MoSi₂/ZrO₂ 系複合焼結体の機械的性質林 國郎・米山正顕[†]・岡本泰則

京都工芸繊維大学工学部物質工学科, 606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

Mechanical Properties of MoSi₂/ZrO₂ Composites at Room TemperatureKunio HAYASHI, Masaaki YONEYAMA[†] and Yasunori OKAMOTO

Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606

Two kinds of composites of MoSi₂ and ZrO₂ stabilized with 8 mol% Y₂O₃ (8Y-ZrO₂) were fabricated by sintering at 1873 K for 90 min under a vacuum of $2-8 \times 10^{-3}$ Pa and subsequent HIPing at 1873 K for 60 min in Ar. The mechanical properties for both bodies were determined at room temperature. No new compound was produced in the MoSi₂/ZrO₂ composites by firing up to 1873 K for 90 min under a reduced pressure. Young's modulus of MoSi₂/8Y-ZrO₂ composites decreased linearly with an increase in the amount of 8Y-ZrO₂. On the other hand, Vickers hardness of the composites increased with an increase in the amount of 8Y-ZrO₂ and the effect of HIPing for sintered bodies on these values was clearly noticed. The bending strength of composites increased and then decreased with an increase in the amount of 8Y-ZrO₂. The bending strength of HIPed bodies was higher than that of as-sintered bodies over the 8Y-ZrO₂ content range of 0-60 vol%. The 8Y-ZrO₂ content dependence of fracture toughness for composites was almost the same as that of bending strength, although the amount of 8Y-ZrO₂ at which the bending strength and fracture toughness for composites take a maximum values, were different.

[Received December 12, 1995; Accepted February 9, 1996]

Key-words: Molybdenum disilicide, Stabilized zirconia, Composite, Young's modulus, Vickers hardness, Bending strength, Fracture toughness

1. 緒 言

安定化、及び部分安定化 ZrO₂ は、高温で酸素イオン伝導性が発現するため、古くから高温発熱体としての活用が考えられ、数年前から市販品¹⁾も出回るようになった。しかしながら、発熱体に電流を印加するための端子に用いられる適当な材料がないため、高価な白金線の使用を余儀なくされ、そのために発熱体全体のコストを引き上げているのが現状である。

一方、金属間化合物である MoSi₂ も、その表面に高温で Si の酸化膜が形成されることにより、金属間化合物の欠点である酸化雰囲気での劣化が抑制され、これも既に発熱体として市販され生産用にも多量に使用されていることは周知のとおりである²⁾。

電子伝導体であるため常温から通電できる MoSi₂ が ZrO₂ 発熱体の端子として利用できれば、ZrO₂ 発熱体のコストが低減できるが、熱膨張率の異なる ZrO₂ と MoSi₂ を直接接合しても熱衝撃によって容易に破損することは自明である。そこで、この接合部分の ZrO₂ と MoSi₂ の組成を連続的に変えることにより発生する熱応力が緩和できれば、MoSi₂ を ZrO₂ 発熱体の端子として活用できる可能性がでてくる。また、ZrO₂ と MoSi₂ の複合化によって、電子とイオンの混合伝導体ができれば、例えば MHD 発電などの電極材料としての用途も開ける可能性がある。

そこで、本研究では、ZrO₂ と MoSi₂ の比が連続的に変

化した複合体を作製するための基礎研究として、まず、二つの組成が段階的に変化した複合焼結体を作製し、それらが有する機械的性質について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

本研究の出発原料として用いた MoSi₂ は、日本新金属製の平均粒径が 0.98 μm、比表面積が 2.4 m²/g の微粉末で、MoSi₂ 以外に約 2 mass% のシリコン、炭素、鉄、及び酸素を含んだものである。ZrO₂ は、大阪セメント製の 8 mol% の Y₂O₃ で安定化された平均粒径が 0.1 μm、比表面積が 9.7 m²/g で、不純物が 0.02 mass% 以下の極めて高純度の微粉末（以下、これを 8Y-ZrO₂ と称す）である。

MoSi₂ 粉末に対して 8Y-ZrO₂ 粉末が 20, 40, 50, 60, 及び 80 vol% になるように秤量し、5 mmφ の ZrO₂ ボールを用いて、エタノール中で 24h 湿式混合した。混合後の両成分の分離を防ぐためにロータリーエバポレーターを用いてよく乾燥し、粒径が 300 μm 程度になるように造粒した後 60 MPa の圧力で一軸加圧成形を行い、更に 300 MPa で CIP を行った。CIP 後の各成形体の寸法と重量から求めた密度を図 2 に併記した。これらの成形体を真空炉を用いて $2-8 \times 10^{-3}$ Pa の減圧下（以下、本実験では便宜上これを真空と称することにする）で昇温速度 7 K/min で 1873 K まで昇温し、90 min 保持した後炉内放冷した。得られた焼結体の一部は 1873 K, 180 MPa で 60 min アルゴンガスによる HIP 処理を行った。

2.2 焼結体中の結晶相の同定

[†] 現在、日本電気硝子(株), 520 滋賀県大津市晴嵐 2-7-1
Now with Nippon Electric Glass Co., Ltd., 2-7-1, Seiran,
Ohtsu-shi 520

得られた焼結体を乳鉢により指頭に感じなくなるまで粉碎した後、X線回折を行い、JCPDSカードと照合することにより生成相の同定を行った。

2.3 焼結体の密度の測定

HIP処理をした焼結体について、JIS R2205に準拠した方法によりかさ密度の測定を行い、 MoSi_2 と 8Y-ZrO_2 の密度の間に加成性が成り立つものとして、両者のX線の密度から推算した各試料の密度との比較により相対密度を算出した。

2.4 焼結体の機械的性質の測定

2.4.1 ヤング率

ヤング率はJIS R1602に準拠した鐘紡製曲げ共振法ヤング率測定装置(KI-11型)を用いて測定した。

2.4.2 ピッカース硬さ

後述する4点曲げ強さを測定した後の試片の鏡面仕上げ面に、ピッカース圧子を用いて49 Nの荷重で圧痕を導入し、その圧痕の寸法からJIS Z2244に基づいてピッカース硬さを算出した。

2.4.3 4点曲げ強さ

各試料から $3 \times 4 \times 40$ mmの角柱状試片を切り出して平行研削を行った後、破壊開始面をダイヤモンドペーストにより鏡面仕上げし、その長手方向の両角に面取りを施した。これを上部スパン10 mm、下部スパン30 mm、クロスヘッド降下速度0.5 mm/minで曲げ破壊試験を行い、JIS R1601により4点曲げ強さを算出した。

2.4.4 破壊靱性

破壊靱性値(K_{IC})をindentation strength(IS)法により測定した。この方法はピッカース圧子押し込み、圧痕直下に半円形もしくは半だ円形の垂直亀裂を導入した試片を曲げ破壊し、その際の圧子押し込み荷重、曲げ強さ及びヤング率から K_{IC} 値を算出するもので、controlled surface flow法やsingle edge precracked beam法のように導入亀裂の測定を必要としない点で、簡便な方法である。

2.4.5 焼結体組織の観察

各焼結体の表面、並びに破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。

3. 結果及び考察

3.1 複合焼結体中の結晶相の安定性

図1は、真空中で1873 K、90 minの焼成で得られた MoSi_2 と 8Y-ZrO_2 の混合比の異なる試料のX線回折結果を示したものである。 MoSi_2 及び 8Y-ZrO_2 単味の回折線の位置と強度を比較して分かるように、 MoSi_2 と 8Y-ZrO_2 の複合焼結体中にはその比にみあった回折線がみられるだけで、反応生成物の存在は確認できなかった。したがって、 MoSi_2 と 8Y-ZrO_2 は真空中で少なくとも焼成温度である1873 Kまでは安定に存在することが分かった。更に 8Y-ZrO_2 の立方晶から正方晶、単斜相への相転移も認められなかった。なお、HIP処理品についても相の安定性には変化はなかった。

3.2 焼結体の相対密度

Fig. 1. XRD patterns for MoSi_2 , 8Y-ZrO_2 and $\text{MoSi}_2/8\text{Y-ZrO}_2$ composites sintered at 1873 K for 90 min under a reduced pressure of 2×10^{-3} Pa.

Fig. 2. Green density and bulk density for specimens as a function of composition.

● sintered body, ○ green body.

得られた各組成の焼結体の相対密度を図2に示す。この図から、 MoSi_2 単味の焼結性は若干劣るが、 8Y-ZrO_2 との複合焼結体はすべての組成にわたって緻密に焼結することが分かった。このことは、組成の調製と成形ができれば真空中で1873 K、90 minの焼成により、連続的に組成が傾斜した緻密な焼結体を得られる可能性のあることを示唆している。

3.3 焼結体の微細組織

得られた各焼結体の表面を鏡面研磨し、アルゴンガス中で1773 K、30 min サーマルエッチングしたもののSEMによる観察結果を図3に示す。ただし、 8Y-ZrO_2 が50 vol%のものについては図7に示してあるので、ここでは省略した。各複合体の組織観察からは MoSi_2 粒子と 8Y-ZrO_2 粒子の明確な判別はできなかったが、互いに粒成長を抑え強固に結合していることがうかがえる。ただ、 8Y-ZrO_2 単味の場合にはかなりの粒成長がみられた。

3.4 ヤング率

図4は、各組成の焼結体のヤング率の測定結果を示したものである。焼結体中に占める 8Y-ZrO_2 の割合が増大し MoSi_2 が減少するに伴ってヤング率はほぼ直線的に減少することが分かる。これよりこの系のヤング率には加成性が成り立つと考えられる。HIP処理品のヤング率は測定誤差内で一致したので、図4には真空焼成品の測定値の

Fig. 3. SEM micrographs of the surfaces of sintered bodies annealed at 1773 K for 30 min in Ar.
 (a) MoSi₂, (b) MoSi₂:8Y-ZrO₂=20:80, (c) 40:60,
 (d) 60:40, (e) 80:20, (f) 8Y-ZrO₂.

Fig. 4. Young's modulus of sintered bodies as a function of composition.

みした。

ヤング率はイオンや原子を引き離そうとする外力に対する抵抗力を示す尺度である³⁾から、破壊強度などに影響

し、機械的性質を知るうえでの重要なパラメーターである。これまで報告された MoSi₂ のヤング率は単結晶から算出した多結晶のもので 439 GPa⁴⁾であり、この値と比較すると本実験で得られた 345.5 GPa という値はかなり小さい。この理由としては確かなことは不明であるが、MoSi₂ 原料粉末に含まれた不純物のシリコンと鉄が酸素とともにガラス質の粒界相を形成している可能性があり、これが共振法で測定したヤング率に影響したものと思われる。一方、立方晶 ZrO₂ のヤング率は単結晶のもので 222 GPa⁵⁾と報告されているので、本実験値の 220.5 GPa の間にはよい一致がみられた。

3.5 ビッカース硬さ

図 5 は、各組成の焼結体のビッカース硬度を測定した結果である。8Y-ZrO₂ 添加量が増加していくに従って硬度が単調に増加しており、また HIP 処理の効果も認められた。MoSi₂ 単味の文献による硬度は 1973 K, 30 MPa, 2093 K, 32 MPa, 及び 2123 K, 30 MPa のホットプレスで、それぞれ 10.0 GPa⁶⁾, 8.8 GPa⁷⁾, 及び 9.3 GPa⁸⁾であり

Fig. 5. Vickers hardness of sintered bodies as a function of composition.

○ as sintered, ● HIPed.

(MoSi₂ 原料粉末はすべて-400 mesh), 本実験の結果はこれらの値によく一致した. また立方晶 ZrO₂ 単味の硬度の文献値⁹⁾は, 1673 K のホットプレスで11.4 GPaであり, 本実験の結果の方が高い値となった. ビッカース硬さは圧痕寸法の測定精度によって大きく左右されるので, 測定者によって若干のばらつきがでるのは否めない.

3.6 破壊靱性

各組成の焼結体の IS 法で測定した破壊靱性値を図 6 に示す. 焼結体中に占める8Y-ZrO₂ の割合が増加するに従って破壊靱性値は増大し, 40 vol%で最大となった後, 単調に減少した.

一般に, 複合材料のマトリックスと分散粒子の熱膨張率が異なれば焼成後の冷却過程において, 内部に応力が残存する. 本実験のように, 線熱膨張率 (β) が $8.1 \sim 8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ¹⁰⁾ の MoSi₂ 中に, それよりも β の小さい 8Y-ZrO₂ ($7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ¹¹⁾) 粒子が分散している場合には, 8Y-ZrO₂ 粒子内には圧縮応力が, MoSi₂ にはその界面で接線方向に引張りの, 半径方向に圧縮の応力が残存する.

このような残留応力を有する焼結体に亀裂が進展する過

Fig. 6. Fracture toughness of sintered bodies as a function of composition.

○ as sintered, ● HIPed.

Fig. 7. Indentation crack pattern of MoSi₂/50 vol%ZrO₂ composite introduced by a Vickers indenter.

程では, (1) 圧縮応力の掛かった分散粒子は粒内での破壊が起こり難いため, ピン止め効果を発揮しその進展を阻止する. (2) 亀裂が更に進展するためには, 分散粒子とマトリックスの界面を迂回する必要があるため, 破壊は主に粒界で生じるようになる. この場合, 粒界の強度が大きいと亀裂の迂回によって破壊に要するエネルギーが吸収され, 破壊靱性は増加する¹²⁾.

図 7 は, 8Y-ZrO₂ が50 vol%の試料について, ビッカース圧痕 (押し込み荷重: 196 N) から発生した亀裂の進展経路を示したものである. また, 図 8 は各試料の破断面の SEM による観察結果 (ただし, 8Y-ZrO₂ を50 vol%含む複合体の破断面は40あるいは60 vol%のそれと酷似したものであったので, ここでは省略した) である. 図 7 から明らかなように, 亀裂の進展経路に蛇行の痕跡が認められることと, MoSi₂ 単味の破面と比べて8Y-ZrO₂ を分散させた複合体のそれには粒界での破壊が多くみられたことより, 8Y-ZrO₂ の添加による複合体の破壊靱性の増加は, 亀裂進展の阻止効果とそれを迂回することによる破壊エネルギーの吸収効果によるものと考えられる¹³⁾. 8Y-ZrO₂ の添加量が60~100 vol%の範囲で破壊靱性が単調に減少したのは, マトリックスである ZrO₂ の粒成長によるものと思われる.

ここで, 後述するように焼結体内部に存在した微小気孔が取り除かれたためと思われる曲げ強さに対する HIP 処理の効果が, 破壊靱性値には認められなかった. その理由としては, 引張り面に存在する欠陥が大きく影響する曲げ強さに比べて, IS 法のようにビッカース圧子による導入亀裂からの進展抵抗で決まる破壊靱性に対しては, 微小気孔の除去による破断荷重の増加分と, 亀裂の前縁の気孔による鈍化で吸収される破壊エネルギーの増加分が等価であったためと考えられる.

3.7 曲げ強さ

各組成の焼結体の4点曲げ強さを測定した結果を図 9 に示す. まず, MoSi₂, 及び8Y-ZrO₂ 単味の曲げ強さはそれぞれ350 MPa¹⁴⁾, 244 MPa¹⁵⁾と報告されているので, 本実験での測定値はこれらの値とよく一致していることが分かる. 焼結体中に占める8Y-ZrO₂ の割合が増大し, MoSi₂ のそれが減少するにつれて真空焼成品の曲げ強さ

Fig. 8. SEM micrographs of the fractured surfaces of sintered bodies.

(a) MoSi₂, (b) MoSi₂ : 8Y-ZrO₂ = 20 : 80, (c) 40 : 60, (d) 60 : 40, (e) 80 : 20, (f) 8Y-ZrO₂.

Fig. 9. Bending strength of sintered bodies as a function of composition.

○ as sintered, ● HIPed.

は増加し、8Y-ZrO₂ が50 vol%で最大となった後単調に減少した。

曲げ強さは破壊靱性値と密接に関係するものであるか

ら、曲げ強さと8Y-ZrO₂添加量の関係は破壊靱性の項で行った考察をそのまま適用することにより説明できるものと考えられる。

以上の結果より、MoSi₂と8Y-ZrO₂は10⁻³ Pa程度の減圧下で1873 K, 90 minの焼成により、いずれの配合比の成形体も緻密に焼結でき、両相は安定に存在することが分かった。また、MoSi₂が連続相として存在する間は、500 MPaを超える曲げ強さと3 MPa・m^{1/2}以上の破壊靱性値を有する緻密な複合焼結体の得られることも分かった。しかし、8Y-ZrO₂が連続相となる複合体では、曲げ強さ、破壊靱性ともかなり低下したが、この場合でもZrO₂繊維を分散させることによりZrO₂の粒成長を抑制すれば、繊維による強化効果と合いて、これらの欠点を克服することは不可能ではないと思われる。

MoSi₂とZrO₂の複合焼結体を緒言でも述べたように、ZrO₂発熱体の端子として利用するためには、室温以外に酸素の存在する高温中における焼結体中での両相の安定性と、複合焼結体の強度劣化や耐食性などの問題が残るが、これらについては現在引き続き検討中である。

4. 総 括

本実験で得られた結果を要約すれば、つぎのようである。

(1) 10^{-3} Pa 程度の減圧下において、1873 K, 90 min の焼成で得られた MoSi_2 と 8Y-ZrO_2 の混合比の異なる焼結体は、いずれも相対密度が99.5%以上となり緻密に焼結した。

(2) MoSi_2 と 8Y-ZrO_2 の複合焼結体中にはその比にみあった回折線がみられるだけで、反応生成物の存在は確認できなかった。したがって、 MoSi_2 と 8Y-ZrO_2 は真空中で少なくとも焼成温度である1873 K までは安定に存在することが分かった。更に 8Y-ZrO_2 の立方晶から正方晶、単斜相への相転移も認められなかった。なお、HIP 処理を行っても相の安定性には変化はなかった。

(3) 各組成の真空焼成品、並びにその HIP 処理複合焼結体のヤング率は、焼結体中に占める 8Y-ZrO_2 の割合が増大し、 MoSi_2 のそれが減少していくにしたがって、ほぼ直線的に減少した。

(4) ビッカース硬さは、 8Y-ZrO_2 添加量の増加に伴って単調に増加した。HIP 処理の効果が 8Y-ZrO_2 添加量の多い焼結体に認められた。

(5) 曲げ強さ、並びに破壊靱性値は、 8Y-ZrO_2 添加量の増加とともに増大し最大値を示した後減少した。HIP の効果は 8Y-ZrO_2 添加量の少ない焼結体の曲げ強さに顕著に表れたが、破壊靱性には認められなかった。曲げ強

さ、並びに破壊靱性値が最大となる 8Y-ZrO_2 の添加量には若干の差が認められた。

文 献

- 1) 品川白煉瓦株式会社カタログ (1993).
- 2) 例えば、カンタル株式会社カタログ、セラミックス, 31[4], (1995).
- 3) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, “セラミックスの機械的性質”, 窯業協会 (1979) pp. 5-12.
- 4) M. Nakamura, S. Matsumoto and T. Hirano, *J. Mater. Sci.*, **25**, 3309-13 (1990).
- 5) H. M. Kandil, J. D. Greiner and J. F. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 341-46 (1984).
- 6) J. J. Petrovic and R. E. Honnell, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4453-56 (1990).
- 7) R. K. Wade and J. J. Petrovic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1682-84 (1992).
- 8) A. K. Bhattacharya and J. J. Petrovic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2700-03 (1991).
- 9) F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **17**, 247-54 (1982).
- 10) F. D. Gac and J. J. Petrovic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C200-01 (1985).
- 11) 井川博行, “熱物性ハンドブック”, 日本熱物性学会編, 養賢堂 (1990) p. 257.
- 12) C. L. Conner and K. R. McMurtry, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2737-42 (1990).
- 13) 林 真輔, 斎藤慎二, 斎藤 肇, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1109-12 (1992).
- 14) 菖蒲一久, 渡辺忠彦, 辻 健一, セラミックス論文誌, **97**, 1311-14 (1989).
- 15) 山本博孝, 千代論之, セラミックス論文誌, **97**, 783-86 (1989).