MoSi₂ サ ー メ ッ ト の 研 究*

三 橋 鉄 太 郎** 田 村 皖 司**

Tetsutaro Mitsuhashi and Kiyoshi Tamura: Study of MoSi₂ Cermet. Some basic properties of MoSi₂ Cermet for refractory hard materials have been investigated. MoSi₂ powder was prepared of pure molybdenum and silicon mixture by arc-melting in an argon atmosphere and subsequent crushing in a ball-mill. The preparation of MoSi₂ Cermet was carried out either by hot-pressing in vacuum or sintering in vacuum subsequent to cold-pressing of mixture of MoSi₂ powder and 5~10% binder metals. Some physical and mechanical properties of the specimens were investigated. The results obtained were as follows: (1) The density and the hot-hardness of the specimens obtained by hot-pressing in vacuum are better than those of the specimens made by cold-pressing. (2) In general, these test indicate that the optimum sintering (hot-pressing) temperature for MoSi₂ Cermet is lower than the melting point of the binder metal used. It was 1300~1400°C for Ni and Co, 1350~1400°C for Fe, and 1300~1380°C for binder metal of stainless steel. The maximum density obtained by hot-pressing reached 99.2~98.0%

** 科学技術庁金属材料技術研究所

* 1956年4月本会東京大会, 1957年10月本会九州大会に発表

of the theoretical value. (3) These specimens have shown satisfactory resistance against 10% hydrochloric acid and 10% sulphuric acid, but a worse resistance against 15% nitric acid. (4) In oxidation tests at 1100°C the resistivity against oxidation was found decreased with increase of the amount of binder metals. (5) In general, the hardness in hot state is decreased with increasing the amount of binder metals. For instance, it was 150~170 (Hv) at 850°C with 10% binder metals. (6) The thermal shock resistance is improved by increasing the amount of binder metals. (7) The moduli of rupture of these specimens average 27~32 kg/mm² at 800°C.

(Received May 27, 1958)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において著者らは従来行われている冷間圧縮-真空焼結法ならびに真空ホットプレス法により MoSi₂ を焼結し、その焼結体の諸性質を比較検討した結果、真空ホットプレス法を用いることにより物理的、機械的性質が一段と向上することを報告した。

MoSi₂ は耐食性、耐酸化性は優秀であるが、常温では極めて脆く熱衝撃に弱いことがその欠点とされている。その欠点を改善するためには結合金属を添加することが一つの方法である。MoSi₂ に結合金属を添加したサーメットに関する報告は極めて少なく Long⁽²⁾, Maxwell⁽³⁾ などが 6% Co, 25% Al₂O₃ の添加を行ったなど一二の報告がみられる程度である。

本報告は MoSi₂ と結合金属との濡れの状態を調べ、適当な結合金属 4 種を選び、耐酸化性の失われない範囲内でその添加量を変え、真空ホットプレスおよび冷間プレス-真空焼結法により MoSi₂ サーメットを試作し、焼結温度、焼結圧力が焼結体に及ぼす影響、ならびに二三の物理的、機械的性質を調べた。

II. 試 料 と 実 験 方 法

MoSi₂ 粉末は前報と同様の方法で溶製し、粉末としたもので粒度は 10 μ 以下である。この粉末の X 線 (CuK_α) デバイ写真は MoSi₂ のみの線を呈したことおよび化学分析値は前回と同様であった。焼結に用いた真空ホットプレス⁽¹⁾ (4) は抵抗加熱によるもので発熱体はグラファイト、焼結時の真空度は 10⁻² mm Hg 程度である。得られる試料

寸法は 3.5×1×0.2~0.6 cm³ で、この大いさは超硬パイロットの抗折力試験の規格寸法にあっている。濡れ (wetting) および冷間プレス-真空焼結法に用いた炉は真空黒鉛抵抗炉で CrB⁽⁵⁾, MoSi₂⁽¹⁾ の場合と同じである。結合金属は Ni, Co, Fe, 不銹鋼 (18-8) などいずれも市販品、粒度は 200 メッシュで、使用に際しては水素中で適当な還元温度で処理した。いずれも 99.9% の純度のものである。焼結温度は光学高温計で測定した。

III. 実 験 結 果

1. 濡 れ

MoSi₂ と Cu, Ag, Ni, Co, Fe による濡れを真空中で調べた。長さ 10 mm, 内径 40 mm のアルミナの坩堝の下部に結合金属を少量入れ、1.0×1.0×0.2 cm³ の MoSi₂ 焼結体をたてておき、その金属の溶融点まで温度を上昇せしめ 30 sec 保持した。真空度は 10⁻² mmHg 程度である。Ni, Co, Fe は反応開始温度が非常に微妙で、それぞれの溶融点よりかなり低く、融点附近では MoSi₂ にとけこみ複珪化物を形成してしまう。これら試料の断面をダイヤモンド研磨機で研磨し、HF に数滴の HNO₃ を加えた液で腐食し、顕微鏡で観察すると、Ag では融点以上に 30 sec 保持した場合には滲透はあまり良くなかったが、数分間保持することにより薄い中間層を通して、粒界にしみこんでいるのがみとめられた。Cu では厚い中間層ができ全然しみこんでいない (Photo. 1)。

2. 真 空 焼 結

Ni, Co, Fe を 5~10% 添加し、8 g 程度をメノウの

(a) MoSi₂-Cu ×400
Ethant: HF+HNO₃

(b) MoSi₂-Ag ×400
Ethant: HF+HNO₃

(c) MoSi₂-Co ×400
Ethant: HF+HNO₃

Photo. 1 Microstructure of reaction zone of MoSi₂, Cemented with Cu, Ag and Co.

- (1) 高木, 田村: 本誌, 21 (1957), 169.
- (2) R. A. Long: Met. Progr., 68 (1955), 123.
- (3) W. A. Maxwell: NACA RM E 53 F 26.
- (4) 高木, 田村, 田村: 機械試験所所報, 11 (1957), 140.

乳鉢で 15~30 min 混合したのち 6 t/cm² の圧力で 3×0.6×0.3 cm³ の試料を圧縮、成型し、アルゴン雰囲気中で 30 min 焼結を行った。MoSi₂ 単塊の場合には冷間プレス

- (5) 吉田, 高木, 田村: 本誌, 20 (1956), 375.

5 Co bound

5 Fe bound

5 Ni bound

Photo. 2 Microstructure of MoSi_2 Cermet, Sintered in vacuum $\times 300$ Ethant: $\text{HF} + \text{HNO}_3$

の際結合剤としてナフタリン、樟腦などの 10% 溶液を添加しないと充分な成型が得られないが、金属を添加したときにはその必要はない。焼結温度は用いた金属結合剤の融点よりかなり低く、 $1400 \sim 1450^\circ$ では表面に金属が粒子状に浮び、長時間になるとこれが表面をおおい、 MoSi_2 と金属結合剤とは溶けあってしまう。この焼結温度の影響は非常にデリケートで結合金属の多いほど、比較的低温でも前述のごとき現象が起る。適当な温度で焼結した試験片の腐食面の数例を Photo. 2 に示す。

3. 真空ホットプレス

Ni, Co, Fe, 不銹鋼 (18-8) を 5~10% 添加し石川式攪拌機で 10 hrs 乾式で混合した。 $\text{MoSi}_2 + 10 \text{ Ni}$ について、圧力 250 kg/cm^2 , 125 kg/cm^2 , 62 kg/cm^2 焼結温度 $1000 \sim 1400^\circ$ で 5 min 間ホットプレスした試料の数例を Photo. 3 に、密度の変化を Fig. 1 に示す。Photo.

Photo. 3

$\text{MoSi}_2 + 10 \text{ Ni}$ Cermet, Sintered for 8 min.

(a) at $1300 \sim 1350^\circ\text{C}$ and 125 kg/cm^2

(b) at $1300 \sim 1350^\circ\text{C}$ and 250 kg/cm^2

(c) at $1250 \sim 1300^\circ\text{C}$ and 62 kg/cm^2

3 の試料 a は圧力 125 kg/cm^2 , $1300 \sim 1350^\circ$ で焼結したもので銀白色の光沢を放っており、密度 6.37 , 計算比重の 99.0% に達している。これよりも温度が高いときは金属結合剤の滲み出しが多く、 $1350 \sim 1400^\circ$ で密度 5.89 であった。試料 (b) は 250 kg/cm^2 で $1300 \sim 1350^\circ$ で焼結したものであるが、金属結合剤の流れ出しが多いため表面に少孔が多く灰色を呈し従って密度も低い。この場合は $1200 \sim 1250^\circ$ の比較的低温から流れ出しの現象が起って

くる。逆に 62 kg/cm^2 では $1300 \sim 1350^\circ$ では充分な焼結体が得られずわれてしまい、試料 (c) のごとく多孔質で密度も低く計算比重の 89% である。これよりも高い温度ではとけこみの現象が起ってくる。

以上の結果により適当と思われる焼結圧力がわかったの

Fig. 1 Effects of sintering temperature and pressure on the Density of $\text{MoSi}_2 + 10 \text{ Ni}$ Cermet, by hot press.

で Co, Fe, 不銹鋼 (18-8) について焼結圧力、時間を一定とし、焼結温度の影響を調べた結果を Fig. 2 に示す。いずれも焼結温度の上昇に伴い密度、硬度ともに向上し、計算比重の $99.2 \sim 98.0\%$ に達しており、冷間プレス-真空焼結法と比較すると数段向上

している。この際の計算比重は金属結合剤が機械的に混合されたものと考えた場合の計算値である (Table 1)。 MoSi_2 単味の場合は 99.9% でそれと比較すると有孔性が多いように思われるが、これは金属結合剤の流れ出しの現象によるものと思われる。すなわち、実際の焼結体は金属

Table 1 Hardness and density of MoSi_2 Cermet.

		Hardness (Room temp.)		Density		
		(1) Hot pressed	(2) Cold pressed	(1) Hot pressed	(2) Cold pressed	
Ni	5	740	720	6.26 (99.2)	5.3 (84.8)	6.32
	10	743	700	6.36 (98.9)	5.4 (83.8)	6.43
Co	5	790	720	6.25 (98.9)	5.0 (79.1)	6.32
	10	782	730	6.35 (98.7)	5.2 (81.0)	6.43
Fe	5	730	620	6.20 (98.8)	5.1 (81.3)	6.27
	10	710	600	6.28 (98.3)	5.2 (81.3)	6.39
Stainl. St.	5	720	/	6.22 (98.8)	/	6.29
	10	707	/	6.26 (98.0)	/	6.38

Specimen (1) were hot pressed and (2) sintered in vacuum after cold pressed.

結合剤を 10% 添加してもそれより少ないわけでホットプレスを適用するときにはこの点に注意する必要がある。硬度は $700 \sim 900$ の範囲内であった。これらの適当な条件で

Fig. 2 (a)

Fig. 2 (b)

Fig. 2 (c)

Fig. 2 (d)

Fig. 2 Effects of sintering temperature on the hardness and density of MoSi₂ Cermet. Specimens were hot-pressed at 125kg/cm² for 8min.

10 Ni bound

10 Co bound

10 Stainless steel bound

Photo. 4 Microstructure of MoSi₂ Cermet, hot-pressed, ×300. Ethant: HF+HNO₃.

焼結した焼結体は銀白色の光沢を放っており、これをダイヤモンド研磨機で研磨し、鏡面にしたのちに HF に数滴の

Table 2 Results of oxidation test.

Specimen	Weight increase (g/cm ² day)	
	Hot pressed	Cold pressed
5Ni	0.0005	0.0007
10Ni	0.0013	0.0008
5Co	0.0002	0.0008
10Co	0.0010	0.0013
5Fe	0.0015	0.0061
10Fe	0.0028	—
MoSi ₂	0.0000	0.0000

HNO₃ を加えた腐食液で腐食した。その腐食面の数例を Photo. 4 に示す。

4. 耐酸化性

エレマのマッフル炉を用い、1100° に 5 hr 間保持した結果を Table 2 に示した。試験片の大きさは 3.5×1.0×0.2~0.4 cm³ でアルミナのボートにのせたまゝ重量を測定し、試験終了後の重量増加から酸化増量を求めた。酸化抵抗は金属結合剤の添加により低下している。

5. 耐食性

冷間プレス-真空焼結法により得られた試料について、3 種の沸騰稀薄酸に 8 hr 間保持したときの重量の減少率を Table 3 に示す。塩酸、硫酸に対してはかなり耐食性はあるが、硝酸には侵される。また金属結合剤の添加により低下する。

6. 高温硬度

荒木、磯野⁽⁵⁾が試作した高温硬度計を用い、真空中で温度を種々変えて測定した結果を Fig. 3 に示す。硬度値は測定温度の上昇に伴い次第に降下し、850° 付近で 5% 添加したものは 200~220、10

% 添加したものは 150~170 で MoSi₂ 単味のものより低い。金属結合剤の添加量の増加に伴って硬度値は降下する。用いた試料は真空ホットプレスで焼結したものである。

7. 熱衝撃試験、高温抗折力

0.7~0.8×1.0×0.2~0.5 cm³ の試料をエレマのマッフル炉を用い、1200~1250° より水焼入 (水温 17°) し、そ

Table 3 Results of corrosion test.

Specimen	Weight decrease in boiling acid (g/cm ² day)		
	15% HNO ₃	10% HCl	10% H ₂ SO ₄
5Ni	0.004	0.0004	0.0003
10Ni	0.0076	0.0010	0.0002
5Co	0.0036	0.0007	0.0001
10Co	0.0052	0.0018	0.0004
5Fe	0.0015	0.0004	0.0005
10Fe	0.0023	0.0011	0.0007

(6) 荒木、磯野：本誌，20 (1956)，547。

Fig. 3 (a)

Fig. 3 (b)

Fig. 3 Hot hardness of MoSi_2 Cermet. specimens were hot-pressed.

の焼入を繰返し、表面状況および破壊の状態を観察した。炉中保持時間は 3 min である。Ni, Co を添加したものは破壊時において薄い灰青色を呈し、網状の欠陥がみられた、Fe は灰赤色を帯び表面が梨状に酸化し、不銹鋼 (18-8) を添加したものは薄灰色であった。いずれの場合も 5 % 添加したものは細いクラックが無数に入り 5~10 回、10 % のものは 10~25 回で破壊した。800° で $1 \times 3.5 \times 0.5 \text{ cm}^3$ の試料について各 3 本宛抗折力試験をアルゴン雰囲気中で行い、抗折モヂラスを計算した (Table 4)。

計算式⁽⁶⁾は

$$\text{kg/mm}^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{P \cdot d}{W \cdot t^2}$$

(7) W. A. Maxwell: NACA, RM, E 52 B 06.

P : 試料が破壊するまでの負荷, kg
 d : 試料のナイフェツチの距り, mm
 W : 試料の巾, mm
 t : 試料の厚み, mm

Table 4 Modulus of rupture at high temperature.

Specimen	Test °C temperature	Modulus of rupture (kg/mm ²)		
5Ni	800	30.0	33.0	29.2
10Ni	"	31.3	35.0	28.5
5Co	"	31.0	26.3	30.5
10Co	"	34.0	26.0	36.5
5 Stainl. St	"	25.5	29.5	/
10 Stainl. St	"	31.5	34.0	/
$\text{MoSi}_2^{(1)}$	840		30.0	
25 $\text{Al}_2\text{O}_3^{(3)}$	982		17.6	
6 $\text{Co}^{(2)}$	1093		26.0	

これらの実験に用いた試料はホットプレスにより焼結したもので蛍光探傷法により表面の欠陥検査を行った。

IV. 総 括

高真空 ホットプレス および 冷間プレス-真空焼結法により、 MoSi_2 サーメットを焼結し、若干の物理的性質、機械的試験を調べた結果は以下のごとくである。

(1) 真空ホットプレス、冷間プレス-真空焼結により得られた焼結体の密度、硬度を比較すると前者の焼結体が優れている (Table 1)。

(2) 焼結温度は非常にデリケートで 金属結合剤の 溶融点よりかなり低い。結合剤が Ni, Co のときは 1300~1350°, Fe のときは 1350~1400°, 不銹鋼(18-8) のときは 1320~1380° で密度が計算値の 99.2~98.0 % に達した。

(3) 金属結合剤を添加した場合の高温の硬度は、結合剤添加量の増加に伴い低下する。

(4) 耐酸化性、耐食性はいずれも 金属結合剤の添加量の増加とともに低下する。

(5) 熱衝撃性は 金属結合剤の添加量の増加により向上する。しかし、CrB サーメット⁽⁴⁾と比較すると数段劣っている。

以上 MoSi_2 サーメットを試作、焼結し、若干の諸性質を調べた結果について報告したが、なお、 MoSi_2 と 金属結合剤との結合状態、漏れ、とけこみなどの現象の X 線的解析、ホットプレス時における金属結合剤の流れ出しの現象に関する解決など多くの重要な問題が残されている。

本研究の遂行にあたり終始お世話下さった 機械試験所杉本所長、浮田部長、高木技官、実験に協力された田村良雄技官、高温抗折力試験をやらせて頂いた 防衛庁技術研究所安立技官に謝意を表したい。