パルス通電加圧—燃焼合成法による Mo-Si 系金属間化合物の作製

敵 泰永^{☆1}, 朴 容浩^{☆1}, 橋本 等^{☆1}, 鷺見 新一^{☆1}, 阿部 利彦^{☆1}, 渡辺 龍三^{☆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 東北大学工学部, 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉.

Fabrication of Mo-Si System Intermetallic Compounds by Pulse Discharge Pressure-Combustion Synthesis

Tae Young Um^{☆1}, Yong Ho Park^{☆1}, Hitoshi Hashimoto^{☆1}, Shinichi Sumi^{☆1}
Toshihiko Abe^{☆1} and Ryuzo Watanabe^{☆2}

☆1 Tohoku National Industrial Research Institute, 4-2-1 Nigatake Miyagino-ku, Sendai 983. ☆2 Faculty of Engineering, Tohoku University, Aramaki-aza-aoba Aoba-ku, Sendai 980-77.

Received February 12, 1997

SYNOPSIS

In this study, Mo-Si and Mo-Si-Nb system were fabricated by the pulse discharge pressure-combustion synthesis method (Nb was added into Mo-Si, in order to improve ductility at room temperature and high temperature strength). During the synthesis of Mo-Si and Mo-Si-Nb mixed powders, samples abruptly shrunk at 1323K. It is clear that combustion reaction occurred at this temperature and compounds were formed by combustion reaction. The relative density of fabricated samples was 96 to 98% and no internal defects were found by ultrasound images in the samples. The formed phases of the fabricated samples were as follows; only MoSi_2 phases were formed for Mo:Si=1:2 mixed powders, and, for the Nb added samples, MoSi_2 , Nb_3Si_3 and Mo_3Si_3 phases were formed and unreacted Nb remained. Young's modulus and the bending strength of fabricated samples showed similar results. Monolithic MoSi_2 sample had the highest value of Young's modulus and bending strength, and for Nb added samples, Young's modulus and bending strength decreased with the increase in Nb content.

KEY WORDS

pulse discharge pressure-combustion synthesis, Mo-Si, Mo-Si-Nb

1 緒 言

著者ら^{1,2)}は、緻密な金属間化合物材料を短時間で合成できる新しいプロセスの開発を目指して、燃焼合成法とパルス通電加圧焼結法（放電プラズマ焼結法とも呼ばれる）を組み合わせた「パルス通電加圧—燃焼合成法」を提案した。この方法は、パルス通電加圧焼結装置内で燃焼合成反応を起こさせ、合成と同時に焼結緻密化を行うため、通常の燃焼合成法だけでは得られない緻密な材料を短時間で合成できるという特徴がある。

著者ら³⁾は、既にパルス通電加圧—燃焼合成法による緻密な Ti-Al 系金属間化合物の作製について報告した。今回は、高温構造材料として期待されている Mo-Si 系金属間化合物^{4,5)}と Mo-Si 系の室温での延性と高温

強度を改善する目的で Nb を添加した Mo-Si-Nb 系複合材料の作製について報告する。

2 試料および実験方法

原料粉末として Mo 粉末（純度 99.9%，平均粒径 $3\mu\text{m}$ ），Si 粉末（99.9%， $10\mu\text{m}$ ）および Nb 粉末（99.9%， $20\mu\text{m}$ ）を用いた。これらを Mo-Si 系の場合は Mo:Si = 1:2（モル比）すなわち MoSi_2 の組成，Mo-Si-Nb 系の場合は MoSi_2 組成の Mo と Si の混合粉に対して，Nb を 2, 5, 8, 10wt% となるように配合した。粉末の混合条件の影響を調べるため，ボールミルによる湿式混合（3h）と 3 次元回転混合機（Turbula）による乾式混合（24h）の 2 種類を行った。所定量の混合粉末を内径 30mm の

Fig.1 Schematic drawing of mold part in pulse discharge pressure sintering equipment.

円筒形カーボンモールドに充てんし、パルス通電加圧焼結装置により加圧しながら通電加熱を行った。概略をFig.1に示す。通電加熱中、放射温度計を用いてモールド表面の温度を測定した（モールド表面から内部の粉末までの距離は15mm）。雰囲気は真空（ 10^{-3} Pa）、昇温速度1.7K/s、温度1673K、保持時間0.3Ks、圧力49MPaとした。なお、モールドには保温のためカーボンフェルト製の断熱材を巻いた。合成した試料についてアルキメデス法による密度測定、超音波映像法を用いた試料内部検査、X線回折、光学顕微鏡による組織観察、超音波音速法によるヤング率とポアソン比の測定および室温における4点曲げ試験を行った。

3 実験結果および考察

Fig.2に、 MoSi_2 組成の混合粉をパルス通電加圧焼結装置で通電加熱した場合について、モールド温度とZ軸（圧縮軸）変位の通電時間による変化を示す。ここで、Z軸変位は試料の収縮量におおよそ対応している。Z軸変位すなわち試料の収縮量は通電時間と共に緩やかに増加した後、急激に増加し、試料の収縮が急激に生じていることがわかる。この時のモールド表面温度は1323Kである。これは、前報³⁾で詳細に検討したTi-Al系と同様に、燃焼合成反応が生じて化合物が形成されると共に、加圧により急激に試料が収縮したものと

Fig.2 Temperature and Z-axis displacement profiles of Mo:Si = 1:2 mixed powders during the synthesis.

考えられる。ここで、Mo-Si系の燃焼合成反応を検討するため、 MoSi_2 組成の混合粉を示差走査熱分析装置により0.67K/sの昇温速度で1673Kまで加熱した。Fig.3に、この時のDSC曲線とその微分であるDDSC曲線を示す。DSC曲線には急激な発熱ピークが見られ、燃焼合成反応が生じたことが分かる。DDSC曲線の変曲点から求めた反応開始温度は1510Kである。Mo-Si系の状態図をみると、1510K付近では融点および共晶点等の変態点はみられない（Si融点1687K、共晶点1673K）ことから、Ti-Al系では固体のTiとAl融液間で燃焼合成反応が起こるのに対して、Mo-Si系では固体のMoと固体のSi間で燃焼合成反応が起こるものと考えられる。また、この温度とFig.2に示したモールド表面温度を比較すると、モールド内部の試料の温度とモールド表面温度の間に約190Kの差があることがわかる。これは、通電による発熱が主に試料粉末で生じており、モールド表面に熱が拡散していることを示すものと考えられる。

Fig.3 DSC and DDSC profiles of Mo:Si=1:2 mixed powder.

Fig.4 Photographs of Mo:Si = 1:2 composition samples after synthesis.

前述したように, Mo-Si系では固体間で燃焼合成反応が起こると考えられるから, 原料粉末の混合状態の均一性が燃焼合成反応に影響を及ぼすことが予想される。Fig.4には, ボールミルによる3hの湿式混合を行っ

Fig.5 X-ray diffraction profiles of fabricated MoSi₂ and MoSi₂-2, 5.8, 10wt% Nb samples.

た粉末とTurbulaによる24hの乾式混合を行った粉末(MoSi₂組成)を用いて合成した試料の外観写真を示す。3hの湿式混合粉を使った試料は反応中に割れが発生したのに対して, 24hの乾式混合粉を使用した試料は割れが発生していない。短時間混合の試料が割れた原因は, 混合が不十分で, 反応が試料全体で均一に開始せず, 反応熱による膨張が不均一に発生して割れが発生したものと考えられる。この結果から, 固体間で燃焼合成反応が生じる系では, 原料粉末の混合を十分に行うことが, 割れない試料を作製する上で重要であることがわかる。

Fig.5 (a) ~ (e) に, 合成した各試料のX線回折パターンを示す。まず, (a) MoSi₂組成では単相のMoSi₂が合成されていることがわかる。一方, MoSi₂-2~10wt%Nb組成では, MoSi₂と未反応のNbの他に, 金属間化合物Nb₅Si₃とMo₅Si₃が形成されている。本研究では金属Nbの分散による室温延性の改善を目的としているため, NbとSiの反応防止が今後の重要な課題になると考えられる。

Table 1に, アルキメデス法で実測した合成試料の密度と理論密度に対する相対密度の値をまとめて示す。合成した試料は理論密度に対して96~98%の相対密度を示している。Nb₅Si₃とMo₅Si₃の形成を考慮すると, 実際の相対密度はさらに減少するものと考えられ, 前回作製したTi-Al系より緻密化度は低い。Ti-Al系では, Al融液の形成をきっかけに燃焼合成反応が開始するため, 緻密化が容易であるのに対して, Mo-Si系は固体間で反応が起こるため, 緻密化にはより大きな圧力が必要と考えられる。

Fig.6には, 合成した (a) MoSi₂, (b) MoSi₂-5wt%Nb および (c) MoSi₂-10wt%Nb組成の試料の組織を光学顕微鏡写真で示す。(a) MoSi₂は, 50 μm程度の粗大な結晶粒の組織であり, 数μmのポアが試料全体に見られる。一方, (b) MoSi₂-5wt%Nb, (c) MoSi₂-10wt%Nb

Table 1 Density and relative density of fabricated MoSi₂ and MoSi₂-2, 5.8, 10wt% Nb samples.

Composition	Density (g · cm ⁻³)	Relative Density
MoSi ₂	6.150	98.08%
MoSi ₂ -2wt%Nb	6.146	97.31%
MoSi ₂ -5wt%Nb	6.212	97.29%
MoSi ₂ -8wt%Nb	6.251	96.87%
MoSi ₂ -10wt%Nb	6.289	96.77%

Fig.6 Optical Micrographs of fabricated MoSi_2 and MoSi_2 -2, 5.8, 10wt% Nb samples.

では、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の結晶粒の MoSi_2 マトリックス中に $50\ \mu\text{m}$ 程度の粗大なNb化合物と思われる粒子が分散している。X線回折結果から、この粗大な分散粒子は中心部がNb、周辺部が Nb_5Si_3 と思われる。

Fig.7に、 MoSi_2 -2, 5.8, 10wt%Nbの試料の超音波映像(底面エコー像)を示す。超音波は、試料内部のボイドやクラック等の内部欠陥により減衰するため、内部欠

陥があると底面エコー像は暗くなる。(a) MoSi_2 -2wt%Nbの試料に若干のむらが見られるものの、底面エコー像がほぼ均一であることから、ボイドやクラックなどの内部欠陥はほとんど無いことがわかる。また、超音波は異種物質界面や結晶粒界によっても減衰するが、結晶粒径が超音波の波長に比べて短い場合は減衰が起らない。Nb添加量の増加に伴って底面エコー像が明るくなるのは、Fig.6の組織写真から分かるように、Nbの添加によって結晶粒径が微細化したためと考えられる。

Fig.7 Ultrasonic images of fabricated MoSi_2 -2, 5.8, 10wt% Nb samples. Fig.8 Young's modulus of fabricated MoSi_2 and MoSi_2 -2, 5.8, 10wt% Nb samples.

Fig.9 Bending strength of fabricated MoSi_2 and MoSi_2 -2, 5, 8, 10wt% Nb samples.

Fig.8に、超音波パルス法（反射法）を用いて測定した試料のヤング率を原料組成（Nb添加量）に対してプロットした。Nbの添加によって試料のヤング率は減少する傾向が見られる。また、Fig.9には、室温における4点曲げ強度の平均値を原料組成（Nb添加量）に対してプロットした。 MoSi_2 組成の試料は約250MPaの曲げ強度を示すが、Nbの添加量にほぼ比例して低下することがわかる。室温における延性および高温での強度については今後検討する予定である。

4 ま と め

パルス通電加圧－燃焼合成法を用いて、 MoSi_2 金属間化合物および金属Nb分散 MoSi_2 金属間化合物基複合材料の合成を試み、以下の結論を得た。

- (1) 原料混合粉末をパルス通電加圧中に試料粉末の急激な収縮が見られた。これから、固体のMoとSi間で燃焼合成反応が生じたものと考えられる。
- (2) 合成した試料の形成相は、 MoSi_2 組成では MoSi_2 単相であり、 MoSi_2 -2, 5, 8, 10wt%Nb組成では主に MoSi_2 と Nb_5Si_3 が形成され、未反応のNbと Mo_5Si_3 も検出された。
- (3) 合成した試料のヤング率と室温における4点曲げ強度は、Nb添加量の増加に伴い低下する傾向を示した。

文 献

- 1) 巖泰永, 朴容浩, 橋本等, 鷺見新一, 渡辺龍三: 日本金属学会講演概要 (第115回), (1994) 350.
- 2) 巖泰永, 朴容浩, 橋本等, 鷺見新一, 渡辺龍三: 日本金属学会講演概要 (第115回), (1996) 275.
- 3) 巖泰永, 朴容浩, 橋本等, 鷺見新一, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, 43 (1996) 438.
- 4) R.K.Wade and J.J.Petrovic: J.Am.Ceram.Soc., 75 (1992) 1682.
- 5) L.Shaw and R.Abbaschian: J.Am.Ceram.Soc., 76 (1993) 2305.
- 6) L.Xiao and R.Abbaschian: Metall.Trans.A, 23 (1992) 2863.