

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000 - 17407

(P 2 0 0 0 - 1 7 4 0 7 A)

(43)公開日 平成12年 1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*]	(参考)
C22C 49/00		C22C 1/09	G	4G001
C04B 35/58	106	C04B 35/58	106	A 4G077
C22C 27/04	102	C22C 27/04	102	4K020
C30B 29/52		C30B 29/52		

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平10 - 183506	(71)出願人	391012442 京都大学長 京都府京都市左京区吉田本町36の1番地
(22)出願日	平成10年 6月30日 (1998.6.30)	(72)発明者	山口 正治 京都府京都市左京区北白川上別当町24 - 40 3
		(72)発明者	乾 晴行 大阪府高槻市野田 3丁目31 - 21
		(74)代理人	100059258 弁理士 杉村 暁秀 (外 8名)
		Fターム(参考)	4G001 BA22 BA49 BA86 BB49 BB86 BC77 BD15 BD16 4G077 AA04 AB02 BD20 CD02 CD10 4K020 AA05 AC07 BB02

(54) 【発明の名称】 MoSi₂ 基シリサイド複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粉末冶金法あるいは一方向凝固法による従来のMoSi₂ 基複合材料に比べて、高温クリープ強度あるいは低温域における靱性が飛躍的に優れた複合材料を、提供する。

【解決手段】 C11_b 型構造を持つMoSi₂ 基シリサイドの単結晶をマトリックスとし、セラミックス長繊維にて強化して成る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 C11_b 型構造を持つ MoSi₂ 基シリサイドの単結晶をマトリックスとし、セラミックス長繊維にて強化して成ることを特徴とする MoSi₂ 基シリサイド複合材料。

【請求項 2】 請求項 1 において、MoSi₂ 基シリサイドが、MoSi₂ から成ることを特徴とする MoSi₂ 基シリサイド複合材料。

【請求項 3】 請求項 1 において、MoSi₂ 基シリサイドが、MoSi₂ に、主に Mo と置換する元素および主に Si と置換する元素の中から選ばれる 1 種または 2 種以上を添加して成ることを特徴とする MoSi₂ 基シリサイド複合材料。

【請求項 4】 請求項 1、2 または 3 において、セラミックス長繊維が、MoSi₂ 基シリサイドと化学的に適合するセラミックスである MoSi₂ 基シリサイド複合材料。

【請求項 5】 種結晶を用いた一方向凝固にて成長させた、MoSi₂ 基シリサイドの単結晶をマトリックスとして、該マトリックス中にセラミックス長繊維が整列した複合材料を製造するに当たり、MoSi₂ 基シリサイドの単結晶を、その〔001〕近傍の方位がセラミックス長繊維の軸方向と平行になる配向の下に成長させて、優れた耐クリープ性を付与したことを特徴とする MoSi₂ 基シリサイド複合材料の製造方法。

【請求項 6】 種結晶を用いた一方向凝固にて成長させた、MoSi₂ 基シリサイドの単結晶をマトリックスとして、該マトリックス中にセラミックス長繊維が整列した複合材料を製造するに当たり、MoSi₂ 基シリサイドの単結晶を、その〔010〕近傍の方位がセラミックス長繊維の軸方向と平行になる配向の下に成長させて、優れた耐酸化性および耐熱サイクル性を付与したことを特徴とする MoSi₂ 基シリサイド複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、MoSi₂ 基シリサイド複合材料、中でも C11_b 型構造を持つ MoSi₂ 基シリサイド複合材料およびその製造方法に関する。該 MoSi₂ 基シリサイド複合材料は、ジェットエンジン、陸上タービン、自動車エンジンおよび化学プラント、さらにはロケット、超音速航空機、宇宙航空機のエンジンおよび機体の高耐熱高耐酸性を要求される部品としての用途が期待される。

【0002】

【従来の技術】C11_b 型構造を持つ MoSi₂ 基シリサイド（以下、単に MoSi₂ 基複合材料と示す）複合材料は、MoSi₂ のもつ、2000 をこえる高融点、優れた耐酸化性、超合金に比し極めて小さい密度（軽量性）、そして金属並みの熱および電気伝導率などの優れた特性を生かしつつ、1000 以下での脆さを克服し、積極的に高温強度を引き上げるため、多結晶 MoSi₂ に、繊維状または粒状の

SiC、あるいは窒化珪素等のセラミックスを複合することによって製造される。

【0003】しかし、未だ十分な高温強度が得られないため、このような複合材料が実用化されるに至っていない。もし、十分な高温強度を発揮し得る MoSi₂ 基複合材料が開発されれば、Ni 基超合金の使用温度をこえる高温環境で使用可能な、新しい高温構造材料が出現することとなり、その波及効果は計り知れない。例えば、陸上タービンエンジンや宇宙航空機エンジン、さらに各種燃焼炉など、高温強度と耐酸化性が併せて要求されるような用途に、広く供されると考えられる。

【0004】この MoSi₂ 基シリサイド複合材料は、(1) MoSi₂ 粉末を用いて、焼結、高温プレスおよび HIP 技術を駆使して製造するか、あるいは (2) MoSi₂ と金属、金属間化合物あるいはセラミックスとの共晶系を利用して、一方向凝固によって製造されるのが、普通である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、多結晶 MoSi₂ は、1200 をこえると急速に強度が低下し、容易に塑性流動が生じるために、MoSi₂ 基複合材料といえども、高温強度、特にクリープ強度を維持し得なくなる。従って、1200 以上で MoSi₂ 基複合材料のクリープ強度を維持するためには、マトリックスを構成する MoSi₂ の高温強度と耐塑性流動性を抜本的に改良する必要がある。

【0006】そこで、この発明は、粉末冶金法あるいは一方向凝固法による従来の MoSi₂ 基複合材料に比べて、高温クリープ強度あるいは低温域における靱性が飛躍的に優れた複合材料を、その有利な製造方法に併せて提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】発明者らは、マトリックスを構成する、MoSi₂ 基シリサイドを、一方向凝固によって単結晶化しつつセラミックス長繊維を複合することによって、全く新しい材料が得られることを見出し、この発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、この発明の要旨構成は、次のとおりである。

(1) C11_b 型構造を持つ MoSi₂ 基シリサイドの単結晶をマトリックスとし、セラミックス長繊維にて強化して成ることを特徴とする MoSi₂ 基シリサイド複合材料。

【0009】(2) 上記(1)において、MoSi₂ 基シリサイドが、MoSi₂ から成ることを特徴とする MoSi₂ 基シリサイド複合材料。

【0010】(3) 上記(1)において、MoSi₂ 基シリサイドが、MoSi₂ に、主に Mo と置換する元素および主に Si と置換する元素の中から選ばれる 1 種または 2 種以上を添加して成ることを特徴とする MoSi₂ 基シリサイド複合材料。

【0011】(4) 上記(1)、(2) または(3) において、

10

20

30

40

50

セラミックス長繊維が、 MoSi_2 基シリサイドと化学的に適合するセラミックスである MoSi_2 基シリサイド複合材料。

【0012】(5) 種結晶を用いた一方向凝固にて成長させた、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶をマトリックスとして、該マトリックス中にセラミックス長繊維が整列した複合材料を製造するに当たり、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶を、その〔001〕近傍の方位がセラミックス長繊維の軸方向と平行になる配向の下に成長させて、優れた耐クリープ性を付与したことを特徴とする MoSi_2 基シリサイド複合材料の製造方法。

【0013】(6) 種結晶を用いた一方向凝固にて成長させた、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶をマトリックスとして、該マトリックス中にセラミックス長繊維が整列した複合材料を製造するに当たり、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶を、その〔010〕近傍の方位がセラミックス長繊維の軸方向と平行になる配向の下に成長させて、優れた耐酸化性および耐熱サイクル性を付与したことを特徴とする MoSi_2 基シリサイド複合材料の製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】この発明に従う、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶をマトリックスとする複合材料は、まず粉末冶金法あるいは溶解法によって製造した、図1に示すような、 MoSi_2 基シリサイド1およびセラミックス長繊維2から成る1次複合体3を、図2に示すように、予め育成した MoSi_2 単結晶から必要方位に切り出した結晶を種結晶4として一方向凝固することによって得られる。

【0015】すなわち、1次複合体3は、セラミックス長繊維を必要な3次元分布（セラミックス長繊維が直線的に配列しなくてもよい）を呈するように、 MoSi_2 基シリサイドの粉末を充填することによって、あるいは必要な次元分布に配列したセラミックス長繊維の骨格を内蔵する鋳型にて、溶融 MoSi_2 基シリサイドを鋳造することによって、製造する。

【0016】ここで、 MoSi_2 基シリサイドには、 MoSi_2 単相は勿論、 MoSi_2 に主にMoと置換する元素および主にSiと置換する元素の中から選ばれる1種または2種以上を添加して成る、 MoSi_2 と同じ C11_b 型構造を持つものが適合する。すなわち、主にMoと置換する元素、具体的にはTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, WおよびReと、主にSiと置換する元素、具体的にはB, Al, Ga, C, GeおよびSnと、の中から選ばれる1種または2種以上含み、残部 MoSi_2 に成るものも、適合する。

【0017】なお、 MoSi_2 に添加する1種または2種以上の成分は、 MoSi_2 基シリサイドの結晶構造を C11_b 型に保つ範囲とする。もし、結晶構造が変化すれば、マトリックスの結晶方位を、〔001〕または〔010〕に育成することの意義が失われる。

【0018】次いで、図2に示すように、高周波熱源あるいはハロゲンランプからの強力な光を熱源とする、加

熱5を、1次複合体3に施して溶融し、この溶融帯6を1次複合体3の種結晶4に隣接させた一端側から他端側へ順次に、溶融帯6を移動する、帯域溶融法により、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶を簡単に育成できる。なお、 MoSi_2 基シリサイド中にセラミックス長繊維1が存在する場合であっても、セラミックス長繊維1が該シリサイドと活発に反応しないSiC および Al_2O_3 等であれば、 MoSi_2 基シリサイド単相の単結晶を育成する場合と同じ条件にて、一方向凝固させることにより単結晶化できる。

10 【0019】ここで、 MoSi_2 基シリサイドを単結晶の〔001〕近傍の方位と、これに複合するセラミックス長繊維1の軸方向が平行であれば、得られた複合材料の繊維軸方向にかかる1軸応力に対するマトリックスの変形応力が高いために、図3に示すように、複合材料は1500 まで高強度、従って高いクリープ抵抗を示す。

20 【0020】従って、複合材料に優れた耐クリープ性が求められる場合には、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶を、その〔001〕近傍の方位がセラミックス長繊維の軸方向と平行になる配向の下に成長させることが、有利である。

【0021】また、 MoSi_2 基シリサイドを単結晶の〔010〕近傍の方位と、これに複合するセラミックス長繊維1の軸方向が平行であれば、得られた複合材料のマトリックスのシリサイド単結晶が常温でも変形能を有する上、図3に示すように、700~1000 では低応力で塑性変形するため、クラックの進展抵抗が大きくなり、低温域における靱性の大きな複合材料となる。

30 【0022】従って、複合材料に耐クリープ性より耐酸化性および耐熱サイクル性が求められる場合は、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶を、その〔010〕近傍の方位がセラミックス長繊維の軸方向と平行になる配向の下に成長させることが、有利である。

40 【0023】なお、図3は、 MoSi_2 単結晶から所定の圧縮方位をもつ圧縮試験片を切り出し、液体窒素温度：1500 の圧縮試験を行って、 MoSi_2 単結晶の4種の異なった方位に対する降伏応力を求めたものである。この実験結果から、〔001〕方位が他の方位に比して圧倒的に高強度であること、また〔010〕方位の降伏応力が低く、変形能に優れていることがわかる。

【0024】

【実施例】図1および図2に示したところに従って、 MoSi_2 および6種の多元 MoSi_2 基シリサイド ($\text{Mo}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Si}_2$ 、($\text{Mo}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}\text{Si}_2$ 、($\text{Mo}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{Si}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.97}\text{Al}_{0.03})$ 、($\text{Mo}_{0.50}\text{W}_{0.50}\text{Si}_2$ 、($\text{Mo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{Si}_2$)について、体積率にして3%のSiC 繊維を配合した複合材料の作成を試み、その作成が可能であることを確認した。図2に示すところに従う溶解は、光学式浮遊帯域溶融炉（凝固速度：10~100 mm/hの範囲）によって行った。 MoSi_2 基複合材料について、1200~1500 における高温強度を測定したが、マトリックスの方位が

〔 0 0 1 〕 の場合、同方位の単結晶の強度をこえる高温強度が得られた。また、〔 0 1 0 〕 方位の場合には、マトリックスの降伏強度の 3 倍をこえる高温強度が得られていた。

【 0 0 2 5 】

【 発明の効果 】 この発明によれば、従来にない高い高温クリープ強度あるいは低温域における靱性を有する MoSi₂ 基シリサイド複合材料が得られ、その特性に応じて、過酷な環境で使用されるために、高耐熱または高耐酸性などを要求される部品の素材として最適の複合材料を提供できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 MoSi₂ 基シリサイドとセラミックス長繊維との

1 次複合体を示す図である。

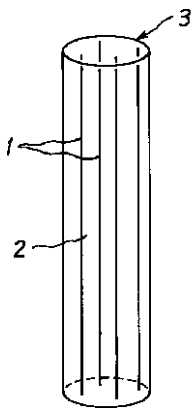
【 図 2 】 MoSi₂ 基シリサイドとセラミックス長繊維との 1 次複合体におけるシリサイドマトリックスを単結晶化するための手法を示す図である。

【 図 3 】 MoSi₂ 単結晶の降伏応力の結晶方位および温度依存性を示す図である。

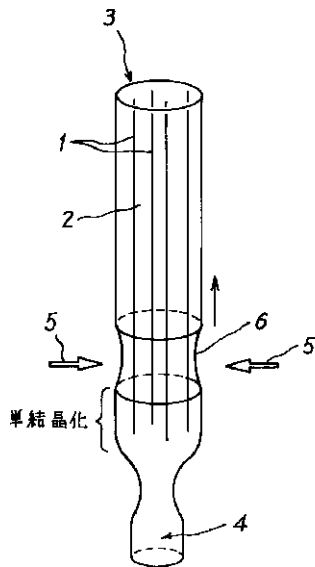
【 符号の説明 】

- 1 セラミックス長繊維
- 2 MoSi₂ 基シリサイド
- 3 1 次複合体
- 4 種結晶
- 5 加熱
- 6 熔融帯

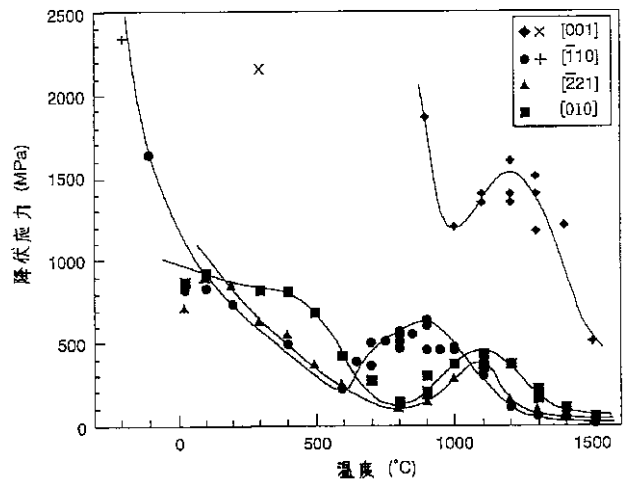
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成 11 年 7 月 8 日 (1999 . 7 . 8)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 特許請求の範囲

【 補正方法 】 変更

【 補正内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】 C11_b 型構造を持つ MoSi₂ 基シリサイドの単結晶をマトリックスとし、セラミックス長繊維にて強化した複合材料であって、MoSi₂ 基シリサイドの単結晶の〔 0 0 1 〕 近傍の方位をセラミックス長繊維の軸方向と平行に配向して成ることを特徴とする MoSi₂ 基シリサイド複合材料。

【 請求項 2 】 C11_b 型構造を持つ MoSi₂ 基シリサイドの単結晶をマトリックスとし、セラミックス長繊維にて

強化した複合材料であって、MoSi₂ 基シリサイドの単結晶の〔 0 1 0 〕 近傍の方位をセラミックス長繊維の軸方向と平行に配向して成ることを特徴とする MoSi₂ 基シリサイド複合材料。

【 請求項 3 】 請求項 1 または 2 において、MoSi₂ 基シリサイドが、MoSi₂ から成ることを特徴とする MoSi₂ 基シリサイド複合材料。

【 請求項 4 】 請求項 1 または 2 において、MoSi₂ 基シリサイドが、MoSi₂ に、主に Mo と置換する元素および主に Si と置換する元素の中から選ばれる 1 種または 2 種以上を添加して成ることを特徴とする MoSi₂ 基シリサイド複合材料。

【 請求項 5 】 請求項 1 ないし 4 のいずれかにおいて、セラミックス長繊維が、MoSi₂ 基シリサイドと化学的に容易に反応しないセラミックスである MoSi₂ 基シリサイ

ド複合材料。

【請求項6】 種結晶を用いた一方向凝固にて成長させた、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶をマトリックスとして、該マトリックス中にセラミックス長繊維が整列した複合材料を製造するに当たり、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶を、その〔001〕近傍の方位がセラミックス長繊維の軸方向と平行になる配向の下に成長させて、優れた耐クリープ性を付与したことを特徴とする MoSi_2 基シリサイド複合材料の製造方法。

【請求項7】 種結晶を用いた一方向凝固にて成長させた、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶をマトリックスとして、該マトリックス中にセラミックス長繊維が整列した複合材料を製造するに当たり、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶を、その〔010〕近傍の方位がセラミックス長繊維の軸方向と平行になる配向の下に成長させて、優れた耐酸化性および耐熱サイクル性を付与したことを特徴とする MoSi_2 基シリサイド複合材料の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】C11_b型構造を持つ MoSi_2 基シリサイド複合材料(以下、単に MoSi_2 基複合材料と示す)は、 MoSi_2 のもつ、2000 をこえる高融点、優れた耐酸化性、超合金に比し極めて小さい密度(軽量性)、そして金属並みの熱および電気伝導率などの優れた特性を生かしつつ、1000 以下での脆さを克服し、積極的に高温強度を引き上げるため、多結晶 MoSi_2 に、繊維状または粒状の SiC 、あるいは窒化珪素等のセラミックスを複合することによって製造される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】すなわち、この発明の要旨構成は、次のとおりである。

(1) C11_b型構造を持つ MoSi_2 基シリサイドの単結晶をマトリックスとし、セラミックス長繊維にて強化した複合材料であって、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶の〔001〕近傍の方位をセラミックス長繊維の軸方向と平行に配向して成ることを特徴とする MoSi_2 基シリサイド複合材料。

(2) C11_b型構造を持つ MoSi_2 基シリサイドの単結晶をマトリックスとし、セラミックス長繊維にて強化した複合材料であって、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶の〔010〕近傍の方位をセラミックス長繊維の軸方向と平行に配向して成ることを特徴とする MoSi_2 基シリサイド複合

材料。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】(3) 上記(1) または(2) において、 MoSi_2 基シリサイドが、 MoSi_2 から成ることを特徴とする MoSi_2 基シリサイド複合材料。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】(4) 上記(1) または(2) において、 MoSi_2 基シリサイドが、 MoSi_2 に、主に Mo と置換する元素および主に Si と置換する元素の中から選ばれる1種または2種以上を添加して成ることを特徴とする MoSi_2 基シリサイド複合材料。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】(5) 上記(1) ないし(4) のいずれかにおいて、セラミックス長繊維が、 MoSi_2 基シリサイドと化学的に容易に反応しないセラミックスである MoSi_2 基シリサイド複合材料。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】(6) 種結晶を用いた一方向凝固にて成長させた、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶をマトリックスとして、該マトリックス中にセラミックス長繊維が整列した複合材料を製造するに当たり、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶を、その〔001〕近傍の方位がセラミックス長繊維の軸方向と平行になる配向の下に成長させて、優れた耐クリープ性を付与したことを特徴とする MoSi_2 基シリサイド複合材料の製造方法。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】(7) 種結晶を用いた一方向凝固にて成長させた、 MoSi_2 基シリサイドの単結晶をマトリックスとして、該マトリックス中にセラミックス長繊維が整列した複合材料を製造するに当たり、 MoSi_2 基シリサイドの単

結晶を、その〔010〕近傍の方位がセラミックス長繊維の軸方向と平行になる配向の下に成長させて、優れた耐酸化性および耐熱サイクル性を付与したことを特徴とするMoSi₂ 基シリサイド複合材料の製造方法。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】なお、MoSi₂ に添加する1種または2種以上の成分は、MoSi₂ 基シリサイドの結晶構造をC11₀型に保つ範囲とする。もし、結晶構造が変化すれば、マトリックスの結晶方位を、後述する〔001〕または〔010〕に育成することの意義が失われる。一方、セラミックス長繊維2には、MoSi₂ 基シリサイドと化学的に容易に反応せずに高温においても共存し得る、セラミックスを用いることが好ましい。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】

【実施例】図1および図2に示したところに従って、MoSi₂ および6種の多元MoSi₂ 基シリサイド (Mo_{0.97}Cr_{0.03})Si₂、(Mo_{0.97}Nb_{0.03})Si₂、(Mo_{0.97}V_{0.03})Si₂、Mo(Si_{0.97}Al_{0.03})、(Mo_{0.50}W_{0.50})Si₂、(Mo_{0.25}W_{0.75})Si₂ について、体積率にして3%のSiC 繊維を配合した複合材料の作製を試み、その作製が可能であることを確認した。図2に示すところに従う溶解は、光学式浮遊帯域溶融炉（凝固速度：10～100 mm/hの範囲）によって行った。MoSi₂ 基複合材料について、1200～1500における高温強度を測定したが、マトリックスの方位が〔001〕の場合、同方位の単結晶の強度をこえる高温強度が得られた。また、〔010〕方位の場合には、マトリックスの降伏強度の3倍をこえる高温強度が得られていた。