

氏 名	はやし 林 たい 泰 すけ 輔
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2604 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 工 学 専 攻
学位論文題目	Mo 基 5-3 シリサイド単結晶の高温材料としての基礎物性

論文調査委員	(主 査) 教 授 乾 晴 行 教 授 牧 正 志 教 授 落 合 庄 治 郎
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高温構造材料として注目されている Mo 基シリサイドのうち、3つの複雑な結晶構造 ($D8_8$, $D8_m$, $D8_l$) を有する Mo_5Si_3 組成のいわゆる 5-3 シリサイドに着目し、高温材料として応用する際に重要となる力学特性、電気的・熱的伝導特性、熱膨張、拡散挙動などの物性を明らかにし、Mo 基 5-3 シリサイドを用いて材料設計を行うための基礎的知見を得るとともに、その物性発現のメカニズムを明らかにすることを目的として行った研究をまとめたものであり、6章からなっている。

第1章は序論であり、本論文における研究の背景と目的を述べている。

第2章は六方晶系 $D8_8$ 構造を有する Mo_5Si_3C の基礎物性として高温材料設計の際重要となる、弾性的性質、熱膨張、塑性変形挙動、Vickers 硬さと破壊靱性値について論じている。線熱膨張係数の異方性 (α_c/α_a) は約2と大きく、昇温、降温過程でのクラック発生が懸念される。一方、Young 率はほぼ等方的な値をとる。さらに、高温圧縮試験により Mo_5Si_3C は 1400°C 以上で塑性変形し、塑性変形では結晶方位異方性が小さいことを明らかにした。力学特性の結晶方位異方性は小さく、そのため多結晶および複相材における力学的な材料設計は比較的容易と考えられる。Vickers 硬さと破壊靱性値は、他の遷移金属基シリサイドと同様の値を示し、室温における破壊靱性値は $K_{IC}=1.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ と低い値を示す。従って Mo_5Si_3C を実用化するためにはより延性に富む相と複相化等を行うことにより室温における脆さを克服する必要があると指摘している。

第3章は正方晶系 $D8_m$ 構造を有する Mo_5Si_3 の Mo を置換する第3元素添加が弾性的性質と熱膨張に及ぼす影響について論じている。 Mo_5Si_3 は線熱膨張係数の異方性 (α_c/α_a) が2を超えた大きな値を示す。これまでの研究で、Mo を置換する元素として Nb または V を添加すると熱膨張の異方性が小さくなる一方、W を添加すると異方性が大きくなると報告されている。こうした第3元素添加の効果が力学特性に及ぼす影響を調べるため、単結晶を作製して弾性定数を測定した。Mo を置換する元素として Nb 及び V を添加すると、熱膨張の異方性 (α_c/α_a) は顕著に小さくなる。一方、弾性的性質の結晶異方性を c 軸方向と a 軸方向の Young 率の比 (E_c/E_a) で評価すれば Nb 及び V 添加は異方性を大きくし、W 添加は異方性を小さくする。しかしながら第3元素添加に伴う弾性定数の変化は小さく、Nb または V を添加すると弾性的性質を大きく変化させずに熱膨張の異方性を改善可能であることを示している。

第4章は Mo 基 5-3 シリサイドを発熱体などに応用する際に重要となる電気伝導、熱伝導特性について論じている。Mo 基 5-3 シリサイドの電気抵抗は、高温になるに従いその温度依存性が小さくなる電気抵抗の飽和現象を示す。また、Mo 基 5-3 シリサイドの電気抵抗は顕著な方位依存性を示さない。 Mo_5Si_3C は大きな残留抵抗を有し、他の Mo 基 5-3 シリサイド (Mo_5Si_3 , Mo_5SiB_2) と比較して低い温度で電気抵抗の飽和現象を示す。このため Mo_5Si_3C の電気抵抗は他の Mo 基 5-3 シリサイドと比較して温度依存性が顕著に小さい。この理由は C 原子が不純物原子のように振舞うためと結論付けている。そして、Mo 基 5-3 シリサイドの室温における電気的・熱的伝導特性は Wiedemann-Franz の法則に従い、金属的な伝導

特性を示すことを明らかにしている。

第5章は $\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ 拡散対の拡散挙動について論じている。これまでの研究から、優れた力学特性を有する Mo_5SiB_2 と Mo 固溶体の 2 相共晶合金上に MoSi_2 耐酸化コーティングを施し酸化試験を行うと、 MoSi_2 と 2 相合金の間に反応拡散が起こることが明らかであり、この反応拡散の詳細について $\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ 2 拡散対を用いて明らかにしている。真空焼鈍後の拡散対において Mo_5Si_3 層と $(\text{Mo}_5\text{Si}_3+\text{MoB})$ 層の 2 種類の反応拡散層が形成される。 Mo_5Si_3 層における相互拡散の速さは Mo-Si 2 元系と同等であるが、層成長速度は遅い。2 相共晶合金に MoSi_2 コーティングを施した場合と比較することで、この原因は Mo_5Si_3 層と $(\text{Mo}_5\text{Si}_3+\text{MoB})$ 層の界面における相分解反応が Mo_5Si_3 層の成長を律速するためであると結論付けた。また、 MoSi_2 耐酸化コーティングにおいて、基材が Mo_5SiB_2 単相の場合 2 相共晶合金よりも MoSi_2 が Mo_5Si_3 へ相変態する速度が遅くなることを示している。

第6章は総括であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高温構造材料として注目されている Mo 基シリサイドのうち、3つの複雑な結晶構造 (D8_8 , D8_m , D8_l) を有する Mo_5Si_3 組成のいわゆる 5-3 シリサイドに対して、単結晶を用いて種々の物性を測定し、高温材料を設計する際に必要な基礎的知見を得るとともにその物性発現のメカニズムを明らかにすることを目的として研究を行った成果についてまとめたものであり、得られた主要な成果は以下のとおりである。

(1) $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ の基礎物性

六方晶系 D8_8 構造を有する $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ の弾性定数、熱膨張係数および塑性変形挙動の結晶方位依存性を明らかにした。線熱膨張係数 (α) の異方性 (α_c/α_a) は約 2 と大きいものに対して、Young 率はほぼ等方的な値をとる。高温圧縮試験により、 1400°C 以上で塑性変形し、塑性変形では結晶方位異方性が小さいことを明らかにした。

(2) $(\text{Mo}, \text{X})_5\text{Si}_3$ ($\text{X}=\text{Nb}, \text{V}, \text{W}$) の弾性的性質と熱膨張

$(\text{Mo}, \text{X})_5\text{Si}_3$ ($\text{X}=\text{Nb}, \text{V}, \text{W}$) (正方晶系 D8_m 構造) の単結晶を作製し、弾性定数と熱膨張係数の方位依存性を明らかにした。Nb 及び V で Mo を置換すると、熱膨張の異方性 (α_c/α_a) は顕著に小さくなるものの、弾性定数の変化量は小さいことを示した。

(3) Mo 基 5-3 シリサイドの電気的・熱的伝導特性

Mo 基 5-3 シリサイドの電気抵抗は、高温になるに従いその温度依存性が小さくなる電気抵抗の飽和現象を示す。また $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ の電気抵抗は他の Mo 基 5-3 シリサイドと比較して温度依存性が顕著に小さく、これは C 原子が不純物原子のように振舞うためと結論付けた。室温における電気的・熱的伝導特性は Wiedemann-Franz の法則に従い、金属的な伝導特性を示すことを明らかにした。

(4) $\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ 拡散対における拡散挙動

真空焼鈍後の拡散対において Mo_5Si_3 層と $(\text{Mo}_5\text{Si}_3+\text{MoB})$ 層の 2 種類の反応拡散層が形成される。 Mo_5Si_3 層における相互拡散の速さは Mo-Si 2 元系と同等であるが、層成長速度は遅い。この原因は Mo_5Si_3 層と $(\text{Mo}_5\text{Si}_3+\text{MoB})$ 層の界面における相分解反応が Mo_5Si_3 層の成長を律速するためであると結論付けた。

上記のように本論文は単結晶を用いて、従来報告されていない Mo 基 5-3 シリサイドの詳細な物性及びその発現機構を明らかにしており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年1月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。