研 究

ZrO₂(2Y)/MoSi₂ 系複合体を積層した材料の電気的および機械的特性

村岡 芳幸, 吉川 文人, 廣田 健, 山口 修

同志社大学工学部, 〒610-03 京都府綴喜郡田辺町.

Electrical and Mechanical Properties of Three-Layer Laminated Materials Composed of ZrO₂(2Y)/MoSi₂ Composites

Yoshiyuki Muraoka, Fumihito Yoshikawa, Ken Hirota and Osamu Yamaguchi

Faculty of Engineering, Doshisha University, Tanabe-cho, Kyoto 610-03.

Received July 31, 1995

SYNOPSIS

Dense sintered materials (>99 % of theoretical) consisting of three-layer structures with the compositions of ZrO₂(2Y)/MoSi₂ = (60/40:A)/(80/20:B)/(60/40:A) mol% have been able to be fabricated by hot isostatic pressing at 1400°C for 2 h under 196 MPa. The materials show an anisotropy in overall electric resistivities measured in the perpendicular and parallel directions for the laminated interfaces: the former and latter resistivities correspond to insulating ($\rho_{\perp} \approx 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$) and metallic ($\rho_{\parallel} \approx 1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) materials, respectively. The fracture toughness (K_{Ic}) is much affected by the residual stress estimated to be as much as ≈ 150 MPa at the interfaces. The residual stress acts as compressive and tensile stresses in the layers A and B, respectively.

KEY WORDS

ZrO₂(2Y)-MoSi₂ system, laminated material

1 緒言

高温下で使用可能な構造用材料であるケイ化モリブデン(MoSi₂)は、耐酸化性、耐食性および高融点(2030°C)といった優れた特徴を有しているが、他の多くの金属間化合物と同様、破壊靱性値 K_{Ic} が小さいという欠点がある。

本研究等々は、先にMoSi₂に2モル%のイットリア(Y₂O₃)を含むジルコニア(ZrO₂)を添加した複合体を作製し特性を評価したところ、ZrO₂を準安定正方晶相として均一に分散させ

ることにより、機械的特性が大幅に向上することを報告¹⁾した。さらにZrO₂(2Y)リッチ組成の複合体において、Fig. 1に示すようにZrO₂(2Y)/MoSi₂=60/40モル%から80/20モル%の組成の間で、電気抵抗率が低抵抗(金属性)から高抵抗(絶縁性)まで急激に変化することを見い出した。

一方、複合体の組成を傾斜させ新しい機能や特性を発現させる試みが近年活発に行われており、ZrO₂と金属(Ni, SUS等)を用いた多層構造の傾斜機能材料や、その基本となる積

Fig.1 Electric resistivity of ZrO₂(2mol%Y₂O₃)/MoSi₂ composites as a function of ZrO₂(2Y) content.

層材料に関して多くの報告²⁾がなされている。しかし、ZrO₂と金属間化合物を組み合わせた積層材料の作製やその特性に関する報告は見あたらない。本研究では、金属性および絶縁性の電気抵抗率を示す二種類のZrO₂(2Y)/MoSi₂系複合体を積層した材料を作製し、その電気的特性および機械的特性を、微細構造や積層界面に発生する残留応力と関連づけて評価した。

2 実験方法

2モル%のY₂O₃を含む平均粒径0.023μmのZrO₂粉体(ZrO₂(2Y)、純度99.99%)と平均粒径1.44μmのMoSi₂粉体(純度99.9%)を出発原料として用いた。両粉体をZrO₂(2Y)/MoSi₂=60/40と80/20モル%組成(以後、組成"A","B"と呼ぶ)に秤量し、ボールミルにて20h湿式混合(ZrO₂ビーズ、エタノールを使用)した後、80°Cで乾燥した。仮焼することなしに混合粉体を金型内にてA/B/Aに積層後、150MPaの圧力で一軸成形し、さらに392MPaの圧力で冷間静水圧プレス(CIP)した。成形体を窒化ホウ素(BN)粉体で被った後、パイレックスガラスに真空封入しHIP焼結した。HIP焼結の条件は以下のとおりである。(1)温度は室温から

600°Cまで1hで、そして600°C~1400°Cでは400°C/hの速度で昇温した。(2)圧力は室温から800°Cまで0.3~0.5MPaと一定に保持した後、800°Cから約180MPa/hの速度で昇圧した。(3)196MPaの圧力下で1400°Cで2h保持した後、室温まで1hで冷却した。

焼結体はダイヤモンドカッターで切断し、表面をダイヤモンド砥粒(粒子径1-3μm)で鏡面に仕上げた後、X線回折によって相を同定した。試料の嵩密度はアルキメデス法にて測定した。微細構造は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。鏡面仕上げした試験片(=3x9x20mm)を用いて、スパン長さ16mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minの条件で曲げ強度σ_bを測定した。また荷重196Nでビッカース硬度H_v、IF法により破壊靱性値K_{IC}を求めた³⁾。比較のためA、Bのみからなる単層複合体についても同一条件で作製し、特性を評価した。

3 実験結果および考察

3.1 積層材料の密度と微細構造

HIP焼結することにより、直径≈24mm、厚さ≈9mm(各層の厚さ≈3mm)の緻密な積層材料を作製することができた。Photograph 1に断面の光学顕微鏡写真を示す。積層界面および材料全体にクラックは観察されなかった。これは各単層および材料全体の強度が界面に発生する残留応力よりも大きいためである。この点については後で詳しく述べる。

X線回折(CuKα線、Niフィルター)により、ZrO₂(2Y)の正方晶ジルコニア(*t*-ZrO₂)と単斜晶ジルコニア(*m*-ZrO₂)の体積比率(*t/m*比率)⁴⁾を調べた。出発原料の粉体の*t/m*比率は45/55%であったが、積層材料中のZrO₂はすべて*t*-ZrO₂であり、*m*-ZrO₂相は認められなかった。この理由は、積層材料中のZrO₂の結晶粒径が小さく、かつZrO₂とMoSi₂のポアッソン比(μ(ZrO₂)=0.25⁵⁾、μ(MoSi₂)=0.15⁶⁾)が異なるためにZrO₂粒子の周囲に応力が発生し、高温相の*t*-ZrO₂が室温まで保持されたためと考えられる。またMoSi₂リッチ組成のMoSi₂/ZrO₂系複合体¹⁾と同様、ZrO₂とMoSi₂以外の結晶相は認められなかった。

積層材料の嵩密度は6.10g/cm³であり、*t*-ZrO₂(2Y)、MoSi₂の理論密度をそれぞれ6.085g/cm³⁷⁾、6.27g/cm³⁸⁾として算出した相対密度は99.9%であった。MoSi₂リッチ組成の

Photo.1 Optical photograph for cross section of laminated material.

複合体の相対密度(97.1-99.0%)¹⁾よりも高密度の焼結体が得られたのは易焼結性である $\text{ZrO}_2(2\text{Y})$ 成分の増加に起因している。

Photograph 2の(a)はA層, (b)はB層の微細構造を示す。緻密な組織の中に微小粒径の $\text{ZrO}_2(2\text{Y})$ と大きな粒径をもつ MoSi_2 が均一に分布していることがわかる。 $\text{ZrO}_2(2\text{Y})$ と MoSi_2 それぞれの平均結晶粒径はA層では0.23と1.8 μm であり, B層では0.23と1.2 μm であった。

3.2 積層材料の電気的特性

電気抵抗率を積層界面に対して垂直方向 ($\rho_{\perp}$) および平行方向 ($\rho_{\parallel}$) に測定すると (Photo. 1), $\rho_{\perp} \approx 1 \times 10^{11}$ と $\rho_{\parallel} \approx 1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の値が得られた。この結果を複合体の電気抵抗に関する“実効媒質理論 (General Effective Media: GEM)⁹⁾”に基づいて考察した。主要な構成要素が絶縁性物質で, 副成分要素が高導電性物質からなる複合体の電気抵抗率は[1]式で表わされる。

$$\rho_m = \rho_h (1 - \phi)^3 \quad [1]$$

ここで ρ_m は複合体の電気抵抗率, ρ_h は絶縁性物質の電気抵抗率, ϕ は高導電性物質の体積率である。 ρ_h として $\text{ZrO}_2(2\text{Y})$ の電気抵抗率 $\approx 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ¹⁰⁾, ϕ として20モル% MoSi_2 の体積率0.231を[1]式に代入することにより, B層の電気抵抗率 $\rho_{B:\text{GEM}} \approx 4.6 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ が得られた。一方, 主要な構成要素が高導電性物質で, 副成分要素が絶縁性物質からなる複合体の電気抵抗率は[2]式で表わされる。

$$\rho_m^* = 1 / \{ \sigma_h (1 - f)^{2/3} \} \quad [2]$$

Photo.2 SEM photographs for fracture surfaces of (a) layer A and (b) layer B in laminated material.

ここで ρ_m^* は複合体の電気抵抗率, σ_h は高導電性物質の電気伝導率, f は絶縁性物質の体積率である。 σ_h として MoSi_2 の電気伝導率 $\approx 4.65 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ⁸⁾, f として60モル% $\text{ZrO}_2(2\text{Y})$ の体積率0.555を[2]式に代入し, 複合体Aの電気抵抗率 $\rho_{A:\text{GEM}} \approx 0.72 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を算出した。 $\rho_{A:\text{GEM}} \approx 0.72 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と $\rho_{B:\text{GEM}} \approx 4.6 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の値を用いて, 積層界面に垂直方向と平行方向の電気抵抗率を求める。 $\rho_{\perp:\text{GEM}} \approx 1.56 \times 10^{11}$ と $\rho_{\parallel:\text{GEM}} \approx 1.08 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ が得られ, 実測値とよく一致した。

3.3 積層材料の機械的特性

Figure 2に破壊靱性値 K_{Ic} の分布を示す。界面に平行な方向にクラックが発生するようにビッカース圧痕を形成させて, その大きさとクラックの長さから評価した K_{Ic} の値は, 界面

Fig.2 Fracture toughness of laminated material: (○) parallel and (●) perpendicular directions for interfaces. Symbols (◐) and (◑) show the values of monolythic composites A and B, respectively.

に接近するにつれてA層では6.3から4.6MPa·m^{1/2}に減少し、B層では逆に8.3から8.9MPa·m^{1/2}に増加した。一方、界面と垂直方向で測定したK_{Ic}の値は、前述の平行方向に測定したK_{Ic}の値と反対の傾向を示した。すなわち、A層ではK_{Ic}の値は界面に接近するにしたがって6.6から8.2MPa·m^{1/2}に増加し、B層では逆に7.0から6.1MPa·m^{1/2}に減少した。比較のため単層複合体AおよびBのK_{Ic}の値を測定するとそれぞれ6.7および7.8MPa·m^{1/2}であり、これらの値は積層材料の各層の中央付近におけるK_{Ic}の値に対応している。ここで測定方法や測定箇所依存するK_{Ic}の値の変化は、残留応力が積層界面付近に存在していることを示唆している。そこで[3]式¹¹⁾を用いて界面近傍での応力の値を算出した。

$$\tau_R = (\sqrt{\pi}/2)(K^0_{Ic} - K_{Ic})/\sqrt{c} \quad [3]$$

ここで τ_R は残留応力、 K^0_{Ic} は応力のない場合における自由表面での破壊靱性値、 K_{Ic} と c は応力の存在する場合の破壊靱性値とクラックの長さである。 τ_R として150MPaの値^{*}が得られた。

次に界面に垂直な方向にクラックが発生するようにピッカース圧痕を形成させ、クラックを光学顕微鏡で観察した。クラックの伸張

は圧縮応力の存在下では抑制されるのに対して、引っ張り応力下では促進される。B層におけるクラックの方がA層のそれよりも短かったことから、残留応力はA層では圧縮応力、B層では引っ張り応力として作用していることが確認された。

一方、荷重方向が界面に平行になるように測定した積層材料の曲げ強度 σ_b は1020MPaであり、残留応力よりも積層材料全体の強度が大きいことを示した。比較のため単層複合体の σ_b を測定すると、A組成の複合体では1150MPa、B組成の複合体では1210MPaであり、積層材料の σ_b は、単相複合体のそれより100-200MPa低い値であった。

^{*}

A層およびB層の熱膨張係数の差から、積層材料の界面に垂直な断面における熱応力を概算すると ≈ 70 MPaの値を得た。この値は、ピッカース圧痕から求めた界面近傍における残留応力($\tau_R=150$ MPa)を界面に垂直な断面で単純平均化した値(≈ 75 MPa)とほぼ一致する。概算に当たっては、ZrO₂(2Y)とMoSi₂の体積弾性率($K(\text{ZrO}_2(2\text{Y}))=138.0\text{GPa}$, $K(\text{MoSi}_2)=210.5\text{GPa}$)^{12,13)}、AおよびB層の線膨張係数($\alpha_A=9.305 \times 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha_B=9.7758 \times 10^{-6}/\text{K}$)¹⁴⁾と弾性率($E_A=311.6\text{GPa}$ と $E_B=261.3\text{GPa}$)¹⁵⁾の値を用いた。

4 まとめ

部分安定化ジルコニア $ZrO_2(2Y)$ と金属間化合物の $MoSi_2$ を用いて, 各層の組成が $ZrO_2(2Y)/MoSi_2=(60/40)/(80/20)/(60/40)$ モル%組成である緻密な積層材料を, HIP焼結(1400°C-2h-196MPa)により作製することができた。積層材料の電気的および機械的特性について評価したところ, 以下の結論が得られた。

- i) 積層界面に対して平行方向に電気抵抗率を測定すると金属性($\rho_{\parallel} \approx 1 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$)であり, 垂直方向では絶縁性($\rho_{\perp} \approx 1 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$)である。
- ii) 界面近傍における残留応力により, 破壊靱性値の分布に異方性が認められた。
- iii) 残留応力の大きさは, ビッカース圧痕のクラック長さと破壊靱性値から算出すると界面近傍で $\approx 150MPa$ である。
- iv) 残留応力はA層では圧縮応力, B層では引っ張り応力として作用する。

謝辞

本研究は, 徳山科学技術振興財団の助成を受けた。記して謝意を表します。

文献

- 1) T.Yamada, K.Hirota, and O.Yamaguchi: *Mat. Res. Bull.*, in press.
- 2) 例えば, Y.Itoh and H.Kashiwaya: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**[4] (1992) 476, 川崎亮, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, **37**, (1990) 250.
- 3) K. Niihara, N. Nakahira, and T. Hirai: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984) C-13.
- 4) H. Toraya, M. Yoshimura, and S. Somiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (1972) 303.
- 5) F.F.Lange: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982) 247.
- 6) M.Nakamura, S.Matsumoto, and T. Hirano: *J. Mater. Sci.*, **25** (1990) 330.
- 7) R.P.Ingel and D.Lewis III: *J. Am. Ceram. Soc.*, **25** (1986) 3309.
- 8) 堂山昌男, 矢部正也: 金属間化合物ハンドブック, サイエンスフォーラム (1989) 104-105.
- 9) D. S. McLachlan, M. Blaszkievicz, and R.E. Newnham: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1986) 2187.
- 10) 奥田博, 平井敏雄, 上垣外修己: 構造用セラミックス, オーム社 (1987) 134.
- 11) D.B.Marshall and B.R.Lawn: *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** [1-2] (1977) 87.
- 12) H. Schubert: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1986) 270.
- 13) A. K. Bhattacharya and J. J. Petrovic: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 23.
- 14) Turner: *J. Res. NBS.*, **37** (1946) 239.
- 15) W.D.Kingery, H.K.Bowen, and D.R. Uhlmann: *Introduction to Ceramics* (Second Edition), John Wiley & Sons, New York (1976) 774, 817.