



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	MoSi ₂ -Mo ₅ Si ₃ 共晶材の組織および硬さに及ぼすNb, Vの影響
Author(s)	福井, 俊彦; 上野, 俊吉; 田中, 良平 他
Citation	日本金属学会誌, 63(5), 613-616 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.63.5_613
Issue Date	1999-05-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75138
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Metal 63(5) 613.pdf



MoSi₂-Mo₅Si₃ 共晶材の組織および硬さに 及ぼす Nb, V の影響†

福井俊彦* 上野俊吉* 田中良平*
三浦誠司** 三島良直***

*株式会社超高温材料研究所

**北海道大学大学院工学研究科

***東京工業大学大学院総合理工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 5 (1999), pp. 613-616
Papers from JIM Fall Meeting (1998)

Effect of Niobium or Vanadium Addition on the Microstructure and Hardness of MoSi₂-Mo₅Si₃ Eutectic Alloys

Toshihiko Fukui*, Shunkichi Ueno*, Ryohei Tanaka*,
Seiji Miura** and Yoshinao Mishima***

*Japan Ultra-high Temperature Materials Research Institute, Ube 755-0001

**Division of Materials Science and Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

***Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8502

Effects of Nb or V additions on microstructure and hardness of MoSi₂/Mo₅Si₃ eutectic alloys are investigated for the improvement of room temperature toughness of multi-phase intermetallic alloys based on MoSi₂. Alloys prepared by the argon arc melting process have compositions of 4-23 mol%Nb or 10-19 mol%V which substitutes Mo in MoSi₂ and Mo₅Si₃ phases. Examinations are made on microstructural observation by back scattered electron image, X-ray diffraction for phase identification, the concentration of Nb or V in the constituent phases by EPMA, and Vickers hardness of the multi-phase alloys in both macro- and microscopic scales. The phase constitution changes from the two-phase, MoSi₂(C11b) and (Mo, Nb)₅Si₃, to the three-phase, MoSi₂(C11b)/(Mo, Nb)Si₂(C40)/(Mo, Nb)₅Si₃, with increasing Nb additions. In the series of alloys with V additions, a similar shift from the two- to the three-phase is accompanied with increasing V addition. Macroscopic hardness of the multi-phase alloys with Nb addition exhibits a complex concentration dependence, in which with increasing Nb content, the hardness first decreases, exhibits a minimum and then increases back. The reason could be attributed to the fact that the hardnesses of the C40 and C11b phase have individual dependence on Nb concentration as revealed by micro-scale hardness measurement. For the improvement in toughness, Nb additions to the eutectic alloys may be preferred because the MoSi₂/Mo₅Si₃ eutectic microstructure is fine as compared with that obtained by the V addition.

(Received November 19, 1998; In Final Form March 30, 1999)

Keywords: molybdenum-silicide, eutectic materials, niobium additions, vanadium additions,
microstructure, micro-hardness

I. 緒 言

MoSi₂ は融点が2030°Cと非常に高く、耐酸化性も優れていることから、現用のニッケル基超合金より高い耐用温度を備えた高温構造材料として期待されている⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、現状では加熱炉ヒーター用の材料や、耐酸化コーティング用の材料などの限られた範囲にしか利用されていない。常温延性が不十分であることが、MoSi₂ が構造用材料としての利用を妨げている原因の一つである。

MoSi₂に限らず、金属間化合物は一般的に延性・靱性が低く、それを改善するための研究が数多く行われている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。最近、単体では脆い金属間化合物でも、他の金属間化合物や一次固溶体等の適当な第2相、さらには第3相を選択し、それらとの複合化を含めて組織制御を図れば、延性・靱性を改善できることが明らかにされている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

そこで本研究ではMoSi₂の常温での靱性改善の可能性を検討するため、複相組織化の基礎的なデータとして、第3元素を添加することによる組織および硬さの変化を調査した。

Mo-Siの2元系状態図では、MoSi₂と共存し得る隣接第2相としてSiとMo₅Si₃が挙げられ、いずれもMoSi₂と共晶反応を示す。MoSi₂-Siの共晶温度は1400°Cと低いのに対し

† 1998年9月29日日本金属学会秋期大会において発表

て共晶温度が1900°Cである $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 系は高温用材料として有利であるため、本研究の対象とした。また、粗大な粒を含まない、微細な組織である方が靱性改善には好ましい⁽⁹⁾と考えられることから、 $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 系において亜共晶あるいは過共晶組成で生じると予測される粗大な初晶が混在しない共晶組成をベースとして検討することとした。

この共晶組成に第3元素を添加することにより、固溶による各相の力学的特性の変化や、さらには第3相を共存させることによる特性変化をも意図して、第3元素にNbおよびVを選んで添加した。

Mo-Si-Nb の3元系状態図⁽¹⁰⁾によれば、 Mo-Si 系と同様に Nb-Si 系では NbSi_2 および Nb_5Si_3 が存在し、 Nb_5Si_3 の低温相は Mo_5Si_3 と同一の結晶構造 D8m で Mo_5Si_3 との間に全率固溶体を形成する。一方 NbSi_2 は結晶構造が C40 であり、 MoSi_2 の結晶構造 C11b とは異なり、 $\text{NbSi}_2\text{-MoSi}_2$ の擬2元系では NbSi_2 と MoSi_2 の2相域が存在する。 $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ の共晶組成に対して Mo の一部をNbで置換するように添加すれば、 NbSi_2 、 MoSi_2 および Mo_5Si_3 の3相組織を得ることができる。また、Vの場合もNbと同様に、C40の結晶構造を持つ VSi_2 と D8m の結晶構造を持つ V_5Si_3 が存在し、 $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ の共晶組成において Mo の一部をVで置換することにより、 $\text{NbSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ の3相組織を得ることができ、靱性改善のための、構成相および組織の調整の幅が広がるものと期待される。

II. 実験方法

純度 99.9 mass% の粒状 Mo 、純度 99.999 mass% の粒状 Si 、純度 99.9 mass% の粒状 Nb および純度 99.9 mass% の粒状 V を溶解原料として、アルゴンアーク溶解炉で、1個

約 15 g の小インゴットを溶製した。溶解組成は $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ の共晶組成 ($\text{Mo-54 mol}\%\text{Si}$) をベースとして Mo の一部をNbもしくはVで置換した。Nbは4 mol%から23 mol%まで、Vは10 mol%および19 mol%とした。なお $\text{MSi}_2\text{(C11b)-MSi}_2\text{(C40)-M}_5\text{Si}_3$ (M: Nb または V を固溶した Mo) の3相域となる組成では構成相の一部は結晶粒が小さ過ぎて硬さ測定が難しかったため、Si過剰側の組成 ($\text{Mo-60 mol}\%\text{Si-8 mol}\%\text{Nb}$ および $\text{Mo-63 mol}\%\text{Si-10 mol}\%\text{V}$) についても溶製した。インゴットには1400°C-24 h の真空熱処理を施し、EPMA(日本電子製 JXA-8621MX)にて、反射電子像(組成像)によるマイクロ組織観察および各構成相の定量分析を実施した。定量分析には波長分散型分光器で得られた各元素のX線強度を原子番号補正Z、吸収補正Aおよび蛍光励起補正Fを行うZAF定量補正法を用いて各構成相のNb固溶量を求めた。また、X線回折装置(マック・サイエンス製 MXP¹⁸)により構成相を同定した。硬さはマイクロビッカース硬度計(アカン製 AVK-A2)を用いて、マクロ的な硬さを荷重 9.8 N で、また各相のミクロ的硬さを荷重 0.098 N で測定した。

III. 結 果

Fig. 1(a)~(g)にベース組成である $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ の2元共晶材およびこれにNbを添加した場合の反射電子像観察の結果を示す。2元共晶材(Fig. 1(a))では、 MoSi_2 (灰色の部分)と Mo_5Si_3 (白色の部分)との微細な共晶組織となっている。この組織はNb添加により部分的に組織がやや粗くなる傾向が見られるようになる(Fig. 1(b), (c))。さらにNb 11.5 mol%添加材(Fig. 1(d))では MSi_2 の中に節状にコントラストの異なる相が認められ、3相組織となる。この11.5

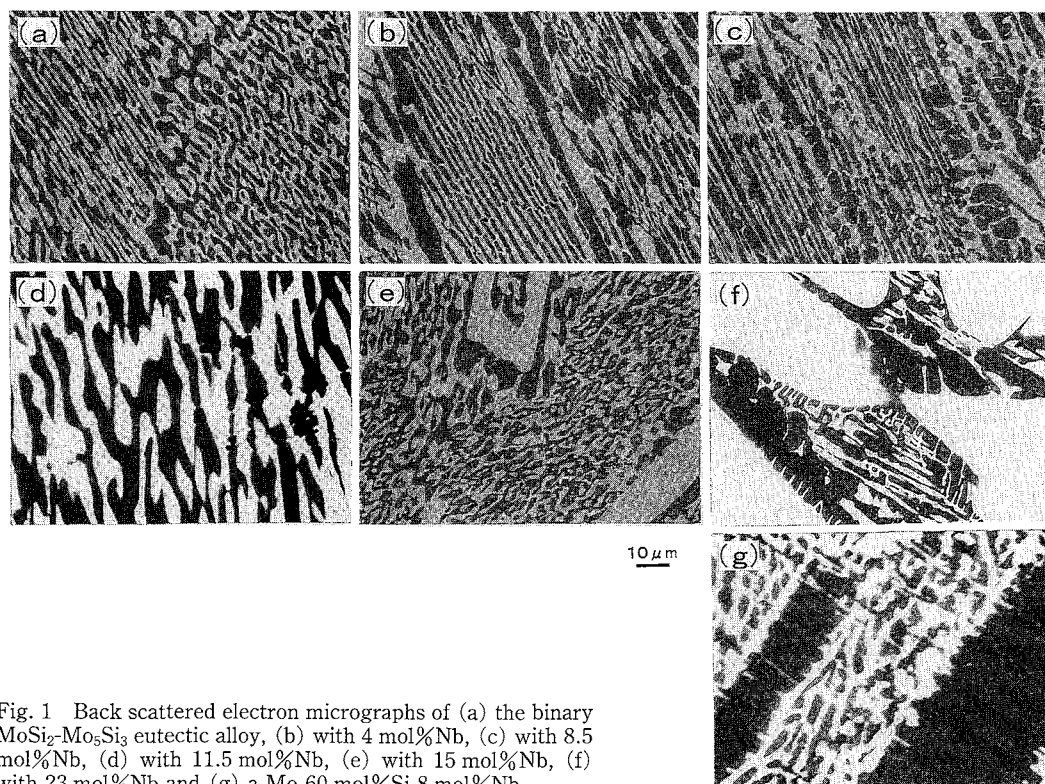


Fig. 1 Back scattered electron micrographs of (a) the binary $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ eutectic alloy, (b) with 4 mol%Nb, (c) with 8.5 mol%Nb, (d) with 11.5 mol%Nb, (e) with 15 mol%Nb, (f) with 23 mol%Nb and (g) a $\text{Mo-60 mol}\%\text{Si-8 mol}\%\text{Nb}$.

mol%Nb 材より Si を多く含む 3 相域内の組成, すなわち MSi₂ の体積率を高くした組成 (Mo-60 mol%Si-8 mol%Nb) では, 初晶と思われる粗大な粒の内部が層状になっている (Fig. 1(g)). EPMA にてこの層状組織の Nb 量を定量分析し比較したところ, 濃灰色の相よりも灰色の相の方が Nb 量は高いため, 灰色の相が C40 の MSi₂ と推定される. 15 mol% の Nb 添加 (Fig. 1(e)) では再び 2 相組織になるとともに, 初晶と推定される粗大な M₅Si₃ 相が認められ, 23 mol% Nb 材 (Fig. 1(f)) ではさらに M₅Si₃ 相が粗大化する.

Fig. 2 に Nb 添加材の X 線回折結果を示す. 反射電子像により 3 相と判断した 11.5 mol%Nb 材では C11b 相, M₅Si₃ 相とともに C40 相のピークが認められ, Nb が 8.5 mol% 以下では C11b-MSi₂ と M₅Si₃ の 2 相, Nb が 15 mol% 以上では C40-MSi₂ と M₅Si₃ の 2 相となっている. また, Nb 添加により C11b 相, C40 相および M₅Si₃ 相のピークはいずれも低角度側にシフトしており, Mo よりも原子半径の大きい Nb を置換したことにより, 格子定数が大きくなったためと推定される.

Fig. 3 に V 添加材の反射電子像を示す. 10 mol%V 添加材 (Fig. 3(a)) では 2 相組織であるが, 2 元共晶材に比べて粗い組織になっている. さらに V 量を増加した 19 mol%V

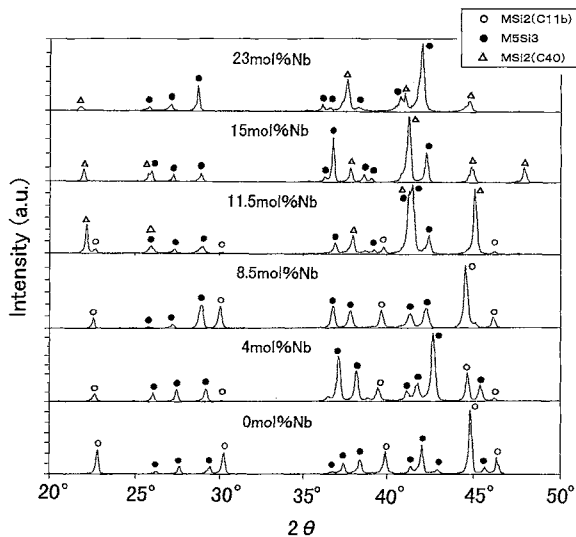


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the alloys with different Nb contents.

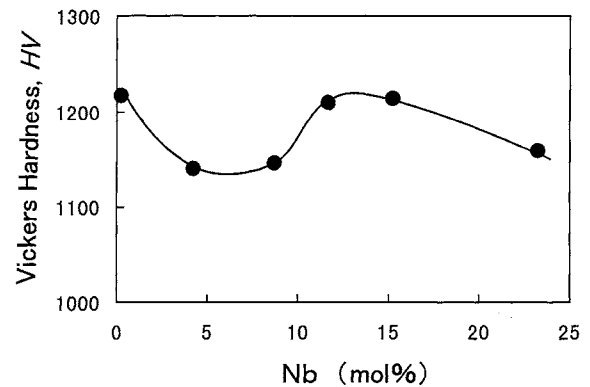


Fig. 4 Effect of Nb content on Vickers hardness under a load of 9.8 N.

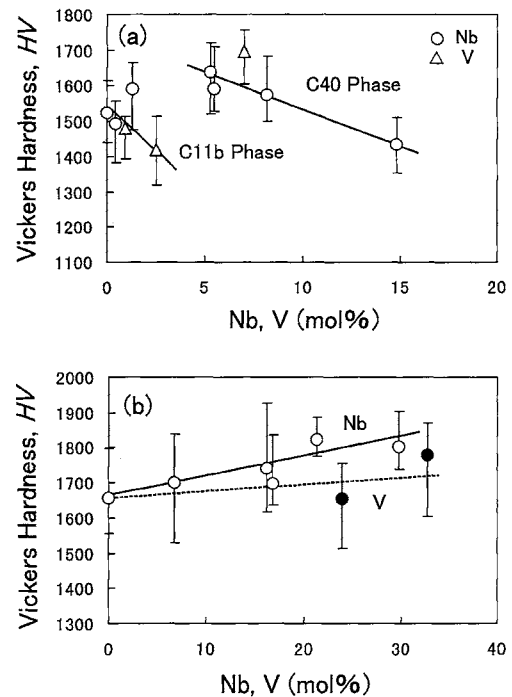


Fig. 5 Effect of Nb or V concentration on micro-Vickers hardness of constituent (a) MSi₂ and (b) M₅Si₃ phases under a load of 0.098 N.

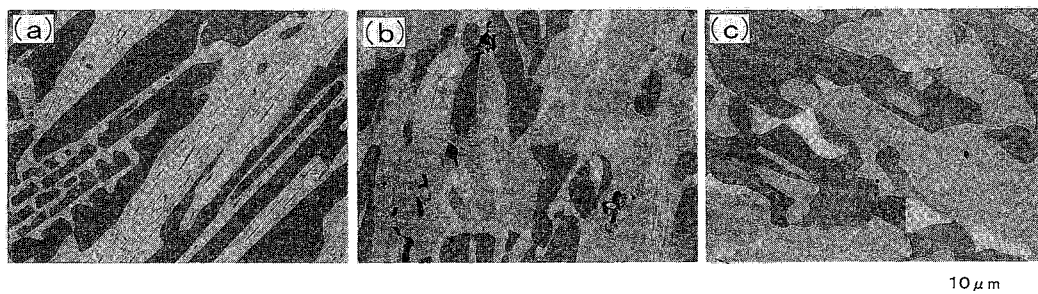


Fig. 3 Back scattered electron micrographs of the alloys (a) with 10 mol%V, (b) with 19 mol%V and (c) a Mo-63 mol%Si-10 mol%V.

材では塊状の3相組織になっている(Fig. 3(b)). 3相域内でSi量が高い組成(Mo-63 mol%Si-10 mol%V, Fig. 3(c))では, より明瞭に3相が区別できる. X線回折により, 10 mol%V材はC11b相と M_5Si_3 相の2相, 19 mol%V材および高Si材ではC11b相, C40相および M_5Si_3 相の3相から構成されていることを確認した.

Fig. 4にNb添加に伴うマクロ的な硬さ(荷重9.8 N)の変化を示す. 硬さは少量のNb添加により低下するが, Nb量の増加とともに一旦上昇した後, 再び低下する. この複雑な変化は MSi_2 のC11b相からC40相への構造変化に対応するものと考えられる. V添加系においてもNb添加系と同様に硬さはVの添加により低下した後上昇する傾向を示す.

Fig. 5に MSi_2 および M_5Si_3 のマイクロ硬さ(荷重0.098 N)に及ぼすEPMAで測定した各相への第3元素の固溶量の影響を示す. C11b相, C40相ともに, NbもしくはVの固溶量の増加により硬さは低下する. 一方 M_5Si_3 はNb, Vともに固溶量の増加により硬さは上昇する. また, 3相組織中ではC11b相よりC40相のほうが硬いため, MSi_2 の結晶構造がC11bからC40に変わる組成付近でマクロ的な硬さが複雑な変化を示すものと考えられる.

IV. 考 察

本研究において第3元素として添加したNbとVは, 3元状態図ではいずれもMoと置換することにより MSi_2 相のみをC11b相からC40相に変化させ, M_5Si_3 相には単に固溶する元素であるが, その複相組織形態はNb添加とV添加で大きく異なっている. とくに3相域において, V添加系では3相が塊状の組織となっているが, Nb添加系ではC11b相とC40相は層状の組織を形成している. これは凝固, 熱処理時の相形成の違いに起因していると推定される.

Nb添加系の3相域の組成では, 熱処理前にはC40相と M_5Si_3 相の2相組織であるが, 熱処理によりC40相の一部がC11b相に変態することをすでに報告した⁽¹¹⁾. Fig. 1(f)に顕著に見られるように, C11b相とC40相の層状組織は, 上記の変態に起因するものと考えられる. 一方, Vを添加して3相組織となる組成では, 凝固ままの状態ですでに3相組織となることを確認しており, これがNb添加系のようにC11b相とC40相が層状組織とならない原因と推定される. 以上のように, 塊状の組織となるV添加系より共晶組織を熱処理によりさらに微細化することができるNb添加の方が靱性を改善できる可能性がより高いと思われる.

本研究のベース材である $MoSi_2$ - Mo_5Si_3 の共晶材は硬さが約HV1200と非常に高いため, 構成する相のいずれかをできるだけ軟化させることが望ましいと考えられる. この観点からはNbやVの添加は Mo_5Si_3 を硬化させるが $MoSi_2$ は軟化させ, マクロ的な硬さも低下することから, 有効な添加元素であると考えられる. $MoSi_2$ の第3元素添加による硬

さの変化については, WおよびReの添加は $MoSi_2$ を硬化させ, TaおよびAlの添加は逆に軟化させることが報告されている⁽¹²⁾. また, 本研究でNbとVによって $MoSi_2$ は軟化することを示した. $MoSi_2$ を硬化する添加元素が形成するダイシリサイド(WSi_2 , $ReSi_2$)はC11b構造を有し, $MoSi_2$ との間で全率固溶体を形成する. 一方, $MoSi_2$ を軟化する元素はいずれも $MoSi_2$ の構造をC11bからC40に変化させるものである. このような相関がどのような因子に基づくのか今のところ明らかではないが, C11bとC40の結晶構造の類似性⁽¹³⁾に関係していると推測される.

V. 結 言

$MoSi_2$ - Mo_5Si_3 の共晶組成をベースにMoの一部をNbもしくはVで置換した合金を溶製し, 1400°C-24 hの熱処理を施した材料について, 組織および硬さの変化を調査した結果, 以下に示すことが明らかになった.

(1) Vを添加すると組織は塊状となる. 一方Nbを添加すると比較的微細な組織が維持され, C11b-C40- Mo_5Si_3 の3相域ではC11b相とC40相は層状となる.

(2) V, Nb添加により, $MoSi_2$ (C11b)が軟化するために, マクロ的な硬さは一旦低下するが, C11b相の一部がC40相に変化するとマクロ的な硬さは再び上昇する.

(3) 複相組織化により $MoSi_2$ の靱性を改善するためには, V添加よりもNb添加の方が組織が微細であるという点から有効であると考えられる.

なお, 本研究は(株)超高温材料研究所が平成9年度に新エネルギー・産業技術総合開発機構より受託して実施した「複合組織化によるシリサイド系金属間化合物の強靱性改善」の成果の一部である.

文 献

- (1) 黒川一哉: 日本金属学会会報, **32**(1993), 668.
- (2) K. Sadananda, C. R. Feng and H. Jones: Mater. Sci. Eng., **A155**(1992), 227.
- (3) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, **43**(1979), 1190.
- (4) Y. W. Kim and D. M. Dimiduk: JOM, **43**(1991), No. 8, 40.
- (5) 乾 晴行: まてりあ, **33**(1994), 231.
- (6) 馬越佑吉: 日本金属学会会報, **30**(1991), 72.
- (7) Y. Mishima, E. H. Lee and C. T. Liu: Mater. Trans. JIM, **36**(1995), 1031.
- (8) 三島良直: 鉄と鋼, **81**(1995), 943.
- (9) 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 中野 理, 辻本得藏, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **52**(1988), 1159.
- (10) W. J. Boettinger: Mater. Sci. Eng., **A155**(1992), 33.
- (11) 福井俊彦, 上野俊吉, 田中良平, 三浦誠司, 三島良直: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1998), p. 283.
- (12) 原田祥久, 船渡泰史, 森永正彦, 伊藤明洋, 杉田雄二: 日本金属学会誌, **58**(1994), 1239.
- (13) 伊藤和博: まてりあ, **35**(1996), 1102.