。PCT曲線において2段のプラトーが現れており、 $NaMgH_3$ では2段階の反応によって分解することがわかる。各反応段階におけるX線回折により、それぞれの反応は、① $NaMgH_3 \rightarrow NaH + Mg + H_2$ 、② $NaH \rightarrow Na + 1/2H_2$ である。すなわち、 673 Kでの測定において、 0.1 MPaに現れる高圧側のプラトーは $NaMgH_3 \rightarrow NaH + Mg + H_2$ の分解反応に対応し、 0.04 MPaに現れる低圧側のプラトーは、 $NaH \rightarrow Na + 1/2H_2$ の分解反応に対応する。全体の水素放出量は約 5.6 mass%であり、理論値 6.0 mass%よりもわずかに小さかった。

(b) $KMgH_3$

図4に 673 K、 698 K、 723 Kにおける $KMgH_3$ の水素放出過程でのPCT曲線を示す。PCT曲線には一つのプラトーのみが現れており、 $KMgH_3$ は1段階の反応で分解することがわかる。すなわち、 $KMgH_3 \rightarrow K + Mg + 3/2H_2$ の反応により水素を放出している。全体の水素放出量は約 3.8 mass%であった。

(c) $RbMgH_3$

図5に 673 K、 698 K、 723 Kにおける $RbMgH_3$ の水素放出過程でのPCT曲線を示す。PCT曲線において、明瞭な三つのプラトーが現れており、 $RbMgH_3$ は3段階の反応によって分解していると考えられる。全水素放出量は約 3.5 mass%であったが、この値は理論値 2.7 mass%よりも大きい。したがって、 $RbMgH_3$ より多くの

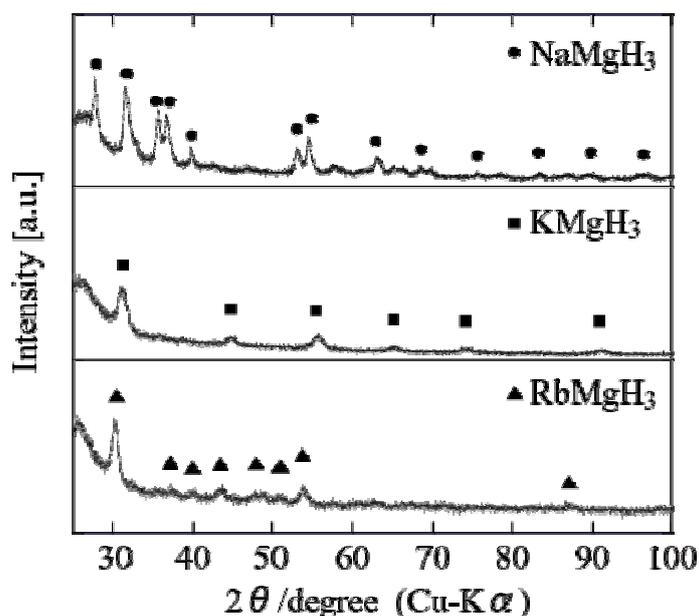


図2. $MMgH_3$ ($M = Na, K, Rb$)のX線回折プロファイル

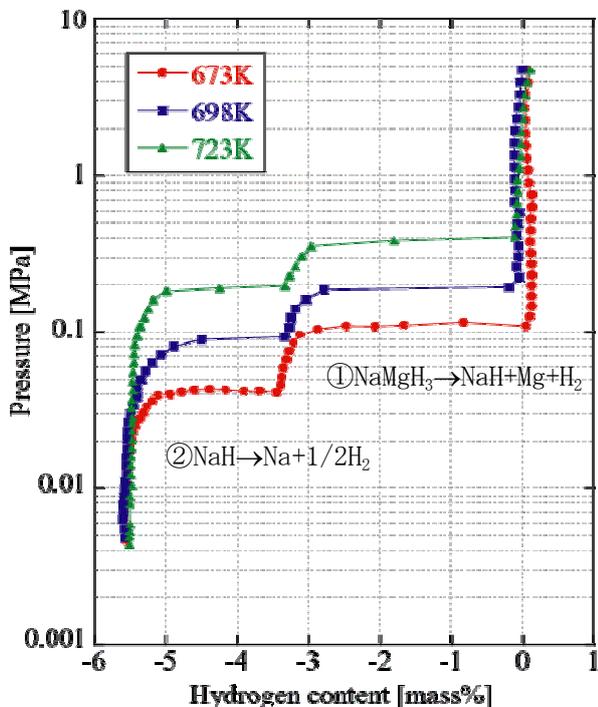


図 3. NaMgH₃ の 673 K, 698 K および 723 KにおけるPCT曲線

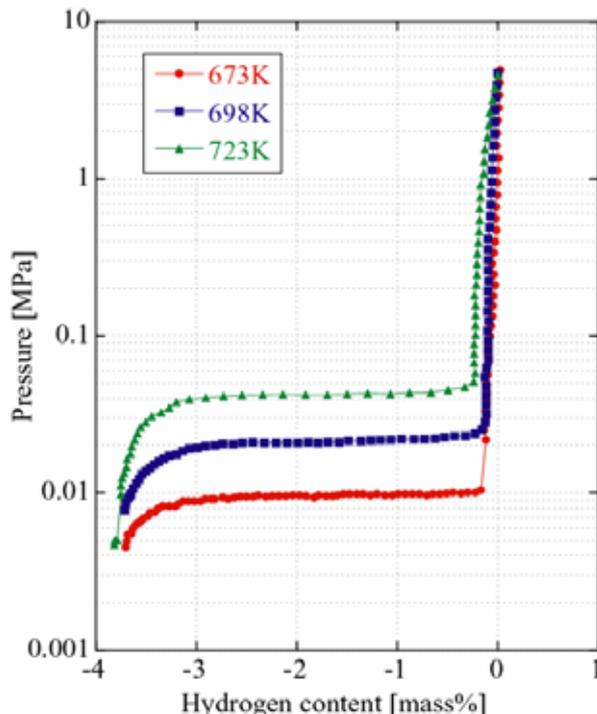


図 4. KMgH₃ の 673 K, 698 K および 723 KにおけるPCT曲線

水素と反応した新しい水素化物が形成していると考えられるが、その詳細は現時点では不明である。

NaMgH₃, KMgH₃およびRbMgH₃のプラトー圧から、ファントホッフ・プロットにより各反応におけるエンタルピー変化 ΔH およびエントロピー変化 ΔS を見積もった。その結果を表 1 にまとめて示す。比較のために、上記の反応式を仮定して計算より見積もったエンタルピー変化の計算値 ΔH^* も示してある。ここで、RbMgH₃については、図 5 のPCT曲線でもっと低いプラトーが RbMgH₃ \rightarrow Rb + Mg + 3/2H₂の反応に対応すると仮定して、そのエンタルピー変化 ΔH およびエントロピー変化 ΔS を見積もった。エンタルピー変化の実験値は、計算値に比べて、全体的に 20~30 kJ/molH₂ほど高い値を示しているものの、相対的な変化において実験値と計算値はよく対応しており、KMgH₃ > RbMgH₃ > NaMgH₃の順に変化している。この変化は、PCT曲線におけるプラトー圧の変化とも対応しており、これらの水素化物の相安定性はKMgH₃ > RbMgH₃ > NaMgH₃の順に変化する

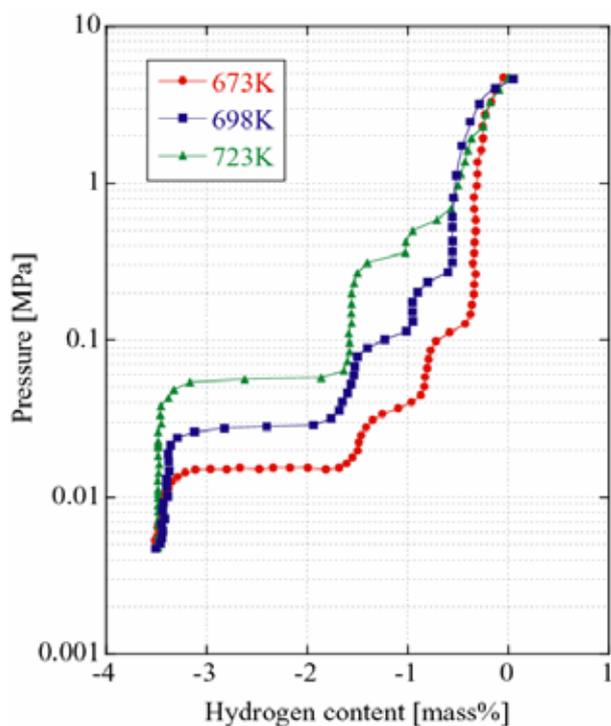


図 5. RbMgH₃ の 673K, 698K および 723K におけるPCT曲線

表 1. MMgH₃ (M = Na, K, Rb)の水素分解反応のエントロピー変化 ΔH およびエンタルピー変化 ΔS

reaction	ΔH [kJ/molH ₂]	ΔS [J/molH ₂ K]	ΔH^* [kJ/molH ₂]
NaMgH ₃ \rightarrow NaH + Mg + H ₂	102	152	72.9
NaH \rightarrow Na + 1/2H ₂	124	177	—
KMgH ₃ \rightarrow K + Mg + 3/2H ₂	120	160	99.1
(RbMgH ₃ \rightarrow Rb + Mg + 3/2H ₂)	105	141	87.2

ΔH^* : Enthalpy change estimated by calculation.

と考えられる。一方、エントロピー変化は、141~177 J/molH₂Kであり、金属系水素吸蔵合金におけるエンタルピー変化の平均値（約 133 J/molH₂K）に較べてやや高い値となった。

3.3 NaMgH₃の高輝度X線回折測定とMEM/Rietveld解析

NaMgH₃のRietveld解析パターンを図 6 に示す。解析の信頼性因子は、 $R_{wp} = 2.69\%$ 、 $R_l = 0.49\%$ 、 $S = 1.61$ であった。この解析から、NaMgH₃の結晶構造は、図 7 に示すように、格子定数が $a = 0.545960(2)$ 、 $b = 0.769817(4)$ 、 $c = 0.540862(2)$ nmの斜方晶ペロブスカイト構造と同定された。NaMgH₃では、水素原子が

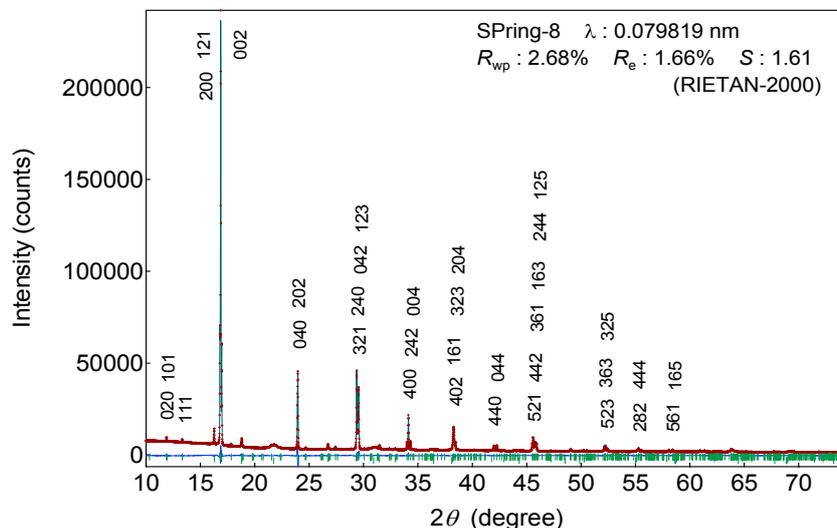


図 6. NaMgH₃の高輝度X線回折プロファイルとRietveld解析結果

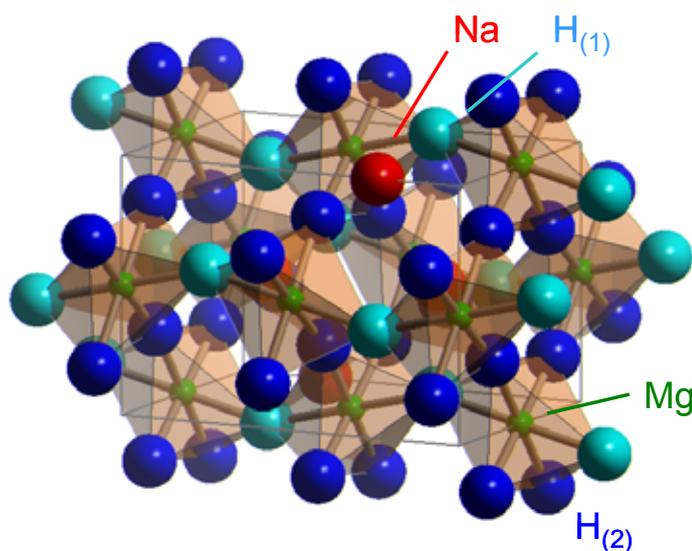


図 7. NaMgH₃の結晶構造

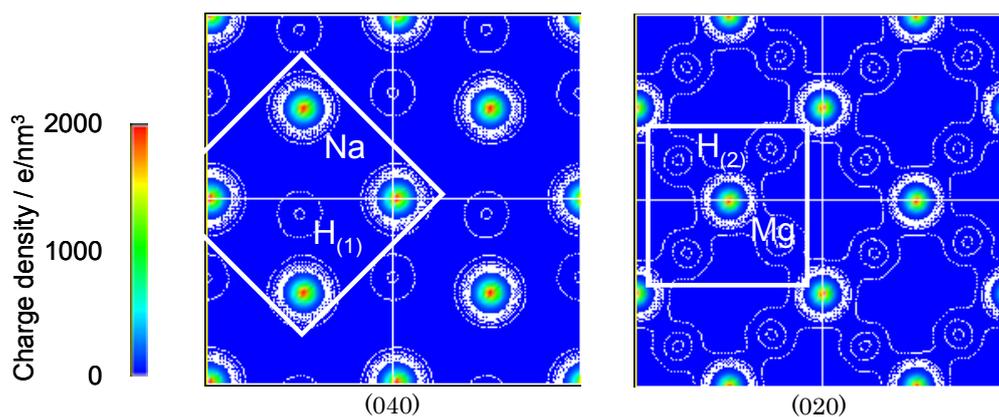


図 8. NaMgH₃の(040)面および(020)面の電子密度分布

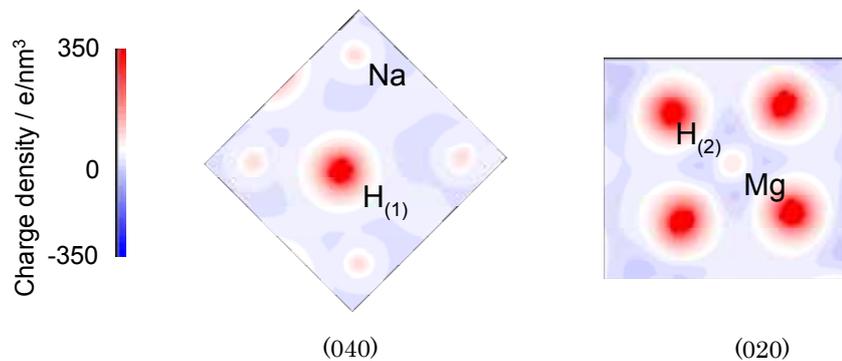


図 9. NaMgH₃の(040)面および(020)面の移行電荷密度分布

[2Na₂Mg]四面体サイトおよび[4Na₂Mg]八面体サイトを2:1の比で占有しており、図3に示した脱水素化反応における水素量および安定性に対応している。

MEMによって解析され、VENUSにより描かれたNaMgH₃の電子密度分布を図8に示す。それぞれの原子の周囲に存在する電子密度分布はほぼ球形であり、局在している。イオン結合性を評価するため、原子の動径方向に対する電荷密度を積分して電子数を求めると、Na^{0.9+}、Mg^{1.3+}、H^{0.2- ~ 0.9-}と表され、NaMgH₃が陽イオンのNaおよびMgと陰イオンの水素から構成されるイオン結合性の水素化物であることがわかる。この結果は、図9に示すように、バンド計算によって導出された移行電荷密度分布ともよい対応が見られる。

4. まとめ

純良なペロブスカイト型水素化物MMgH₃ (M = Na, K, Rb)の合成が可能となり、その脱水素化反応を詳細に評価することができた。NaMgH₃ではNaMgH₃ → NaH + Mg + H₂およびNaH → Na + 1/2H₂の二段階の反応で、またKMgH₃ではKMgH₃ → K + Mg + 3/2H₂に従って一段階の反応で、それぞれ水素が放出されることが分かった。一方、RbMgH₃では、三段階で水素が放出されており、現在その起源を解析中である。一連の測定から求めた熱力学パラメータにより、ペロブスカイト型水素化物MMgH₃ (M = Na, K, Rb)は、KMgH₃ > RbMgH₃ > NaMgH₃の順に構造が安定化することが明らかになった。さらに、高輝度X線回折測定およびMEM/Rietveld解析により、ペロブスカイト型水素化物の電子密度分布の可視化にも初めて成功し、結合性に関する重要な結果を得た。

5. 発表論文

論文発表：

1. “Electronic Structure Calculation of Perovskite-type Hydrides for Hydrogen Storage”, K. Komiya, Y. Takahashi, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga and S. Orimo, Proc. of the International Hydrogen Energy Congress & Exhibition IHEC2005. 2005. Istanbul, Turkey.
2. “Nature of the Chemical Bond in Complex Hydride, NaAlH₄, LiAlH₄, LiBH₄ and LiNH₂”, M. Yoshino, K. Komiya, Y. Shinzato, Y. Takahashi, H. Yukawa and M. Morinaga, *J. Alloys and Compounds*, 404-406 (2005), 185-190.
3. “Formation ability of the perovskite-type structure in Li_xNa_{1-x}MgH₃ (x = 0, 0.5 and 1.0)”, K. Ikeda, Y. Nakamori and S. Orimo, *Acta Materialia*, 53 (2005) 3453-3457.
4. “Reversible hydriding and dehydriding reactions of perovskite-type hydride NaMgH₃”, K. Ikeda, Y. Kogure, Y. Nakamori and S. Orimo, *Scripta Materialia*, 53 (2005) 319-322.

口頭発表：

1. “ペロブスカイト型水素化物 AMgH₃ (A = Na, K, Rb)の合成とその脱水素化反応”，小宮健嗣，戎戎，高橋義孝，新里喜文，池田一貴，折茂慎一，湯川宏，森永正彦：日本金属学会，9月28-30日，広島大学，(2005)。
2. “アラネート系水素化物MAIH₄ (M = Li, Na, K)のラマン散乱とその格子安定性”，戎戎，小宮健嗣，新里喜文，高橋義孝，関根理香，湯川宏，森永正彦：日本金属学会，9月28-30日，広島大学，(2005)。

3. “遷移金属を含むペロブスカイト水素化物の構造安定性と水素化特性”, 池田一貴, 小暮祐二, 加藤賢, 中森裕子, 折茂慎一, 森永正彦: 日本金属学会, 9月 28-30日, 広島大学, (2005).
4. “Na-Mg系ペロブスカイト水素化物の構造安定性と水素化特性”, 小暮祐二, 加藤賢, 池田一貴, 中森裕子, 折茂慎一, 森永正彦: 日本金属学会, 9月 28-30日, 広島大学, (2005).
5. “ペロブスカイト型水素化物 ($AMgH_3$, $A = Na, K, Rb$) の電子状態と相安定性”, 高橋義孝, 小宮健嗣, 戎戎, 新里喜文, 湯川宏, 森永正彦: 第十八回DV-X α 研究会, 8月 3-5日, 東京工業大学(2005).
6. “ペロブスカイト型水素化物およびアラネート錯体水素化物の合成とその脱水素化反応”, 湯川宏, 小宮健嗣, 戎戎, 高橋義孝, 新里喜文, 守作直人, 森永正彦: 水素新機能研究会, 12月 1-2日, 長崎, (2005).
7. “ペロブスカイト水素化物の合成と脱水素化特性”, 池田一貴, 小暮祐二, 加藤賢, 山田博信, 中森裕子, 折茂慎一: 水素新機能研究会, 12月 1-2日, 長崎, (2005).
8. “ペロブスカイト型水素化物 ($AMgH_3$, $A = Na, K, Rb$) の合成とその脱水素化特性”, 守作直人, 小宮健嗣, 戎戎, 高橋義孝, 新里喜文, 湯川宏, 森永正彦, 池田一貴, 折茂慎一: 日本金属学会, 3月 21-23日, 早稲田大学, (2006).
9. “カルシウム-遷移金属系ペロブスカイト水素化物の構造安定性と水素化特性”, 加藤賢, 池田一貴, 小暮祐二, 山田博信, 中森裕子, 折茂慎一: 日本金属学会, 3月 21-23日, 早稲田大学, (2006).
10. “ペロブスカイト水素化物の構造解析”, 池田一貴, 加藤賢, 小暮祐二, 山田博信, 中森裕子, 折茂慎一, 北野彰子, 湯川宏, 森永正彦: 日本金属学会, 3月 21-23日, 早稲田大学, (2006).

モリブデンシリサイド基超高温耐熱材料の開発と超高温環境下での耐熱特性の評価

東北大・環境 吉見 享祐, 丸山 公一, 院生 伊庭野 朗
東北大金研 後藤 孝, 塗 溶, 北大・エネマテ研究センター 黒川 一哉, 山内 啓

1. はじめに

近年の地球環境問題において、温暖化ガスである二酸化炭素の大気中濃度の上昇とその抑制は、地球環境保全の観点から最重要課題となっている。二酸化炭素濃度の上昇原因のほとんどは、化石燃料の燃焼によるものであり、火力発電のタービン発電機や輸送機のエンジンなど高出力エネルギー変換システムでは、エネルギー変換効率(熱効率)の高効率化が二酸化炭素排出量の抑制に対して抜本的解決策となる。例えば、熱効率が1%向上すると、1つのタービン発電機で約50万トンの二酸化炭素排出量が削減できると言われている。この値は、京都議定書に定められる我が国の温室効果ガスの基準年排出量に対して、過剰排出量の約0.5%に相当する。

ガスタービンや蒸気タービンによるエネルギー変換システムにおいて、熱効率を向上するためには、燃焼ガスや蒸気の温度をより高温にすることによって得られる。またエネルギー変換の心臓部であるタービンブレードにはニッケル基超合金が使用されており、したがって、これらエネルギー変換システムの熱効率は、ニッケル基超合金の耐熱性に大きく依存している。ところが高効率化を進めた結果として、タービン入口ガス温度は最高1400℃に到達しており、またタービンブレードの温度も1000℃以上となっている。そのため、上記のようなエネルギー変換システムにおいては、タービンブレードの冷却が必要不可欠となっている。このことは、2つの大きな問題を招いている。一つは、冷却されているとは言え、部材表面温度は融点近傍まで上昇しており、強度は著しく低下している。そのことによって、理想的な熱効率が得られていない。もう一つは、冷却による腐食と、それによるタービンブレードの寿命の低下である。これらの問題を解決し、超高温での長期稼働を実現して熱効率の向上を図るためには、ニッケル基超合金の耐熱特性を超える次世代の超高温耐熱材料の開発が必要である。そこで本研究では、モリブデンシリサイド金属間化合物基の新しい超高温耐熱材料の開発を目的とし、超高温環境下での耐熱特性の評価を行うこととする。

2. 研究経過

これまで我々は、Mo 固溶体と Mo_5SiB_2 相の二相材の高温強度と高温酸化特性について調査を行ってきた。Mo 固溶体と Mo_5SiB_2 相の二相組織は、擬二元系状態図で示されるように擬共晶反応による二相分離によって生成される。またその体積分率は、Mo と Si および B 量を変化させることによって制御することができる。このとき、Mo/ Mo_5SiB_2 二相材の熱膨張係数の変化を測定したところ、 Mo_5SiB_2 相の体積率の増加とともに熱膨張係数は増加した。さらに Mo/ Mo_5SiB_2 二相材の熱膨張係数は、測定したすべての温度範囲で純 Mo の熱膨張係数よりも高い値を示した。これはすなわち、Mo 固溶体に比べて Mo_5SiB_2 相の熱膨張係数の方が大きいことを示している。このことはさらに、Mo/ Mo_5SiB_2 二相材が高温から低温へと冷却されたとき、Mo 固溶体相には圧縮、 Mo_5SiB_2 相には引張の熱応力が発生していることを意味している。事実、図1に示すように、Mo 固溶体の体積率が大きい組成では組織因子も加わって、 Mo_5SiB_2 相中に熱応力による亀裂の発生が多数観察された。一方 Mo_5SiB_2 相の体積率が大きい組成では、むしろ亀裂の発生は抑制されていた。このことは、Mo 相の体積率を低下させることによって、むしろ高靱化が図られていることを示唆する。その Mo/ Mo_5SiB_2 二相材の高温降伏強度は、 Mo_5SiB_2 相の体積率の増加とともに増加した。擬二元系状態図における擬共晶点付近の組成で降伏強度は最も高い値を示し、1500℃でおよそ1GPa という驚異的な値となった。この値は、図2に示すように、これまで提案されてきた様々な超高温耐熱材料の候補材料と比較して最も高く、現在、世界のチャンピオン・データとなっている。このように、 Mo_5SiB_2 相の体積率の高い擬共晶組成近傍の Mo/ Mo_5SiB_2 二相材で、超高温耐熱材料として極めて有望な機械的性質が発揮されることが確かめられた。一方 Mo/ Mo_5SiB_2 二相材の耐酸化特性であるが、保護性酸化皮膜形成元素である Si の量が少ないため良好な皮膜が得られず、高温で酸化による材料劣化が著しい。そこで、Mo/ Mo_5SiB_2 二相材に対して、コーティングを視野に入れた超高温耐酸化材料の開発が不可避となっている。

そこで我々は、*pseudo in-situ* 複合化の概念を提案して、Mo/ Mo_5SiB_2 二相材に対する超高温耐酸化皮膜の検討を行った。*pseudo in-situ* 複合化とは、化学ポテンシャルが比較的小さい複数相、具体的には組成は異なるが同じ構成元素からなる相を選択し、人工的 (*artificial*) に複合化することによって、各相間の異相界面で擬似的かつ傾斜機能的に *in-situ* 複合化する方法である。この方法の利点は、機能の異なる複数相が複合された際に最も問題となる異相界面での拡散による固相反応が抑制され、しかも反応がある程度進行したところで擬似的に相平衡することで、健全な傾斜機能化が自己組織的に達成されることである。本研究が目的とする超高温環境下での耐熱特性という点では、こういった超高温での相安定性が部材を高寿命下させるために極めて重要

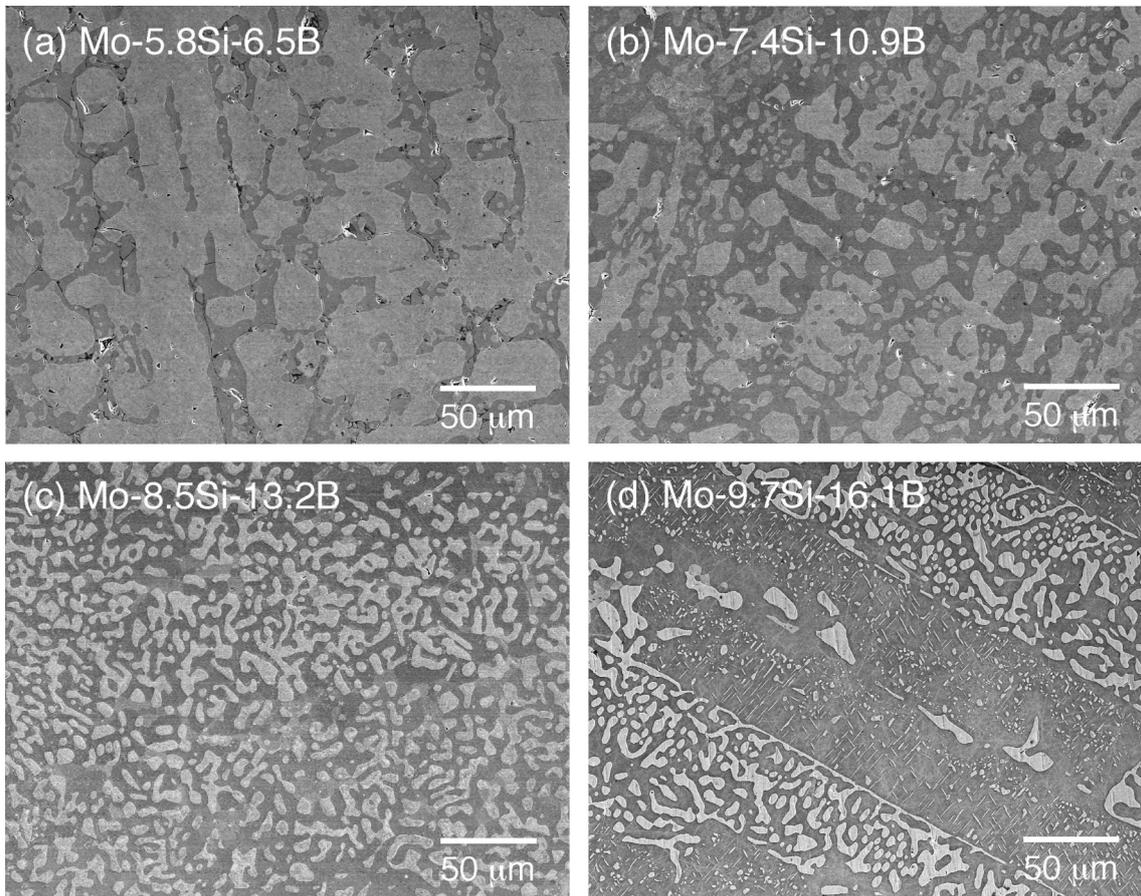


図 1 . Mo/Mo₅SiB₂ 二相材の組成の変化にともなう組織の変化.

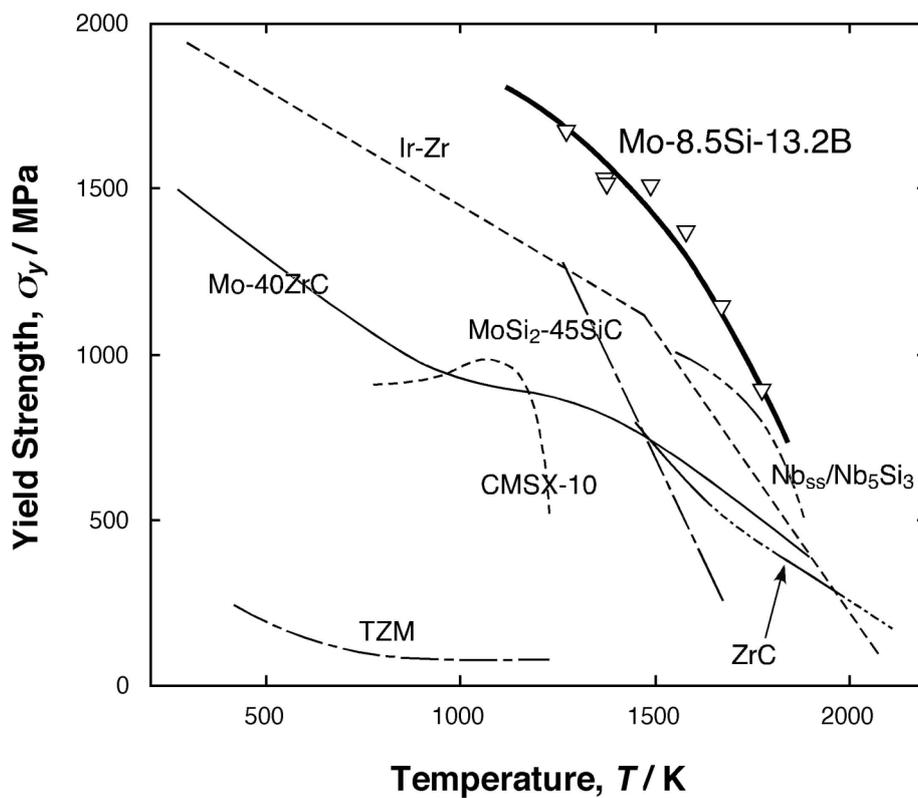


図 2 . 擬共晶組織の Mo/Mo₅SiB₂ 二相材と提案されている先進超高温耐熱材料の、降伏応力の温度依存性.

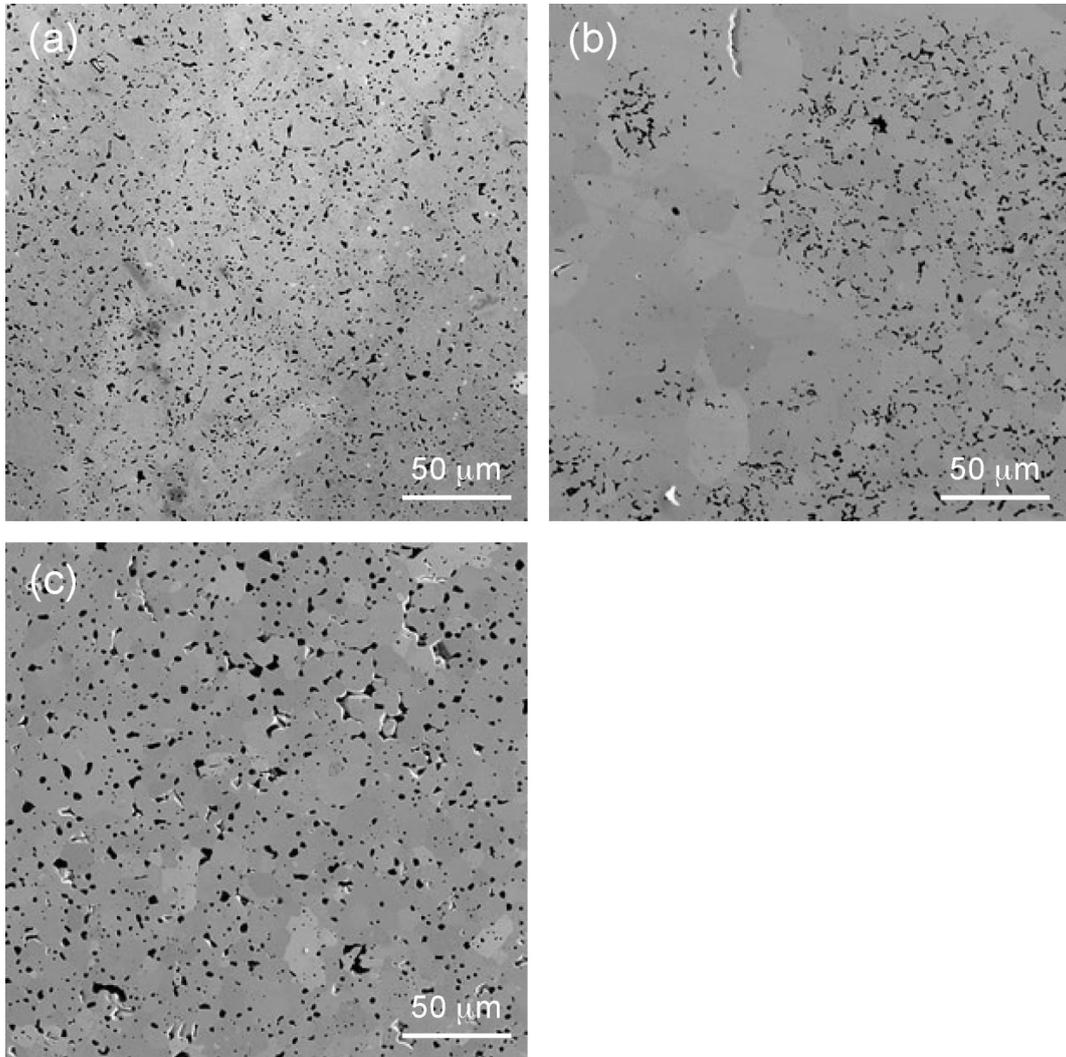


図 3. SPS 法によって作製された MoSi_2 基圧粉焼結体の SEM 像. (a) MoSi_2 . (b) $\text{MoSi}_2 + \text{Al}$. (c) $\text{MoSi}_2 + \text{B}$.

である。検討した事項は、まず Mo_5SiB_2 - Mo_5Si_3 - Mo_3Si 三相材を溶解法によって作製し、その後この溶解インゴットを粉砕し Mo-Si-B 三相粉末を作製した。この三相粉末にさらに、純 Mo および SiO_2 粉末を混合し、スパークプラズマシタリング (SPS) 法によって五相混合粉末の焼結体を作製した。このとき、 Mo および Mo_5Si_3 、 Mo_3Si は SiO_2 と平衡する一方、 Mo と Mo_5Si_3 は中間相 Mo_3Si をもって平衡する。さらに、 Mo_5SiB_2 と SiO_2 との相平衡は現在のところ明らかになっていないが、少なくとも Mo_5SiB_2 は Mo_5Si_3 を介して SiO_2 と平衡することができる。このように、上記五相からなる *artificial* な複合材料は、*pseudo in-situ* 複合化がなされている。この五相複合材の高温における耐酸化性を調査したところ、良好な耐酸化性と相安定性を示すことが明らかとなった。1273 K に比べて 1673 K の方が酸化速度は遅く、より優れた耐酸化性を示すのは、生成する SiO_2 皮膜の粘性流動特性によるものと理解された。本複合材料がある程度の純 Mo を含んでいるにもかかわらずこのような良好な耐酸化性を示すのは、高温においても相安定性が維持されており、*pseudo in-situ* 複合化による効果が発揮されていることによる。したがって *pseudo in-situ* 複合化は、 Mo-Si-B 系において、耐酸化性改善のコーティング技術として有効な手法であることが示された。しかし残念ながら、1673 K 以上の温度範囲では、上記複合材料では SiO_2 酸化皮膜の粘性流動化が促進されるため、耐酸化性の劣化が懸念された。この問題を解消するためには、より Si 濃度が高く、 B 濃度の低い合金を使って *pseudo in-situ* 複合化によるコーティングを検討する必要がある。そこで本研究では、 MoSi_2 基合金をコーティング材料として検討していくこととした。

3. 研究成果

3-1. 実験方法

市販の MoSi_2 粉末に、一部純 Al もしくは純 B 素粉末を重量比 1% になるよう混合し、SPS 法にて MoSi_2 、 $\text{MoSi}_2 + \text{Al}$ 、 $\text{MoSi}_2 + \text{B}$ 圧粉焼結体を作製した。焼結体から大きさおよそ $7\text{mm} \times 7\text{mm}$ 、厚さ 1mm ほどの板状試

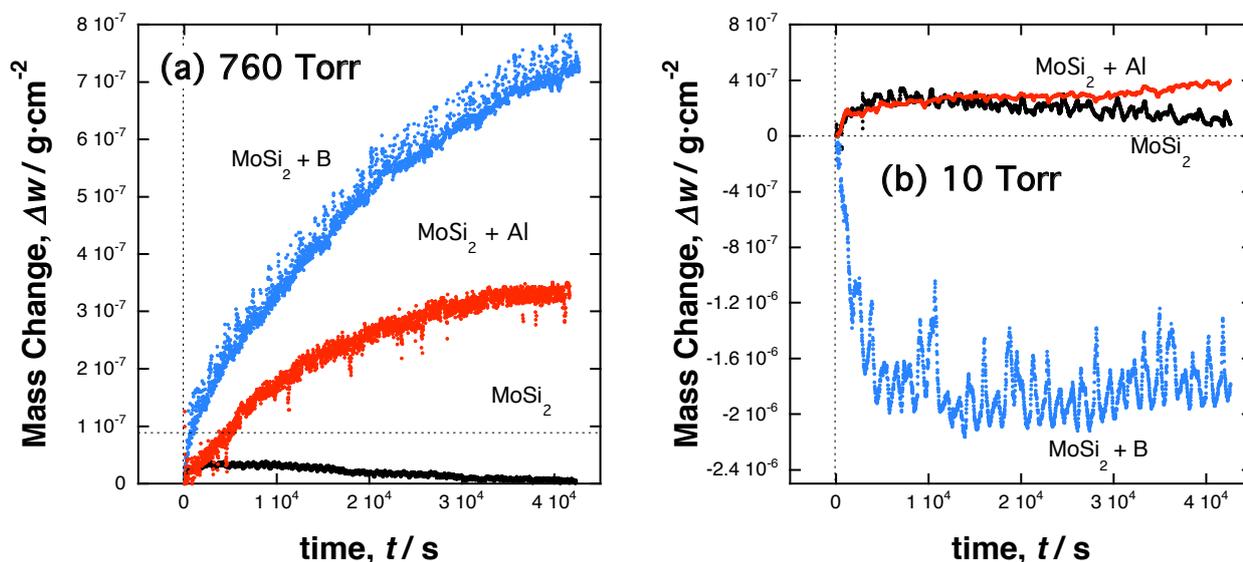


図4. MoSi₂基圧粉焼結体の酸化雰囲気下での重量変化曲線。(a) 試験圧力 760Torr. (b) 試験圧力 10Torr.

験片を切り出し、試料表面をエメリー紙にて#1500 まで湿式研磨した。その後、後藤研究室保有の高温酸化試験機にて、1500°Cにおける各試料の酸化挙動を調査した。試料は Al₂O₃ のフックによって酸化雰囲気中に吊り下げられ、酸化による重量と時間の変化を測定した。酸化雰囲気は Ar-20%O₂ ガス中、大気圧 (760Torr) と 10Torr の 2 種類の圧力下、酸化時間は 12 時間であった。試験後、試料表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したほか、X線回折法 (XRD) で酸化物層の相の同定を試みた。

3-2. 実験結果

図3に、SPS法によって得られた MoSi₂ 焼結体断面の SEM 像を示す。内部には微小クラックなどなく、SPS法によって健全な MoSi₂ 焼結体を得られたものと考えられる。ただし、ポアのようなものが大量に観察された。これらの多くは、MoSi₂ 素粉末が焼結前に酸化することによって生成した SiO₂ ガラス相が凝集したものであり、焼結体に一般的によく観察される未焼結ポアではないと考えている。MoSi₂ 焼結体に比べて、MoSi₂+Al 焼結体ではポアの分布が不均一で、ところどころポア密度が著しく低い領域が観察された。これは、SiO₂ と Al₂O₃ の生成エネルギーを比較したエリンガム図において、全温度範囲で Al₂O₃ の生成エネルギーの方が低く、したがって Al₂O₃ の方が優先的に生成する傾向から、一部の素粉末表面の SiO₂ 層が Al によって還元されたものと考えられた。生成した Al₂O₃ は、本焼結条件ではガラス化し難いため、焼結時に粘性流動を起こし凝集すること無く、素粉末界面周辺に分散相として存在しているものと考えられる。一方 MoSi₂+B 焼結体では、MoSi₂ 焼結体に比べてポアサイズが増加していた。SiO₂ 中に B が混入すると SiO₂ ガラスの粘度を低下させ、粘性流動性を高めることがよく知られている。MoSi₂+B 焼結体中では、焼結過程で素粉末表面の SiO₂ 層中に B が混入し SiO₂ の粘性流動性が高まり、その結果凝集が促進されたものと考えられた。以上のように、MoSi₂ 焼結体に Al や B 素粉末を混合することによって、焼結体の組織、とりわけ SiO₂ の体積率やその分布が変化することが示唆された。

図4(a)に、圧力 760Torr で得られた MoSi₂、MoSi₂+Al、MoSi₂+B 各圧粉焼結体の重量変化と時間の関係を示す。黒色の線が MoSi₂、赤色が MoSi₂+Al、青色が MoSi₂+B である。MoSi₂ 焼結体では酸化初期にわずかに重量増加を見せたが、その後極めて緩やかな重量減少の傾向となった。これは、MoO₃ が高温で昇華性に富むことから、MoO₃ の昇華による重量減少であると考えられた。一方、MoSi₂ に Al や B を添加したものは、酸化初期の重量増加の後、さらに重量増加の傾向を見せた。重量増加速度は、MoSi₂+B が MoSi₂+Al のおよそ 2 倍程度であった。ただしこの重量増加速度は、試験時間 12 時間の範囲内であることを注意を払う必要がある。図4(b)に、圧力 10Torr で得られた MoSi₂、MoSi₂+Al、MoSi₂+B 各圧粉焼結体の重量変化と時間の関係を示す。黒色の線が MoSi₂、赤色が MoSi₂+Al、青色が MoSi₂+B である。MoSi₂ や MoSi₂+Al では、同様の重量変化曲線を示した。ただし、いずれの場合も、酸化初期の重量増加分がやや増加していた。一方 MoSi₂+B では、酸化初期に大きな重量減少を示した。その後、重量変化はやや増加気味に推移した。酸化初期の大きな重量減少は、MoO₃ の昇華に加え、B₂O₃ の昇華の影響が加わっているものと思われるが、B の存在が MoO₃ や SiO₂ の昇華性に影響を及ぼしているかどうかは、現在のところ不明である。

酸化実験後の表面組織を SEM で観察し、酸化皮膜の差異について検討した。図5に、大気圧ならびに 10Torr

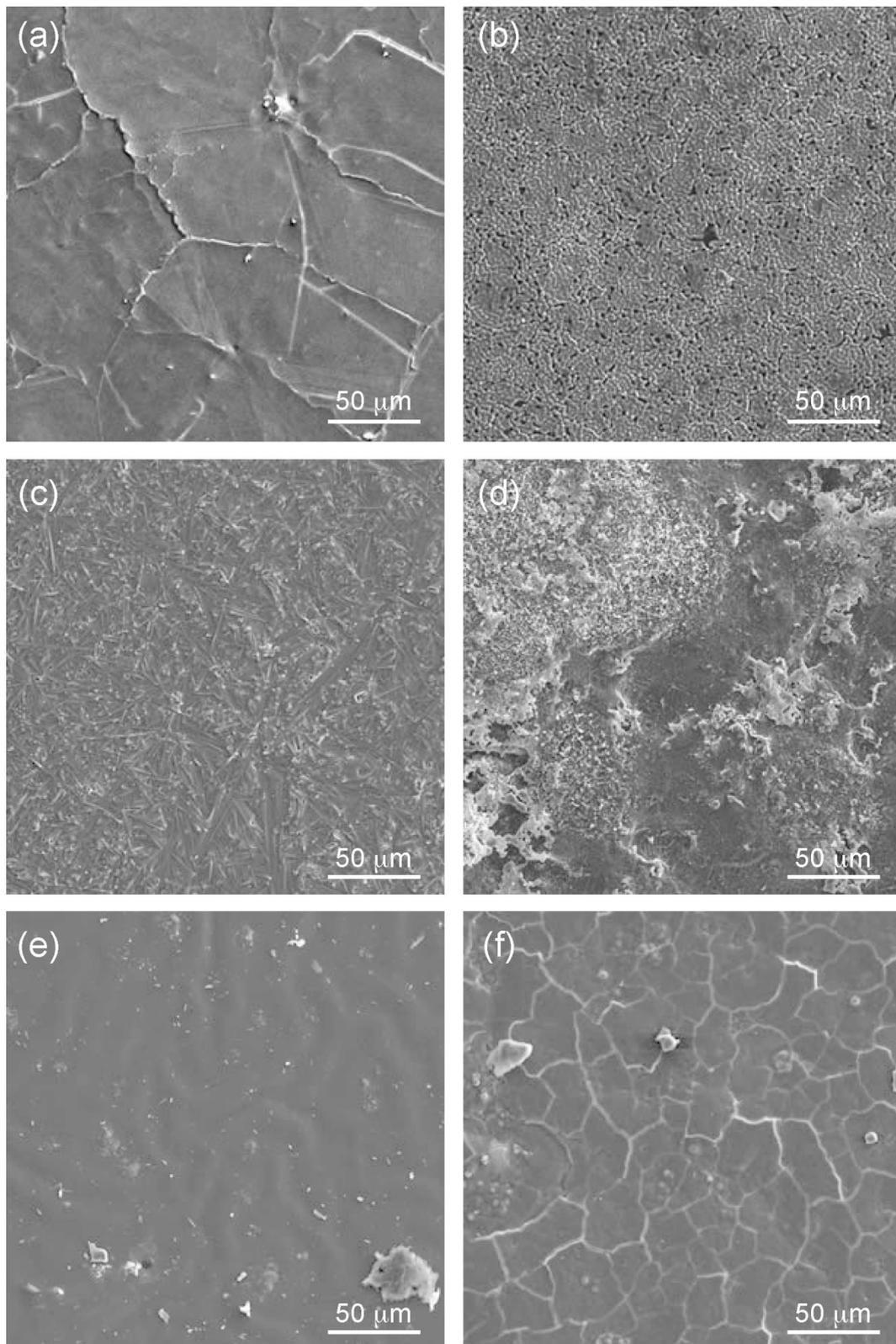


図5. 酸化後の試料表面のSEM像. (a), (b) MoSi₂. (c), (d) MoSi₂ + Al. (e), (f) MoSi₂ + B. (a), (c), (e) 760Torr. (b), (d), (f) 10Torr.

で酸化した、MoSi₂、MoSi₂+Al、MoSi₂+B 各圧粉焼結体の表面のSEM像を示す。大気圧で酸化したMoSi₂では、滑らかな表面にところどころ隆起した亀裂棚部が観察された。酸化後の試料表面のXRD測定の結果、大気圧で酸化したMoSi₂では基材のMoSi₂の回折ピークのみであったことから、滑らかな表面はSiO₂ガラス層であり、これが熱収縮時に基材との熱収縮量の違いによって圧縮され、棚部が生成したものと考えられた。これ

に対して 10Torr で酸化した MoSi_2 では、大気圧で酸化した場合と異なり細かな起伏があり、時折ポーアが存在しているようであった。XRD 測定の結果では MoSi_2 の回折ピークのみであったことから、生成した酸化物は SiO_2 ガラス層であると考えられた。10Torr の場合、酸素量が大气圧に比べて 2 桁近く少ないため、 SiO_2 ガラス層の生成量も少なく、その結果図 5 (b) のような表面形態になったものと考えられた。図 5 (c) と (d) に、 MoSi_2+Al の酸化後の表面 SEM 像を示す。大気圧で酸化した MoSi_2+Al の表面は比較的滑らかであり、健全な酸化皮膜が形成されているようであった。XRD 測定の結果では、基材の MoSi_2 の回折ピークのみであった。ところが 10Torr で酸化した場合、滑らかな酸化膜に加えて針状もしくは粒子状の酸化物が広い範囲で生成していることがわかった。XRD 測定の結果、基材の MoSi_2 の回折ピーク以外のピークが多数観察された。 Mo-Si-B 合金中に Al を添加すると、 Si-Al 複合酸化物が生成することが報告されていることから、針状もしくは粒子状の酸化物は Si-Al 複合酸化物であると考えられた。一方、図 5 (e) と (f) に、 MoSi_2+B の酸化後の表面 SEM 像を示す。大気圧で酸化した MoSi_2+B の表面は非常に滑らかであり、良好な酸化皮膜が形成されているようであった。XRD 測定の結果では、基材の MoSi_2 の回折ピークのみであり、 MoSi_2 、 MoSi_2+Al の場合と同様、 SiO_2 ガラス層が生成したものと考えられた。 MoSi_2+B を 10Torr で酸化した場合、滑らかな表面に大量の亀裂層が観察された。 SiO_2 中に B が混入することによって、 SiO_2 のガラス転移温度を低下させることが報告されている。ガラス転移温度が下がれば、基材との熱収縮差が緩和され亀裂層は形成されにくい傾向となるはずである。それにもかかわらず、図 5 (a) よりも高密度で亀裂層が生成されているのは、 SiO_2 に B が混入することによって基材との熱膨張係数の違いが大きくなったためかもしれない。

以上のように、 MoSi_2 圧粉焼結体に対して Al や B 素粉末を微量混合した圧粉焼結体では、焼結体の組織、高温酸化挙動、生成酸化膜等に差異が現れることが明らかとなった。

4. まとめ

本研究によって、いくつかの重要な知見が得られた。まず、 Mo-Si 合金の組織に対する Al の役割である。研究経過で述べたとおり、 $\text{Mo}/\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ 二相材、いわゆる $\text{Mo}/\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ *in-situ* 複合材料は、次世代の超高温耐熱材料として最有力候補の一つである。しかしながら、今後この $\text{Mo}/\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ *in-situ* 複合材料でタービンブレードを作製する上で、その材料加工プロセスが大きな課題となるはずである。なぜならば、この $\text{Mo}/\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ 二相材は融点が 2000°C 以上であるため、溶解鑄造プロセスで大型インゴットを作製するには困難を極めるはずである。加えて、高温で高強度であるため、二次加工はほとんど不可能である。したがって、コストを抑え効率的に大型部材を作製するには、粉末冶金のプロセスが最適である。ところが、 Mo-Si 粉末は焼結までの過程で表面がわずかに酸化しており、これが焼結時に粉末-粉末界面で SiO_2 ガラスとなってしまふ。これは本研究で得られた図 3 でも示したとおりである。この SiO_2 ガラスの存在は、高温強度を著しく低下させることから、 $\text{Mo}/\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ 二相材本来の高温強度が得られない。しかし本研究で得られた成果として、Al の存在は SiO_2 の生成を抑制することが明らかとなった。今後、Al を適切に添加し分散させることによって、 $\text{Mo}/\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ *in-situ* 複合材料の最適な合成プロセスの検討が求められる。一方、 $\text{Mo}/\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ *in-situ* 複合材料の耐酸化性に及ぼす Al 添加の効果については、引続き調査・検討が必要である。次に、 MoSi_2 の耐酸化性に及ぼす B の効果である。B が SiO_2 皮膜の性質に大きく影響することはこれまでの報告ですでに知られていたが、 MoSi_2 中への B の固溶量がほとんど無いため、B との複合化が MoSi_2 の耐酸化性をどのように変化させるかは不明であった。本研究の成果として、 MoSi_2 焼結体に B を複合化させることによって、これまで報告されてきた SiO_2 中の B の効果と同様の傾向を得ることができた。今後、 Mo_5SiB_2 *in-situ* 複合材料に対する耐酸化コーティング材として、 MoSi_2 に要求される特性を考慮しながら適切な B 量を見定めていく必要がある。最後に、上記の諸問題に加えて、今後、 Mo_5SiB_2 *in-situ* 複合材料と MoSi_2 の異相界面の相安定性なども検討していく必要がある。しかしそれらを考え合わせても、 Mo-Si 基合金系は次世代の超高温耐熱材料として依然最も有望な材料系であり、実用化に向けてさらに研究を前進させていくべきである。

5. 発表（投稿）論文

なし