MoSi₂-ZrO₂ 二成分系の焼結

松尾重友・本間一元

(東芝中央研究所)

(東芝電興株式会社)

Sintering in the Binary System MoSi₂-ZrO₂

By

Shigetomo MATSUO and Kazumoto HOMMA

(Central Research Laboratory, Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.
and Toshiba Denko Co., Ltd.)

Molybdenum disilicide has recently been developed as an excellent heating element of high refractoriness and of high oxidation resistivity. The binary system of MoSi₂-ZrO₂ was studied for the purpose of improving the too low electrical resistivity of MoSi₂ without changing the other favorable characteristics.

ZrO₂ used was previously stabilized by dissolving 10 mol % of Y₂O₃ at 1600°C. Samples of six different chemical compositions differing from each other by 20% in ZrO₂ content, were formed under the pressure of 6 ton/cm² and sintered at five different temperatures between 1300° and 1650°C in H₂ gas.

The electrical resistivity, density and modulus of rupture were measured on sintered specimens and expressed as functions of sintering temperature, chemical composition and sintering time.

The density becomes minimum at about 60% of ZrO₂ content and the modulus of rupture varies approximately with the density.

The electrical resistivity at a room temperature increases rapidly with the amount of ZrO₂ above 60%. The change of the electrical resistivity was also investigated up to the surface temperature of 1700°C. The resistivity increases with temperature on the MoSi₂ side, while decreases on the ZrO₂ side.

The thermal shock test by repeated rapid heating and cooling between a room temperature and 1400°C, showed that the samples of the medium composition had the least thermal shock resistance.

[Received Oct. 14, 1963]

I. 緒 言

空气中 1700°C で使用可能な電気抵抗発熱体として MoSi₂ を主体とする発熱体を先に開発したが、その電気抵抗値が低いため必然的に高電流低電圧型である。MoSi₂ のすぐれた耐熱酸化性を減ずることなく電気抵抗値を高める目的で ZrO₂ を配合した二成分系の焼結を行なった。

II. 原料と実験方法

II. 1 原 料

MoSi₂ はドイツ Hermann C. Stark 社製平均粒径 4 μ の粉末でその化学分析値は Mo 63%, Si 37%, Fe 0.5%, C 0.1% である。ZrO₂ は 99.5%, ZrO₂ に固溶させた Y₂O₃ は 99.99% 純度のものである。

多くの場合 ZrO₂ は MgO または CaO を固溶せしめて安定化しているが、MgO による安定化は不完全であり、また CaO による安定化は本実験の場合 MoSi₂ の酸化の結果生ずる耐熱被膜である SiO₂ と CaO とが

反応して融点の低い化合物を生じるので不適当である。そこで本実験では Y₂O₃ により安定化させた ZrO₂ を用いた。ZrO₂-Y₂O₃ 二元系において Y₂O₃ 9~55 mol % で立方晶 ZrO₂ が形成される。

まず Y₂O₃ 固溶条件決定のために Y₂O₃ 粉末 10 mol % を ZrO₂ 粉末に混合 6.5 φ × 20 mm の形状に 1 ton/cm² で成形し、白金炉で 1300~1700°C の温度で空气中加熱を行った。加熱処理試料の X 線解析は、加熱前では単斜晶 ZrO₂ と Y₂O₃ の混合物であるが温度上昇と共に単斜晶 ZrO₂ の回折線強度は次第に減少し 1700°C ではほとんど立方晶 ZrO₂ 単一相となった。他方上記と同様に調製した試料を 1600°C 維持のまま 0.5~8 時間加熱した試料の X 線解析では 4 時間処理で単斜晶 ZrO₂ がほとんど認められず、8 時間処理では完全に単斜晶 ZrO₂ の回折線が消滅していた。以上の予備実験により実験試料たる安定化 ZrO₂ としては Y₂O₃ を 10 mol % 添加して 1600°C 8 時間維持の加熱条件で単斜晶系の ZrO₂ は完全に立方晶系に変態しているものと認められ

る。これを粉砕してほぼ粒径 10μ 程の粉として実験に使用した。

II. 2 実験方法

II. 2.1 試料の成形焼結 MoSi_2 と安定化 ZrO_2 とを重量比で 20% おきに変えた配合組成は 6 通りある。これを冷間で成形圧 6 ton/cm^2 (バインダーなし) で $6.5\phi \times 18\text{ mm}$ の形状に成形し、100 メッシュ Al_2O_3 (粉純度 98%) を詰め粉にしてモリブデン製容器につめ水素炉で 1300° , 1400° , 1500° , 1600° , 1650°C の 5 段階の温度でそれぞれ 30 分間維持した。以上 30 種類の試料を温度別焼結試料とした。

また同様の条件で各組成ごとに冷間成形した試料を水素炉で一定温度 1600°C に維持し 0.5, 1, 2, 4, 8 時間の各経過時間ごとに試料を取り出した。以上 30 種類を時間別焼結試料とした。

II. 2.2 焼結体の諸特性測定 前項の方法により焼結を行なった計 60 通りの各試料についてその焼結密度、抗折力、常温および高温の電気抵抗、耐熱衝撃性等の測定を行なった。

抗折力は万能試験機により荷重速度 5 mm/min. 、試料保持支点間隔 12 mm の条件で測定した。

常温における電気抵抗値測定に関しては ZrO_2 40% 以下の低抵抗試料は四端子法によった。すなわち流通電流を 600 mA とし試料に当てた針状電圧端子の電位差を最小目盛 $1\mu\text{V}$ のポテンシオメータにより測定して求めた。また高抵抗試料の電気抵抗は振動容量型電位計により測定した。

高温における電気抵抗値測定は 60 通りの試料全部については行なわず、時間別試料のうち 1 時間焼結のもの、すなわち 1600°C で 1 時間焼結した 6 通りの組成の試料についてのみ測定した。 ZrO_2 40% 以下の低抵抗試料は直接通電により発熱させ試料表面温度 $900^\circ\sim 1700^\circ\text{C}$ における電気抵抗の変化を電圧降下法により測定した。 ZrO_2 60% 以上の高抵抗試料はカーボン発熱体による間接加熱によって温度を上げた。試料は発熱体の中央にあけた穴に挿入し高周波ブリッジにより熱間の抵抗を測定した。この際の温度測定はカーボン発熱体の表面温度であり、その温度をもって試料の温度と見なした。

熱衝撃抵抗は 1600°C で 4 時間焼結した 6 通りの組成のものをアルミナポートに入れ、あらかじめ 1400°C に維持してある炭化珪素発熱体炉に入れ 10 分間維持した後室温に急冷する過程を繰り返し亀裂の生ずる回数から求めた。

III. 実験結果とその考察

III. 1 焼結密度

焼結密度はすべて理論密度に対する嵩密度の比を百分率で示したもので述べる。各組成に対する理論密度値は

X 線回折の線果から MoSi_2 100% 組成の理論密度を 6.24 g/cm^3 , ZrO_2 固溶体のそれを 6.0 g/cm^3 として求めた (F. Hund²⁾ による文献値は 6.09 g/cm^3)。

Fig. 1. Relations between density and composition for various sintering temperatures.

図-1 は温度別焼結試料の密度比を温度を因子とし組成の関数としてプロットした。組成中 ZrO_2 含有量が増すに従って密度が減少し、60% で最小となり、さらに ZrO_2 が増加すると再び上昇してくる。この傾向は焼結温度が高くなるほど著しい。この 60% 前後の極小点は異種粒子の存在により同質粒子間の焼結が妨害されることに基因するもので曲線の両端部が上方に偏しているのはこの影響が少ないためと考えられる。またこの極小点が ZrO_2 側にずれているのは MoSi_2 の融点 (2030°C) と ZrO_2 固溶体の融点 (約 2500°C) による焼結温度の相異によるものと考えられる。また焼結温度に対して ZrO_2 約 60% 前後の組成で密度曲線の逆転が認められる。すなわち初め焼結温度の上昇につれて高密度値を示していたのが ZrO_2 含有約 40% から 65% にわたって反対に低密度値となってくる。

図-2 は温度別焼結試料の密度比を組成を因子として焼結温度の関数としてプロットしたものである。 ZrO_2 含有 40% 以下および 100% 組成の試料は焼結温度上昇とともに密度が増加している

Fig. 2. Relations between density and sintering temperature for each composition.

近から飽和点に近づく傾向を示しているが、20% 組成ではその傾向が見られずまだ焼結不完全を示すものと考えられる。 ZrO_2 40%, 60% 組成の試料ではそれよりさらに焼結が不完全で 60% 組成試料のカーブの下がりとは初期加熱過程の熱膨脹による密度低下の段階と推察さ

れ、このことは前述の異種粒子による焼結妨害の影響と思われる。これが図-1における ZrO_2 60% 組成付近で密度曲線の逆転を生ずる理由であろう。

図-3 は 1600°C の焼結温度で時間別焼結試料の密度比を焼結時間を因子として成分組成の関

数としてプロットしたものである。全体の傾向は図-1の温度別試料の密度比対組成の曲線と同一で ZrO_2 60~80% 組成に極小点が見られ、また 30~70% の中間組成で曲線が逆転交叉している。このことは温度別試料に関する考察と同様に考えられる。また極小点が焼結時間が増加するとともに $MoSi_2$ 側にずれる傾向があるのは、 ZrO_2 80% 以上の組成では時間の経過にしたがい ZrO_2 粒子の焼結が顕著になるからと考えられる。

焼結時間に対する関係をみると ZrO_2 20% 以下の組成及び 80% 以上の組成は焼結時間の増加とともに密度が上昇してくる。しかし ZrO_2 40% 及び 60% の組成のものでは逆に低下してくる。これもまた図-2 についての考察と同様と考えられる。

III. 2 抗折力

図-4 は温度別焼結試料の抗折強度を焼結温度を因子として成分組成に対してプロットしたもので、

Fig. 4. Relation between flexural strength and composition for various sintering temperatures.

図-1の温度別焼結試料の密度対組成にはほぼ対応した傾向を示しているが、 ZrO_2 含有量の増加とともに急激に抗折力が減少してくる。焼結温度に対する関係もまた図-1の考察と同様の傾向を示している。

III. 3 常温電気抵抗

図-5 は温度別焼結試料の常温電気抵抗値を焼結温度を因子として成分組成に対してプロットしたもので、 ZrO_2 含有量が増加すると比抵抗が大きくなっているが、40% 以下ではいずれもきわめて小さい値を示しほとんど金属の導電性である。これは絶縁体である ZrO_2 の含有量が少ないために、その電気伝導は ZrO_2 粒子を介在する $MoSi_2$ 粒子の結合ブリッジを通じて行なわれるためと考えられる。 ZrO_2 60% 以上の組成になると急激に抵抗が増加し 80% 以上では $10^{10} \Omega\text{-cm}$ のオーダーでほとんど絶縁体である。これは逆に絶縁物の ZrO_2 によって電気伝導度が支配されるものと考えられる。

焼結温度に対する関係をみると ZrO_2 含有 40% 以下の低抵抗試料の比抵抗は焼結温度上昇とともに減少し、図-2 の密度が焼結温度とともに増加することに対応しており焼結が進んだためと考えられる。 ZrO_2 含有 60% 組成でその抵抗値に大きなばらつきが見られるのは組成 60% 付近が抵抗の高い方へ急激に上昇する境目の組成であるために僅かの混合度、焼結度の相異が比抵抗値に大きく影響してくるのであろう。

III. 4 高温における電気抵抗値の変化

水素中 1600°C で 1 時間焼結した各組成の試料について

Fig. 6. Change of electrical resistivity with temperature. (Sintered at 1600°C for one hour)

て 900°~1700°C までの電気抵抗値の変化を測定した結果を 図-6 に示す。MoSi₂ 100% 組成の試料は温度とともに直線的に比抵抗が増加し金属的導電性を示している。一方 ZrO₂ 100% 組成の試料は温度上昇とともに急激に抵抗が減少し 1700°C の表面温度では約 40 Ω-cm に達する。E. Ryshkewitch³⁾ による Y₂O₃ 15 wt% を固溶する ZrO₂ の 1650°C の比抵抗値は 0.75 Ω-cm で、これに比して測定値はかなり高い。このことは本実験の焼結温度が低すぎるため到達密度が比較的低いこと、またカーボン管による間接加熱であるため試料温度は測温したカーボン発熱体の表面温度より低いということも原因の一つではなかろうか。

組成中 ZrO₂ が増すとともに比抵抗値は増加し 0% と 100% 組成との中間のカーブを示す。ZrO₂ 80% 組成では抵抗がやや低いのみでほぼ 100% 組成と同様温度上昇とともに抵抗が減少する。

III. 5 熱衝撃試験

水素中 1600°C で 4 時間焼結した試料について行なった熱衝撃試験の結果を表-1 に示す。中間組成のもの、特に 60% のものが熱衝撃抵抗が低く両端の単一成分組成すなわち異種粒子の少ないものほど高い傾向を示す。

Table 1. Result of thermal shock test.

Cycle	ZrO ₂ (%)					
	0	20	40	60	80	100
1	○	○	○	×	○	○
2	○	○	×	×	○	○
3	○	○	×	×	×	○
4	○	○	×	×	×	○
5	○	×	×	×	×	○
6	×	×	×	×	×	○

○ not failed } by quenching from 1400°C
 × failed } to a room temperature.

中間組成のものが熱衝撃に弱いのは異種粒子の存在による密度低下と熱膨脹の差によるものではなかろうか。

ちなみに MoSi₂ の熱膨脹係数は $8.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{4)}$ (20~1500°C) であり (本実験による測定値は $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)、ZrO₂ は $8.8 \sim 11.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (0°~1000°C)⁵⁾ である。

IV. 結 論

(1) ZrO₂ に Y₂O₃ 10 mol% 固溶せしめて安定化 ZrO₂ を得るには 1600°C 8 時間加熱処理で十分である。

(2) ZrO₂ が増すに従って密度が減少し約 60% 付近で極小となり、再び上昇してくる。この 60% 付近のものは焼結温度に対して逆に密度が減少し、両端組成のものに比して焼結しにくい。また焼結時間に対しても同様の傾向である。

(3) 抗折力はほぼ密度に対応する変化を示す。

(4) 常温電気抵抗は ZrO₂ 増加とともに増大し 60% 付近から急激に増加し絶縁体に近づく。電気抵抗値としてはこの 60% 付近のものが最適であるが焼結条件のコントロールが困難である。

(5) 高温における電気抵抗値の変化は MoSi₂ 側によった組成は温度上昇とともに抵抗が増加するが、ZrO₂ 側は減少する。中間組成のものはこの中間カーブを描く。

(6) 熱衝撃抵抗は中間組成のものが最も弱い。

文 献

- 1) P. Duwez, F. Odell & F.H. Brown. *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 360 (1951)
- 2) F. Hund. *Z. Electrochem.*, **55**, 365 (1951)
- 3) E. Ryshkewitch. *Oxide Ceramics*, Academic Press, London (1960)
- 4) Molybdenum Chemicals, Bulletin Cdb-6A, May (1963)
- 5) C.E. Curtis. *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 180-196 (1947) (10/14/63 受付)

シリカと燐酸アルミニウムとの固溶について

クリストバライトとクリストバライト型燐酸アルミニウムとの固溶

小 林 種 雄

(名古屋工業大学窯業工学科)

Solid Solution of Cristobalite and Cristobalite-type AlPO₄.

By

Taneo KOBAYASHI

(Dept. of Ceramics, Nagoya Institute of Technology, Nagoya City)

As part of the investigation of the system SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅, solid solution of SiO₂ and AlPO₄, both of cristobalite structure, was studied.

At first it was confirmed that AlPO₄ can be formed from Al(OH)₃ and H₃PO₄ by