ガラス相を含む MoSi_2 焼結体の高温変形

菖 蒲 一 久, 渡 辺 忠 彦, 谷 英 治

九州工業技術試験所, 〒841 鳥栖市宿町.

High Temperature Creep Deformation of Glass-phase Containing MoSi_2 Sintered Compacts

Kazuhisa Shobu, Tadahiko Watanabe and Eiji Tani

Government Industrial Research Institute, Kyushu, Shuku Tosu 841.

Received June 12, 1991

High temperature creep deformation of glass phase containing MoSi_2 sintered compacts has been studied and following results were obtained:

- 1) Creep transients of normal type were observed.
- 2) Microstructural observation revealed that the principal mechanisms of deformation involved grain boundary sliding, viscous flow of glass phase, and diffusion through glass phase.
- 3) Transition of stress dependence of deformation was observed to occur around 10MPa. The stress exponent appears to approach three for low stresses, and one for high stresses. This can be attributed to the alteration of rate-controlling mechanism from grain boundary sliding to viscous flow with increasing stress.
- 4) It was speculated that grain boundary sliding has the stress exponent of three for low angle and coincident boundaries, and two for high-angle random boundaries.

1 緒 言

多結晶体の高温変形については、金属に限らず、セラミックスに対しても長い研究の歴史が有るが、多くの場合、変形の振舞いは極めて似ていることが知られている。従って、多結晶体の基本的な変形機構については、ある程度の普遍性があることになる。変形機構としては、拡散、粒界滑り、転位の運動などが知られているが、しかし、これらの原子論的機構、あるいは定量的側面についてはまだ不明な点が多い。本論文では、ガラス相を含む MoSi_2 の焼結体に対して行った高温変形試験の結果について報告する。容

易に想像されるように、この系では、粒界滑りとガラス相の粘性流動が主な変形機構となる。

2 試験方法

試験片は、購入した原料粉を成型の後、1500℃で真空焼結し、作成したものである。 MoSi_2 は極めて酸化されやすく、原料粉の状態では表面は薄いシリカ膜に被われている。このため、焼結体中にはシリカガラス相が多量に（～20vol%）含まれている。図1には組織写真を示す。TEM観察によると、ガラス相は多重粒界に存在しており、また

Fig.1 Microstructure of MoSi_2 compact sintered at 1500°C under vacuum. Black phase: silica, matrix: MoSi_2

その二面角は非常に大きく ($\sim 140^\circ$)、高分解能観察によっても2粒子粒界にはガラス相は検出されなかった。従って、粒界面はある程度クリーンな状態にあると考えられる。尚、 MoSi_2 粒の平均径は、 $2.7\mu\text{m}$ であった。

高温クリープ試験は、大気式の定荷重圧縮試験装置を用いて行った。 MoSi_2 は耐酸化性が非常に高く、 1400°C の試験温度においても表面が薄いシリカ膜に被われるのみであり、バルクのクリープ特性への影響は無いものと考えられる。変形の応力特性は、ある程度の ($\sim 5\%$) 予備変形を起こさせたのち、応力急変法により測定した。データの再現性については、試片を変えて、また形状を変えた試片により試験し、確認した。

3 結 果

図2には、クリープ変形の時間的な特性の一例を示している。図に見るように、過渡的特性は通常観測されるタイプのものである。つまり、一定荷重の下では変形速度は時間とともに単調に低下し、応力を途中で変えると新しい過渡現象が現れる。ただ、一定荷重で、より長時間の試験によっても、いわゆる定常状態は達成されなかった。この系では、変形につれてガラス相の凝集が起るため、これは当然の結果である。しかし、より詳細な検討の結果、過渡的特性は、短時間(数分程度)で緩和するものと、長いタイムスケールを持つものより成ることがわかった。後者は組織変化、つまりガラス相の凝集、あるいは試料形状の変化、もしくは粒成長によりもたらされるものと考えられるが、図2で見られる短いタイムスケールの過渡的現象は、組織変化に伴うものではない。これについては、その緩和時間には温度依存性、応力依存性があり、温度あるいは応

Fig.2 Creep transients after stress changes. Stress of 30.0MPa was applied at (A), increased to 41.2MPa at (B), decreased to 28.8MPa at (C), and nearly removed (0.8MPa) at (D). Note that signs of data are changed after (D).

力とともに短くなる傾向があることがわかった。変形後の組織観察では、粒内転位の活動がほとんど見られなかった。よって、この短時間の過渡現象は、応力分布の定常分布への緩和によるものと考えられる¹⁾。つまり、ある時刻で応力を変化させた場合、系は弾性的に応答し、各微視的部分の弾性係数に応じた応力分布ができる。しかし、その後塑性変形が生じ、この応力分布は、塑性変形のしやすさの分布に応じた応力分布へと緩和していく。このようにして、組織変化が無視出来る場合は、いずれ応力の定常分布、あるいは定常的な変形が達成されるが、緩和に伴って、変形に過渡的現象が現れることになる。

以上のことから、定常変形の応力特性は、応力変化の後、短時間の過渡現象が緩和した数分後の変形速度をとって調べた。図3に結果を示すが、約 10MPa を境として、応力指数に明瞭な変化が見られた。つまり、低応力下では応力指数は ~ 3 へ漸近し、高応力下では ~ 1 へ漸近する。前にも述べたように、変形後の組織観察では粒内転位の活動はあまり見られない。また、図1に示したように、この系では3重点に存在するガラス相が試験条件下では軟化していると考えられ、その変形は粘性流動によると考えられる。従って、それが律速すると仮定すると応力指数は1とならねばならない。つまり、応力指数3は、粒界滑りが律速す

Fig. 3 Stress vs strain rate relations determined by stress change test.

る場合の応力指数であると考えられる。以上の考察は、次のようなモデルにより示すことが出来る。

多結晶体の変形は微視的には不均一に起こるが、各微視的部分の変形は廻りの部分の変形と適合するものでなければならない。粒界滑りが起こる場合に対しては、この適合変形性を次のように表すことが出来る²⁾。

$$\dot{\epsilon}_i \propto \dot{\epsilon}_j \propto \dot{\epsilon}_k \propto \dots \propto \dot{\epsilon} \quad (1)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}_i$ 、 $\dot{\epsilon}$ はそれぞれ部分*i*の変形速度、および全体の巨視的変形速度である。また、外部応力 τ は、各部分に働く応力 τ_i と次の関係で結ばれていると仮定する。

$$\sum dS_i \tau_i = S \tau \quad (2)$$

ただし、 dS_i は部分*i*の代表的面積である。今、粒界滑りの応力特性が指数3で表され、ガラス相の粘性変形は指数1で表されるとする。つまり、

$$\dot{\epsilon}_s \sim A \tau^3 \quad : \text{粒界滑り} \quad (3)$$

$$\dot{\epsilon}_D \sim B \tau \quad : \text{粘性変形} \quad (4)$$

(1)式中の各部分の変形に対して、(3)または(4)を適用するが、簡単のため平均化し、同種の機構で変形する部分に働く応力は同程度とする。それぞれの機構で変形する部分の相対的割合を S_s 、 S_D とすると、(1)、(2)は

$$\dot{\epsilon}_s \sim \dot{\epsilon}_D \sim \dot{\epsilon} \quad (5)$$

$$S_s \tau^3 \sim S_D \tau \sim \tau \quad (6)$$

となる。これから、外部応力と巨視的変形速度の関係として次式を得る。

Fig. 4 Schematic trend expected from Eq. (7).

$$\tau \sim S_s (\dot{\epsilon}/A)^{1/3} + S_D (\dot{\epsilon}/B) \quad (7)$$

(7)式は、図4に示すように、図3に見られる遷移をよく再現することがわかる。ちなみに、(3)、(4)式において弾性変形も考慮すると、図2に示した過渡的特性も説明することが出来る¹⁾。以上の結論として、粒界滑りの応力指数は3であろうと考えられる。

4 考 察

超塑性材料の超塑性領域の応力指数は2に近い値を示すことが多い。本研究では、粒界滑りの応力指数として3を結論した。この違いは、粒界構造の差異からくるのではないかと考えられた。通常、超塑性金属材料では、微細組織を安定化するために2相化されており、かつ、冷間加工により作成されるため、非整合あるいは大傾角の粒界がほとんどであろうと考えられる。本研究で用いた試料は、液相焼結による焼結体であり、対応粒界の割合が比較的多いと考えられる。図5には、鉄系合金において、冷間加工による、ほとんどの粒界が大傾角の場合と、温間加工した、低傾角粒界の割合が多い場合の応力特性の違いを示す³⁾。文献4においては、超塑性金属の超塑性領域での応力特性をまとめているが⁴⁾、観測される活性化エネルギーが粒界拡散のそれに近い場合は、指数は2に極めて近いことを示している。それに比べ、活性化エネルギーが粒内拡散のそれに近い場合は、指数は3に近いものが多い。このような結果は、本研究の結果と符合するものであり、次のような、粒界滑りの応力指数の傾角依存性が推測される。すなわち、

Fig. 5 When a eutectoid steel was warm worked, a mixture of high and low angle boundaries resulted. Such a material revealed stress exponent of three. When the steel was cold worked and recrystallized, high angle boundaries were obtained and the stress exponent of two was observed. (Ref.3)

低傾角、あるいは対応粒界 : $n \sim 3$, $Q \sim Q_L$

大傾角ランダム粒界(不純物?): $n \sim 2$, $Q \sim Q_{GB}$

ただし, n は応力指数で, Q , Q_L , Q_{GB} はそれぞれ, 粒界滑り, 粒内拡散, 粒界拡散の活性化エネルギーである。

5 結 論

ガラス相を含む MoSi_2 焼結体の高温塑性を調べ, 次の結論を得た。

- 1) 過渡的特性は通常観測されるタイプのものである。
- 2) 組織観察の結果, 粒界滑りとガラス相の粘性流動, およびそれを通る拡散が主な変形機構であると考えられた。
- 3) 変形の応力特性には約 10 MPa を境として遷移現象が見られ, 低応力下では応力指数は 3 へ漸近し, 高応力下では 1 へ漸近した。これは, 高応力下では粘性流動が, 低応力下では粒界滑りが律速するとして説明できる。
- 4) 粒界滑りの応力指数について, 低傾角, 対応粒界の場合は 3 で, 高傾角の場合は 2 であると推測した。

文 献

1. 葛蒲, 渡辺: 投稿予定。
2. 葛蒲, 渡辺: 投稿中。
3. E. S. Kayali: Ph. D. Dis., Dep. Mater. Sci. and Engi., Stanford Uni., 1976.
4. O. D. Sherby and J. Wadsworth: Prog. Mater. Sci., 33 (3), (1989), 1.