研 究

MA-プラズマ法により作製した MoSi_2 化合物および MoSi_2/Nb 複合焼結体の組織と性質

朴 溶浩^{☆1}, 嚴 泰永^{☆1}, 橋本 等^{☆1}, 阿部 利彦^{☆1}
裴 且憲^{☆2}, 金 雨烈^{☆2}

^{☆1} 東北工業技術研究所, 〒983 仙台市宮城野区苦竹4-2-1.

^{☆2} 釜山工業大学校, 韓国釜山市南区龍塘洞山100.

Microstructures and Material Properties of MoSi_2 Compound and MoSi_2/Nb Composite Materials Made by MA-Spark Plasma Sintering

Yong-Ho Park^{☆1}, Tae-Young Um^{☆1}, Hitoshi Hashimoto^{☆1}, Toshihiko Abe^{☆1}
Cha-Hurn Bae^{☆2} and Woo-Yeal Kim^{☆2}

^{☆1} Tohoku National Industrial Research Institute, 4-2-1 Nigatake Miyagino-ku, Sendai 983. ^{☆2} Pusan National University of Technology, San 100 Young Dang-Dong Nan-Gu, Pusan, Korea.

Received February 19, 1996

SYNOPSIS

MoSi_2 is one of the most promising candidate for high-temperature structural materials because of its high melting points and excellent oxidation resistance. However, the low room temperature fracture toughness and ductility, etc. of MoSi_2 still remains as major obstacles to potential high temperature structural applications. The fracture toughness of brittle matrix can be improved by the incorporation of a ductile second phase such as metallic Nb. The purpose of this study is to improve the room temperature fracture toughness and ductility of sintered MoSi_2 and MoSi_2/Nb composites respectively by densification, refining of microstructure and minimizing of interfacial reactions between matrix and Nb. These compound and composite are prepared by mechanical alloying(MA)-spark plasma sintering(SPS) process. The microstructures and material properties of these samples were investigated by optical microscopy, SEM, XRD, EPMA, microhardness measurement and 4-point bending test. The Vickers hardness, bending strength and fracture toughness increased with the incorporation of metallic Nb.

KEY WORDS

MoSi_2 , MoSi_2/Nb , compound, composite, bending strength, fracture toughness

1. 緒 言

最近 MoSi_2 金属間化合物および MoSi_2 をマトリックスとした複合体が超高温構造・機能材料 (>1873K) の候補として注目を集めている¹⁾。 MoSi_2 化合物は高融点で密度も比較的小さいため、自動車、航空機などに使われる高温構造材料、優れた高温耐酸化性を生かした高温炉材、スペースシャトルの遮熱材として期待され研究が行われている^{2)~6)}。しかし、室温での低靱性、低衝撃強度および1473 K以上での強度の低下等の問題点を抱えている。靱性と強度の向上のため、マトリックスと熱的な性質が近く、高温で化学的に安定な金属 (C, Nb, Ta, W, Zr)^{4)~9)} またはセラミックスの粒子やファイバ (Al_2O_3 , CaO , SiC , SiO_2 , TiB_2 , TiC , WSi_2 , ZrO_2)^{1), 10)~13)} など第2相の添加による複合化が試みられている。しかし、第2相とマトリッ

クスが反応し粒界に脆い反応生成物の形成 [ZrSi , $(\text{Mo}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$, $(\text{Mo}, \text{Nb})_2\text{Si}_2\text{NbSi}_3$]^{4)~9), 21)}、複合化によって緻密化の困難 (SiC , TiB_2)^{12), 13)}、第2相の化学的安定性が不十分 (C, Nb, Zr)^{4)~9), 14)} などの新しい問題点が提起されている。

本研究では、メカニカルアロイング (MA) と放電プラズマ焼結法 (SPS) を組み合わせたプロセス (MA-SPS 法) を検討し、 MoSi_2 マトリックスに Nb を第2相として分散させた複合材料の作製を試みた。 MoSi_2/Nb 粒子または薄帯を添加した複合体の作製およびその界面反応に関する研究は多数報告されているが、焼結過程で添加した Nb とマトリックスが反応し粒界に脆い反応生成物を形成するため、複合化の効果が充分得られなかったのが現状である。界面反応を抑制するため Nb 表面に Al_2O_3 および ZrO_2

コーティング^{6,9)}を施すなどプロセスの複雑さやNb・コーティング層・マトリックス間の熱膨張率の差, 密着性などにより室温・高温性質の低下の恐れがある。MA-SPS法は, 粒子表面活性化による複合材料の合成温度の低下と焼結時間の短縮などが期待され, これによって第2相とマトリックスの反応の抑制, マトリックスの緻密化および組織の微細化を同時に達成させる可能性を秘めている。第2相として用いたNbは, MoSi₂マトリックスと熱膨張率が近く高温で安定な高融点金属であるため, 界面反応さえ抑制できれば, 延性と高温強度を兼ねた健全で緻密な複合体の作製を期待できる。

2. 試料および実験方法

供試材としてMo(純度99.9%, 粒径3μm以下), Si(純度99%, 粒径74μm以下) およびNb(純度99.9%, 粒径48μm以下) 粉末を用いた。これらの粉末をMoSi₂/0.5, 10, 15, 20wt%Nbの組成になるように混合した粉末をミリング助剤を添加せず, アルゴンガス中で, 振動周波数: 25Hz, 振幅: 2.5~3.0mmの振動ボールミルを用いてミリングした。ミル容器は内径70mm, 内側軸方向長さ135mmのステンレス(SUS304)製円筒容器である。ミリングボールは, ボールベアリング用の鋼球(材質: SUJ-2)であり, ボールサイズ(直径)は25.4mmである。ボール充填量はミル容器の最大充填量に対して60%, 混合粉末充填量はボール総重量の1/20とした。また, ミル容器外壁面にアルメルクロメル熱電対を密着固定し, ミリング中の容器温度を測定した。所定の時間ミリングを行った粉末は大気汚染(O, N)を避けるため, アルゴン雰囲気グロブボックス中で, ミル容器内壁とボール表面に付着して回収できないものを除いて全量回収した。また, 作製した粉末をグラファイトモールドに充填し40~60MPaの圧力で予備成形した後, 1073~1773Kの温度範囲で46~56MPaの圧力を加えて放電プラズマ焼結を行った。Fig.1に, グラファイトモールドの概略図を示した。ミリングにより作製した粉末と焼結体については光学顕微鏡, SEMによる組織観察, X線回折による相鑑定と結晶子サイズ測定, EPMAによる成分分析, 密度測定, 硬さ測定, 音速法によるヤング率・ポアソン比の測定, 4点曲げ試験および微小圧子圧入破壊(Indentation Microfracture: IM)法による破壊靱性の評価を行った。

等方性の固体中を音波が伝播するとき, ヤング率, ポアソン比, 縦波の音速および横波の音速の間

Fig.1 Schematic drawing of mold section in spark plasma sintering equipment.

では次の関係が成立する¹⁵⁾。

$$E = \rho v_L^2 (1 + \mu) (1 - 2\mu) / (1 - \mu) \quad \dots\dots\dots 2.1 (a)$$

$$E = 2 (1 + \mu) \rho v_T^2 \quad \dots\dots\dots 2.1 (b)$$

$$\mu = v_L^2 - 2v_T^2 / 2 (v_L^2 - v_T^2) \quad \dots\dots\dots 2.1 (c)$$

E [Pa] はヤング率, μ はポアソン比, ρ [kg/m³] は密度, v_L [m/s] は縦波の音速, v_T [m/s] 横波の音速であり, 縦波および横波の音速は5MHzの超音波を用いて測定し, 密度はアルキメデス法(浮力法)で測定した。4点曲げ試験に供した試験片のサイズは3.5×1.5×25mmであり, 4点曲げ試験治具は上スパンが10.0mm, 下スパンが20.0mmで, クロスヘッド速度を0.05mm/minとした。曲げ強度は試験片の破壊までの最大荷重を用いて次式¹⁶⁾ 2.2から算出した。

$$\sigma_b = 1.5 P_{max} (L - l) / bh^2 \quad \dots\dots\dots 2.2$$

ただし, σ_b [Pa] は曲げ強度, P_{max} [N] は試験片破壊までの最大荷重, L [m] は下スパンの間隔, l [m] は上スパンの間隔, b [m] は試験片の幅, h [m] は試験片の厚さである。

また, 微小圧子圧入破壊法(IM法)はクラックを人為的に発生させ, そのクラックの長さから材料の破壊靱性値を評価する方法である。破壊靱性値は次式2.3を用いて算出した。

$$K_{IC} = 0.16 H_v a^{1/2} (c/a)^{-3/2} \quad \dots\dots\dots 2.3 (a)$$

$$K_{IC} = 0.0732 (E/H_v)^{0.4} H_v a^{1/2} (c/a)^{-3/2} \quad \dots\dots\dots 2.3 (b)$$

ただし, (K_{IC}) [Pa・m^{1/2}]: 破壊靱性値 H_v : ビッカース硬さ, E [Pa]: ヤング率, a [m]: 圧痕の対角線の長さ, c [m]: クラックの長さである。

Fig.2 Scanning electron micrographs of MoSi_2 powder milled with 25.4mm balls;(a)before exothermic heat liberation and (b)immediately after the liberation.

3. 実験結果および考察

MoとSi混合粉末(モル比Mo:Si=1:2)は振動ボールミリング中に、急激な発熱が生じてミル容器の急激な温度上昇現象(発熱ピーク)が観察された。Fig.2およびFig.3に、急激な発熱前後の粉末粒子のSEM像および温度上昇のパターンとX線回折パターンを示す。Fig.2 (a)は発熱直前(58h)、Fig.2 (b)は発熱終了直後(68h)までミリングした粉末粒子のSEM像、Fig.3は温度上昇パターンとそれぞれの粉

Fig.3 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed MoSi_2 powder milled with 25.4mm balls;(a)before exothermic heat liberation and (b) immediately after the liberation.

末のX線回折パターンをまとめて示したものである。発熱直前の粉末は数ミクロンからサブミクロン程度の粒子が凝集した状態であり、回折パターンが原料粉末のピークと同様である。一方、発熱終了後の粉末は角張った塊状の粒子(発熱反応により形成された MoSi_2 と考えられる)が形成されており、X線回折パターンのMoとSiのピークの強度が低下し、代わりに MoSi_2 相と微量の $t\text{-MoSi}_3$ 相の鋭いピークが現れる。このように、発熱前後では粉末粒子の形態と相が大きく変化している。急激な発熱現象に伴う MoSi_2 の形成から考えて、ミリングによって燃焼合成反応が生じたものと考えられる^{17)~20)}。通常高温で生じる燃焼合成反応が室温でのミリング中に生じることから考えて、発熱直前までミリングした粉末は極めて活性で、 MoSi_2 の合成温度が低下しているものと考えられる。ミリング粉末をDSCを用いて熱分析を行ったところ燃焼合成反応開始温度($\text{Mo}+2\text{Si} \rightarrow \text{MoSi}_2$)は860Kであり、MoとSiの反応開始温度と考えられるSiの融点(1687K)より約800K程度低下した。したがって、ミリングによる粉末粒子の活性化と合成反応温度の低下を利用すれば、焼結温度の低下による第2相とマトリックス間の反応の抑制と緻密化を容易に達成させる可能性を示唆する。ミリング中の発熱現象はMo-2Si組成の場合、60hミリングで生じ、Mo-2Si/5,10,15wt%Nb組成の場合にはNb添加量の増大に伴って遅くなり(78,92,120h)、20wt%Nbでは発熱ピークが観察され

Fig.4 Scanning electron micrographs showing microstructural change after sintering at (a)1123K, (b),(c)1273K and (d) 1473K.

Table 1 Spark plasma sintering (SPS) condition

Sample	SPS temperature	Method of pressing
(a)	1123K	Minium pressure of apparatus (16MPa)
(b)	1273K	Pressed at SHS reaction temp. (56MPa)
(c)	1273K	Pressed at room temp.(56MPa)
(d)	1473K	1.Minium pressure of apparatus at room temp.(16MPa) 2.1st stage;varying Z axes (42MPa) 3.2nd stage;SHS reaction temp.(56MPa)

なかった。そこで、発熱直前までミリングした粉末を用いて種々の温度で放電プラズマ焼結を行った。

Fig.4に、発熱直前までミリングした粉末を用いて放電プラズマ焼結を行った焼結体のSEM写真を、Table 1には焼結条件をまとめて掲げた。焼結温度が低い場合、焼結体の組織は母粒子の粒界の結合が不完全であり、まだ反応が粒子全体に及んでいない。焼結温度の上昇とともに未反応の粒子が少なくなり、組織は緻密になる。また、室温から56MPaの圧力を加えた場合 (Fig.4 c) は未反応の粒子が残っているが、SPS装置の焼結電流、加圧軸の変位、焼結チャンパー内真空度の急激な変化およびDSC熱分析から

得られた燃焼合成反応開始と同時に加圧した場合 (860K, 56MPa) は組織はポーラスであるが未反応の部分は見あたらない (Fig.4 b)。Table 1に示した種々の焼結条件 (温度と加圧タイミング) を変化させた実験結果から、加圧軸の変位 (圧粉体の粒子間隔の変化) および反応開始温度を考慮し、焼結開始時に装置の最小圧力 (16MPa) を、粒子の再配列が生じる523Kで42MPaの圧力を加えた後、合成反応が起こる860Kで56MPaの圧力を加えた、2段階加圧の場合には気孔はほとんど見られず緻密な組織を呈している (Fig.4 d)。このように焼結体の組織は焼結温度と加圧パターンによって影響を受けることがわかる。

Fig.5に、作製した焼結体の焼結温度によるX線回折パターンの変化を示す。焼結温度はそれぞれ1123, 1273, 1473, 1523 Kである。1123 Kで焼結した場合にはまだ未反応のMoとSiが残っているが、1273K以上ではMoSi₂とわずかなt-MoSi₃だけになる。また、X線回折ピークの強度からわかるように、MoSi₂に対するt-MoSi₃のピークの相対的強度は焼結温度が高くなるほど小さくなる傾向を示す。つまり焼結温度が高くなるほど焼結体はMoSi₂単相に近くなることがわかる。

Fig.6に、焼結体を100%のMoSi₂、MoSi₂マトリックスと添加したNbが反応していないと仮定した場合、発熱ピーク前・後の粉末の焼結体の焼結温度およびNb添加量による相対密度の変化を示す。焼結体の相対密度はミリング粉末の焼結時の緻密化のパロメーターになる。相対密度は焼結温度が高いほど

Fig.5 X-ray diffraction patterns of SPS sintered body of the milled powders with varying temperature.

Fig.6 Relative density as a function of SPS temperature and Nb content of milled powders.

Fig.7 EDAX images of SPS sintered body. ($\text{MoSi}_2/10\text{wt}\%\text{Nb}$, SPS sintered at 1473K)

高密度を示しており、Nbの添加量の増大に伴って増加し、飽和する傾向を示す。 MoSi_2 組成の場合、同一温度(1573K, 1723K)でも発熱前の粉末の焼結体に比べて発熱後の方が若干高い値を示す。本研究では、焼結合成反応直前までミリングにした活性な粉末粒子を焼結することにより緻密な材料を得ることを目指したが、焼結合成反応時に吸着ガスの放出と圧粉体の膨張を押さえる十分な加圧力の不足(モールド材質: グラファイト)のため、真密度の焼結体が得られなかったと考えられる。

以上の焼結体組織、相対密度とX線回折結果から、ミリング条件、焼結温度と加圧パターンをコントロールすることによって緻密で MoSi_2 単相に近い焼結体と複合体を低い温度で作製することが可能になると思われる。

Fig.7に、 $\text{MoSi}_2/10\text{wt}\%\text{Nb}$ 組成のミリング粉末の焼結体のSEM像(a)とMo(b)、Nb(c)、Si(d)の特性X線像を示す。SEM像の暗い部分は MoSi_2 化合物、明るい部分はNbである。Nbはマトリックス中に均一分散しており、組織も緻密である。また、ミル容器とミリングボールの磨耗による不純物(Fe, Ni, Cr)の混入はSEM-EDAXの分析では、殆どみられなかった。

Fig.8に、1573 Kで焼結した複合材料のNb添加量によるX線回折パターンの変化を示す。Nb添加量の増加に伴ってNbと未同定のピークの強度が増大している。Nbの添加量の増加に伴う未同定ピークの強度の増加は、 MoSi_2 マトリックスとNb間の反応生成物(Mo_3Nb , $(\text{Nb}, \text{Mo})\text{Si}_2$ もしくは Nb_5Si_3 の

Fig.8 X-ray diffraction patterns of SPS sintered body of milled powders with varying Nb contents. (SPS sintered at 1473K)

形成^{4), 9), 21)}を示すものと考えられる。しかし、15wt%Nbと20wt%Nbを添加した焼結体の未同定ピークとNbの回折ピーク強度を比較してみると、20wt%Nbを添加した焼結体の方が、未同定のピーク強度が約1.3倍増加したのに対してNbピーク強度は約2.5倍大きくなっている。これは焼結温度の低下により、マトリックスとNbの間の反応の進行が抑制された結果と思われる。

Fig.9 Variation of microhardness with Nb contents of SPS sintered body.

Fig. 10 Variation of 4 point bending strength(σ_b) and fracture toughness(K_{IC}) with Nb contents of SPS sintered body.

Fig. 9に、 MoSi_2 化合物および複合体のNbの添加量ならびに焼結温度による硬さの変化を示す。硬さはNb添加量の増加とともに大きくなる傾向を示し、1573 Kに比べて1773 Kの方が低くなっている。焼結温度の上昇による硬さの低下は、組織の粗大化によるものと推測される。また、市販の MoSi_2 粉末の焼結体に比べてMA粉末の焼結体の方がかなり高い値を示している。これはMAによる組織の微細化に起因するものと思われるが、以後の研究に持ち越すべき課題と考えられる。

Fig. 10に、Nb添加量による4点曲げ強度と破壊靱性値の変化を示す。曲げ強度と破壊靱性値はNb添加量の増大に伴って増加し、飽和する傾向を示す。

Fig. 11 Variation of Young's modulus and Poisson's ratio with Nb contents of SPS sintered body.

また、市販の MoSi_2 粉末の焼結体に比べ、MA粉末の焼結体の方が曲げ強度は約30%、破壊靱性値はわずかであるが改善されている。一方、第2相の添加によって破壊靱性値は MoSi_2 化合物に比べ、約25%高くなっている。複合化による強度と破壊靱性値の増加は室温での脆性の改善を表しており、特にNb添加による破壊靱性値の増加は、組織の緻密化と微細化、第2相として添加したNbとマトリックスの熱膨張率が近いことによる内部残留応力の最小化、Nbの均一微細分散によるクラック伝播の抑制および反応温度の低下による $(\text{Mo}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ 、 $(\text{Nb}, \text{Mo})\text{Si}_2$ および Nb_5Si_3 の反応生成物形成^{4), 9), 21)}の抑制に起因するものと考えられる。

Fig. 11に音速法により測定した化合物と複合体のNb添加量によるヤング率とポアソン比の変化を示す。ヤング率はNb添加量の増加と共に減少するのに対してポアソン比は大きくなる傾向を示す。室温における MoSi_2 化合物のヤング率の実測値は427 GPaで文献値²¹⁾とほぼ一致する。複合体のヤング率は、構成相のヤング率、密度(気孔率)、組織形態および2相界面の結合状態などに影響される。特に、ヤング率はクラックなどの欠陥に対して敏感な性質であるため、剥離のような欠陥が生じると、急激に低下する挙動を示す。しかし、本実験で得られた焼結体は光学顕微鏡、SEMなどによるミクロな観察と超音波映像法による内部欠陥検査から剥離と内部クラックなどの欠陥は見当たらない。Nb添加によるヤング率の減少とポアソン比の増加は、脆性的な MoSi_2 化合物を金属Nbと複合化することにより、延性的性質が付加された結果と考えられる。

最後に本プロセスと他の方法により作製した焼結体を比較するため、ホットプレスを用いて焼結したBhattacharya¹⁾とWade²⁾の結果を合わせてプロットした(Fig. 12)。焼結温度の単純比較は難しいが、MA-SPSプロセスの方が焼結温度が低いにも係わらず MoSi_2 単相の場合は約50%、分散相としてSiCを添加したものに比べて約25%の破壊靱性値の改善が認められた。これらは、Fig. 11に示したヤング率とポアソン比の変化からわかるように、脆性的であるマトリックスに延性的性質の第2相を複合化したことによって生じた強硬化、MA-放電プラズマ焼結を組み合わせた新しいプロセスの導入、つまりミリングによる粒子の活性化に伴う焼結温度の低下とそれに伴う界面反応の抑制と短時間焼結による過大粒成長抑制および第2相添加による結晶子サイズの減少(Fig. 13)などに起因する組織の微細化によるものと考えられる。

Fig.12 Variation of fracture toughness in MoSi₂/Nb composites as a function of Nb content. The data of Bhattacharya and Wade are plotted for reference.

4. まとめ

第2相とマトリックスとの反応制御、緻密化、焼結温度の低下、組織の微細化による靱性と強度の向上について調べた結果、次の点が明らかになった。

- (1) ミリング中容器の急激な温度上昇現象（発熱現象）が観察され、発熱直前と終了後の粉末のX線回折パターンは原料粉末の混合物相からMoSi₂化合物相に変化する。ミリング中の発熱現象は、混合粉末から化合物を形成するとき生じる反応つまり、in situ 焼結合成反応によるものである。
- (2) 焼結体の緻密化は粉末のミリング条件および焼結温度および加圧パターンの影響を受ける。
- (3) MoSi₂はNbとの複合化により室温における強度と破壊靱性値は改善されており、特に本プロセスにより作製したMoSi₂化合物およびMoSi₂/Nb複合材料の室温における強度と破壊靱性値は他のプロセスで作製したものに比較して高い値を示す。

文 献

1. A.K.Bhattacharya and J.J.Petrovic : J.Am.ceram.Soc., **74** (1991) ,2700.
2. R.K.Wade and J.J.Petrovic : J.Am.ceram.Soc., **75** (1992) ,1682.
3. R.K.Wade and J.J.Petrovic : J.Am.ceram.Soc., **75** (1992) ,3160.
4. L.Shaw and R.Abbaschian : J.Am.ceram.Soc., **76** (1993) ,2305.
5. S.Maloy, A.H.Heuer, J.Lewandowski and J.J. Petrovic : J.Am.ceram.Soc., **74** (1991) ,2704.
6. L.Xiao and R.Abbachian : Metall.Trans.A, **23** (1992) ,

Fig.13 Crystallite size of MoSi₂ vs Nb contents of SPS sintered body.

2863.

7. T.C.Lu, A.G.Evans, R.J.Hecht and R.Mehrabian : Acta. metall., **39**, (1991) ,1853.
8. R.G.Castro, R.W.Smith, A.D.Rollete and P.W.Stanek : Mater. Sci.Eng., **A155** (1992) ,101.
9. L.Xiao and R.Abbachian : Mater. Sci.Eng., **A155** (1992) ,135.
10. J.J.Petrovic and R.E.Honell : J. Mater. Sci., **25** (1990) ,4453.
11. R.Gibala, A.K.Ghosh, D.C.VanAken, D.J.Srolovitz, A.Basu, H.Chang, D.P.mason and W.Yang : Mater. Sci.Eng., **A155** (1992) ,147.
12. J.J.Petrovic, A.K.Bhattacharya, R.K.Wade and K.J.Meclellan : Mater. Sci.Eng., **A155** (1992) ,259.
13. R.M.Aikin, jr. : Mater. Sci.Eng., **A155** (1992) ,121.
14. S.A.Maloy, J.J.Lewandowski, A.H.Heuer and J.J.Petrovic : Mater. Sci.Eng., **A155** (1992) ,159.
15. 実吉純一, 菊池吉充, 能本乙彦編: 超音波技術便覧新訂版, 日刊工業新聞社, (1978) ,1324.
16. 西田俊彦, 安田栄一: セラミックスの力学的特性評価, 日刊工業新聞社, (1986) ,27.
17. Y.H.Park, H.Hashimoto and R.Watanabe : Mater. Sci.Eng., **A181/A182** (1994) ,1212.
18. Y.H.Park, H.Hashimoto, T.Abe and R.Watanabe : Mater.Sci.Eng., **A181/A182** (1994) ,1291.
19. 朴 容浩, 橋本 等, 中村 守, 阿部利彦, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, **57** (1993) ,952.
20. 李 吉根, 橋本 等, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, **56** (1992) ,1444.
21. Morihiko Nakamura : Metall.Trans.A, **25** (1994) ,331.