寄 書

二珪化モリブデン/酸化物系複合体の
低温酸化特性

江 莞 内山 哲 夫

株式会社リケン研究開発部

Low Temperature Oxidation of MoSi₂-Oxide Composites

Wan Jiang and Tetsuo Uchiyama

Research and Development Division, Riken Corporation, Kumagaya 360-8522

The oxidation behavior of MoSi₂ dispersed with aluminosilicate was studied at 773 K. Aluminosilicate was dispersed into the grain boundary of MoSi₂, and an oxide network was constructed without affecting its thermal shock property. The resulting MoSi₂/oxide composites exhibited an excellent oxidation resistance at low temperatures.

(Received April 23, 1999; In Final Form June 24, 1999)

Keywords: molybdenum disilicide, low temperature oxidation, pesting, aluminosilicate, composite, microstructure

I. 緒 言

MoSi₂ 金属間化合物は 1273 K 以上の高温領域で SiO₂ 保護皮膜の生成による優れた耐酸化性を持ち、また良好な伝導性をも供えるため、大気中で高温まで使用可能な発熱体材料だけでなく、最近、熱衝撃に強い高温構造材料としても期待されており、活発な研究開発が展開されている。ところが、MoSi₂ は多くの金属間化合物と同様に、約 773 K 前後の温度域における低温酸化により多結晶体が粉化するという致命的な欠点がある⁽¹⁾⁽²⁾。MoSi₂ の粉化現象はペストとも呼ばれ、その機構についてまだ完全に解明されていないが、一般に欠陥部(気孔など)或いは粒界における MoO₃ や SiO₂ の生成に伴う体積膨張がペストを引き起こすと考えられている。これまでの研究により、MoSi₂ のペスト対策として、高温での予備酸化により MoSi₂ の表面に緻密な保護皮膜を形成させ⁽³⁾、MoSi₂ の純度や密度を向上させ⁽⁴⁾、また酸素との親和力が Si より強い元素の固溶複合化⁽⁵⁾等が提案されているが、十分なレベルにまで至っていない。本研究では、低温酸化に対して本質的に強い材料を開発するため、低温酸化のメカニズムを考慮して材料設計を行い、複合化の手法により微細なアルミノ珪酸塩酸化物を MoSi₂ の粒界に分布させることによって、本系材料の低温酸化特性の改善を試みた。

II. 実 験 方 法

原料粉末として平均粒径 3.5 μm の MoSi₂ と平均粒径 0.2 μm 以下の Na 系アルミノ珪酸塩を用いた。Table 1 に本研

Table 1 Chemical compositions of aluminosilicate used (mass%).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Ig-loss
64.69	16.86	4.10	0.82	3.30	1.80	0.24	7.24

究に使用したアルミノ珪酸塩の化学成分を示す。アルミノ珪酸塩の含有量を 15, 20, 30, 40, 50 vol% の割合で湿式混練した後、押出成形機により、φ7.5 mm の棒状素材を成形した。焼結はアルミノ珪酸塩の添加量に応じて 1673~1973 K の温度範囲で 7.2 ks, Ar 雰囲気中で行った。各組成の焼結組織を光学顕微鏡により観察し、Betti 数というトポロジーのパラメータによりアルミノ珪酸塩の添加量に伴う複合体の組織形態変化を定量化した⁽⁶⁾。また、各組成の焼結体を SiC 粉末使用のショットブラストにより焼結表面層を除去した後、長さ 100 mm に切断し、低温酸化の試料とした。低温酸化試験は 773 K で保持した大気炉内で行い、試料質量(低温酸化による粉化した部分を除いた重量)の経時変化を測定した。さらにアルミノ珪酸塩の添加による機械的性質(耐熱衝撃性)への影響を調査するために、急速昇降温熱処理を行い、その処理前後の破壊強度を 3 点曲げ試験により測定した。急速昇降温熱処理は自己通電加熱により 25 K/s の速度で 1773 K まで昇温させ、60 s 保持した後、電源を遮断した。

III. 結果および考察

Fig. 1 に 773 K の温度域で 3.6 Ms 保持した後の各組成の試料の表面状態を示す。MoSi₂ 単体はペスト酸化の進展に

Fig. 1 Appearances of MoSi₂/oxide composites after 3.6 Ms of isothermal oxidation at 773 K.

Fig. 2 Isothermal oxidation data for MoSi₂/oxide composites at 773 K.

より試料表面の粉化が酷くなっていることがわかる。15 vol%酸化物添加の場合は試料表面がやや白っぽくなる程度で、粉化された様子が観察されなかった。20 vol%以上の酸化物を添加すると試料の表面の色も変化がなく、ペスト酸化が全くないことがわかった。これらの組成に対応した試料質量の経時変化を Fig. 2 に示す。MoSi₂ 単体の場合、試料質量は試験時間の増加に伴いほぼ直線的に減少している。15 vol%酸化物の組成になると質量減少は著しく小さくなり、20 vol%以上の酸化物を複合させると 9 Ms 経過しても試料の質量変化が認められない。この結果から MoSi₂ に一定量以上のアルミノ珪酸塩酸化物を複合させれば高温予備酸化をしなくても低温酸化が起らないため、MoSi₂ の低温酸化特性が著しく改善されることがわかった。この複合効果は酸化物の存在形態と関係している。まず、MoSi₂ の粉末粒径より微細なアルミノ珪酸塩の添加によって酸化物相は MoSi₂ の粒界に沿って分散するため、内部欠陥の少ない緻密な焼結体が得られ、MoSi₂ の低温酸化抵抗を向上させた。もう一つ大きな理由は微細なアルミノ珪酸塩の添加によって低温酸化を引き起こす酸素の進路を遮断して MoSi₂ の低温酸化を阻止することができたためである。MoSi₂ 内部での酸素の拡散は気孔などの内部欠陥の他、主に粒界によるものと考えられる。粒界を立体的に見た場合、典型的にいわゆる面(二つの結晶粒の境界)、線(三つの結晶粒の境界)と点(四つの結晶粒の境界)となる結晶粒界が存在する。ここでこれ

Fig. 3 Effects of rapidly self-resistance heating on the strength change of MoSi₂/oxide composites.

らの粒界を“面”粒界、“線”粒界と“点”粒界と呼ぶ。“面”粒界に比べ、“線”と“点”粒界の隙間が大きいので酸素は拡散し易い。組織観察と連続性の定量化結果により、15 vol%以下の酸化物を添加すると、酸化物相は孤立状態で存在し、MoSi₂ の“点”粒界に分散している。20 vol%以上の酸化物を添加すると、酸化物相は MoSi₂ の“線”粒界に沿って分布し、酸化物のネットワークを形成し始める。50 vol%以上の酸化物を添加すると、MoSi₂ の“面”粒界にも酸化物相により充満され、連続相が入れ替わって MoSi₂ 相は逆に孤立相となる。上述の低温酸化試験結果と組織の対応関係により、MoSi₂ の粒界に酸化物のネットワークが形成されると低温酸化に強くなることがわかる。これは“線”と“点”粒界の隙間に酸化物相が存在することにより酸素の拡散経路が遮断され、低温酸化を阻止されたと考えられる。

一方、Fig. 3 に急速昇降温処理前後の破壊強度の組成依存性を示す。40 vol%酸化物の組成までは急速昇降温熱処理後の破壊強度は処理前より 100 MPa 以上向上するが、50 vol%酸化物の組成になると 200 MPa ほど低下した。40 vol%酸化物の組成までの強度増加は急速昇降温熱処理によって表面保護皮膜が形成され、表面欠陥による強度低下の影響を無くしたためである。ところが、50 vol%酸化物の組成になると、MoSi₂ 相はネットワーク形態から分散形態に変わり、複合体の熱伝導性が悪くなり、急速昇降温熱処理の熱衝撃により微細クラックが発生し、破壊強度が低下したと考えられる。

以上の検討により、MoSi₂ に 20~40 vol%のアルミノ珪酸塩酸化物を複合させることによって低温酸化に強く、且つ耐熱衝撃性の良い複合体を得ることができた。

文 献

- (1) T. C. Chou and T. G. Nieh: JOM, December, (1993), 15-21.
- (2) K. Kurokawa: Bulletin of the Japan Inst. Metals, **32**(1993), 668-675.
- (3) P. J. Meschter: Metall. Trans., **23A**(1992), 1763-1772.
- (4) W. Jiang, T. Uchiyama, M. Nagumo and S. Sakaue: J. Japan Inst. Metals, **61**(1997), 247-248.
- (5) T. Maruyama: Materia Japan, **35**(1996), 1108-1113.
- (6) W. Jiang, R. Watanabe and A. Kawasaki: J. Japan Inst. Metals, **62**(1998), 1018-1024.