研 究

放電プラズマ焼結法による Mg-Si 系金属間化合物の作製

荻沼 秀樹^{☆1}, 近藤 勝義^{☆2}, 山口 貴嗣^{☆3}, 湯浅 栄二^{☆4}^{☆1} 武蔵工業大学大学院工学研究科, 〒158-8557 世田谷区玉堤 1-28-1.^{☆2} 東京大学先端科学技術研究センター, 〒153-8904 目黒区駒場 4-6-1.^{☆3} 岐阜県科学技術振興センター, 〒509-0108 各務原市須衛町 4-179-1.^{☆4} 武蔵工業大学工学部機械工学科, 〒158-8557 世田谷区玉堤 1-28-1.

Fabrication of Mg-Si System Intermetallic Compounds by Spark Plasma Sintering

Hideki Oginuma^{☆1}, Katsuyoshi Kondoh^{☆2}, Takashi Yamaguchi^{☆3} and Eiji Yuasa^{☆4}^{☆1} Graduate School of Engineering, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557.^{☆2} RCAST, University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904.^{☆3} Gifu Prefectural Science and Technology Promotion Center, 4-179-1 Sue-cho, Kakamigahara 509-0108.^{☆4} Faculty of Engineering, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557.

Received June 14, 2004

SYNOPSIS

The solid-state reaction to form Mg₂Si bulk materials by spark plasma sintering (SPS) process was discussed. Elemental powder mixture of Mg-33.33 mol% Si was refined and consolidated as green compacts by repeated plastic working (RPW). SPS was performed to synthesize and sinter Mg₂Si at 1123 K using the RPW compact. Peaks of Mg₂Si, where was neither of Mg nor of Si, were solely detected by X-ray diffraction analysis. Mg₂Si bulk began to shrink above 800 K during SPS process, and it was densified significantly. The relative density of SPSed Mg₂Si bulk material sintered at 1123 K reaches to almost 100% of the calculated density.

KEY WORDS

spark plasma sintering, magnesium silicide, Mg₂Si, repeated plastic working

1 緒 言

Mg₂X (X=Si, Ge, Sn, Pb) は熱電変換材料としての機能性材料^{1,2)}である。中でも Mg₂Si は 1.99 g/cm³ といった軽量でしかも、高融点・高硬度・高剛性といった性質を併せ持っている。また、Mg₂Si はステンレス鋼をしのぐ耐食性を有することも報告されている³⁾。Mg₂Si の合成法としてこれまでに、素粉末を出発材料として Mechanical Alloying (MA) 法による作製が検討されている⁴⁾。しかしながら、長時間処理による不純物の混入や、MA で合成された微細粉末の取扱い等の課題も多い。また、Mg₂Si は硬質粉末であるため、固化成形も非常に困難である。このような課題を鑑みて、これまでに本研究者は Mg-Si 混合粉末を用いて、反復式塑性加工 (RPW: Repeated Plastic Working) を行った Mg-Si 複合前駆体を作製し、Mg₂Si の低温固相合成について検討を行った。その結果、RPW 処理を行うことで、短時間で Mg 素地中に Si を微細分散させ、また粉末表面の酸化皮膜を効率よく破壊することで、Mg₂Si の合成温度を 600 K 付近にまで低下できることを明らかにした⁵⁾。他方、固化成形法の一つとして、放電プラズマ焼結法 (SPS:

Spark Plasma Sintering) がある⁶⁾。SPS によれば、通常焼結法とは異なり、圧粉体内部における組織の粗大化や粒成長が抑制できるため、アモルファス構造やナノ結晶組織をもつ粉末をそのままの状態で焼結することが可能である⁷⁾。

そこで本研究では、RPW プロセスによって微細構造を有する Mg-Si 複合前駆体を作製し、前記の SPS 法を用いて焼結体を作製する際の Mg₂Si の反応合成挙動を明らかにすることを目的とした。また、Mg₂Si 焼結体作製条件の最適化についても合わせて検討を行った。

2 実験方法

出発材料として、Mg 粉末 (平均粒子径 111.5 μm, 純度 99.9%) と Si 粉末 (同 21.2 μm, 99.9%) を用い、Mg-33.33 mol% Si の組成となるように両粉末を配合した。両粉末の混合には RPW による機械的混合を施した (以下 RPW と記す) と、RPW を用いない単純混合粉末 (以下 Mix と記す) とを準備した。Mg₂Si の合成温度を把握するために示差熱量分析 (DSC: Differential Scanning Calorimeter) を用いて熱的特性を調べた。各試料 10 g

を成形圧力 $P_c = 600 \text{ MPa}$ にて $\phi 35 \text{ mm}$ の成形体を作製し, SPS 供試材とした。そして, SPS によって DSC で見られた反応終了温度 (以下 T_f と記す), 並びに最高 1123 K まで昇温させることで, Mg_2Si 反応合成および焼結を行った。Fig.1 に SPS 装置の概略図を示す。成形体をグラファイト製焼結型に充填後, SPS チャンバー内に装着し, 真空雰囲気 (4 Pa 以下), 加圧力 $P_s = 40 \text{ MPa}$, 昇温速度 0.167 K/s 一定とし焼結を行った。焼結中の試料温度の測定は, 焼結型に熱電対を挿入して行った。得られた焼結体について Mg_2Si の生成を確認すべく X 線回折 (XRD: X-Ray Diffraction) による定性分析および光学顕微鏡による組織観察を, またアルキメデス法により焼結体の密度測定を行った。

3 実験結果と考察

3.1 SPS における Mg_2Si の反応合成

Fig.2 に DSC による熱分析結果を示す。Mix においては Mg 融点 (923 K) 直前の 850 K 付近において発熱反応が生じている。一方, RPW の発熱反応は 500 K 付近であり, 約 350 K 程度低温側へ移行している。これは, 固相反応を阻害する要因

Fig.1 Schematic illustration of spark plasma sintering system.

Fig.2 DSC thermograms of elemental powder mixture of Mg - $33.33 \text{ mol\% Si}$ and its RPWed green compact.

である原料粉末の表面酸化膜 (特に MgO) を RPW 過程で分断し, 活性な新生面を形成すると同時に, Si 粒子および Mg 素地が微細化され両粉末間での接触領域が増大したことで, 反応温度が低下したと考えられる⁹⁾。Fig.2 の DSC 分析で見られた発熱量はそれぞれ $Q_{\text{Mix}} = 99 \text{ kJ/mol}$, $Q_{\text{RPW}} = 77 \text{ kJ/mol}$ であり, Mg_2Si 合成に伴う発熱量は $89.2 \pm 11.4 \text{ kJ/mol}$ ⁹⁾ であることから, 発熱反応は全て Mg_2Si 合成によるものと考えられる。そこで発熱反応における Mg_2Si 合成を確認すべく, 各試料について焼結温度を T_f として SPS を行い, 焼結体の XRD を行った。その結果いずれの試料においても, 原料粉末である Mg および Si の回折線は確認できず, Mg_2Si の回折線のみであった。つまり発熱反応終了温度までの加熱過程において Mg_2Si の合成は完了していると考えられる。次に発熱反応前後での Mg_2Si 合成挙動を確認すべく, SPS における等温保持を RPW 試料で見られた発熱反応の開始直前温度 ($T_s = 423 \text{ K}$), ピーク温度 ($T_p = 503 \text{ K}$) および終了温度 ($T_f = 573 \text{ K}$) で行い, 得られた試料について XRD を行った。423 K から始まる発熱反応直前での回折パターンにおいては, 原料粉末である Mg および Si の回折線のみであり, Mg_2Si は確認されないが, T_p においては Mg_2Si の回折線が明確に検出される。しかしながら, この温度においては未だ出発材料である Mg および Si の回折線が確認され, Mg_2Si の合成完了には到っていない。他方, 発熱反応終了温度である T_f においては, Mg および Si は検出されず Mg_2Si の回折線のみとなる。以上のことから DSC で見られた発熱反応はすべて Mg_2Si の合成に寄与するものであり,

Fig.3 XRD patterns of RPWed compact sintered at various temperatures, T_s , T_p and T_f .

発熱反応終了温度においてその合成は完了し、 Mg_2Si 単相となる。

前述のように、固相領域において Mg_2Si の合成が生じていることから、出発材料の混合状態の不均一性が Mg_2Si の焼結性に影響を及ぼすことが考えられる。Fig.4 に Mix と RPW をそれぞれの Tf にて焼結した試料の外観を示す。Mix では、 Mg_2Si 合成後において試料に割れが発生している。その原因として、Mg-Si 両粉末の混合が不十分であるため Mg_2Si の反応合成が試料全体に均一に進行しておらず、また瞬間的に生じる燃焼合成反応により焼結型との温度差により、残留応力が局部的に過大になることで試料に割れが発生しているものと考えられる。一方、RPW においては割れが発生していない。これは RPW 処理による両粉末の微細化効果と攪拌・混合効果⁹⁾により、 Mg_2Si の反応合成が均一に進行したためであると考えられる。

3.2 Mg_2Si 焼結体の緻密化過程

原料粉末の混合を十分に行うことが、割れのない試料を作製する上で重要であることから、以下 RPW 試料を用いて検討

Fig.4 Appearance of Mg-Si specimens sintered at Tf by SPS, in employing powder mixture (a) and RPWed compact (b).

Fig.5 Changes in temperature and ΔL of Mg-Si specimen during SPS in using RPWed compact.

を行った。Fig.5 に Mg_2Si 合成完了時までの、通電時間に対する試料温度とダイス Z 軸 (圧縮軸) 変位量 (ΔL : Fig.1 参照) の関係を示す。ここで、 ΔL は試料の変位量におおよそ対応しており、試料が膨張すると数値が減少する。 ΔL は 460 K 付近より、焼結時間と共に急激に減少しており、試料は膨張現象を示している。そして、580 K 付近において試料の膨張は停止している。一般的に燃焼合成を利用した成形では、十数%の体積収縮を伴う¹⁰⁾。SPS 供試材を粉末とした場合の例を Fig.6 に示すが、 Mg_2Si 合成時、つまり燃焼合成中には試料が収縮挙動を示している。しかしながら、本実験では予備成形体を SPS 供試材としているため、 Mg_2Si 合成時に発生する熱膨張時の内部応力によって、試料が膨張傾向を示したものと考えられる。

以上の結果より、SPS を用いて低温での Mg_2Si 合成は可能であるが、反応合成が完了する温度 (Tf) 付近において焼結体は膨張のみの挙動を示し、緻密化は進行していない。そこで、SPS 過程における焼結温度をさらに高温側に設定した際の焼結体の緻密化過程について検討を行った。Fig.7 に 1073 K まで加熱した場合の SPS 過程における試料温度に対する ΔL の関係を示す。 Mg_2Si の反応合成が完了する Tf において試料の膨張量は最大値となる。そして、760 K 付近から試料の収縮が始まり、温度の上昇と共に収縮が進行している。これは、 Mg_2Si の合成完了後に焼結体の緻密化が進行することを示している。各焼結温度で SPS を行った試料について、見かけ密度 (ρ_a) を測定し、焼結温度との相関性を整理した結果を Fig.8 に、また光学顕微鏡による焼結体の組織写真を Fig.9 に示す。 Mg_2Si の反応合成終了直後 (Tf = 573 K) では、相対密度が約 80% 程度と低密度であり、組織観察からも試料全体にわたり空孔が多数存在している。その後、焼結温度の上昇と共に焼結体の相対密度は上昇し、973 K の焼結温度において相対密度は約 95% となる。これは Fig.7 に示したように、焼結体の 760 K 付近からの収縮挙動に一致する。また試料断面の組織

Fig.6 Dependence of ΔL of Mg-Si powder mixture during SPS.

Fig.7 Dependence of ΔL of RPWd Mg-Si specimen during heating to 1073 K by SPS on sintering temperature.

Fig.8 Dependence of relative density of sintered Mg-Si specimen on sintering temperature in SPS process.

写真において試料下部方向から空孔が減少していることが分かる。本実験で用いたSPS装置においてはフローティングダイ構造を用いることで、両押し式の圧縮機構を採用している。すなわち、試料に対して上下方向からの十分な加圧がなされている。よって、試料上部に観察された空孔は焼結過程で発生したガスなどの影響によるものと考えられる。そして、焼結温度を1073Kまで上昇させることでほぼ100%の相対密度を達成している。また、この時の内部組織においては、粒子間の空孔が消滅しており、上述の密度向上を裏付けるものとなっている。

4 結 言

放電プラズマ焼結法を用いて、RPWプロセスによるMg-Si複合前駆体から Mg_2Si 金属間化合物を合成する際の反応挙動

Fig.9 Cross-sectional microstructures of Mg-Si specimens sintered at 573 K (a), 973 K (b) and 1073 K (c).

について検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) Mg-Si間での固相合成を考慮した場合、その合成に伴う発熱反応が終了した温度以上において Mg_2Si 合成が完了する。
- (2) Mg-Si混合粉末についてRPW処理を行うことで、 Mg_2Si の合成完了温度(T_f)は混合粉末を用いた場合に比べて約350 K低下する。
- (3) 単純混合粉末と比較しRPW処理を施すことで、 Mg_2Si の反応合成が均一に進行し、 Mg_2Si 合成完了後の焼結体に及ぼす割れ抑制効果が高い。
- (4) Mg_2Si 合成完了時の焼結体の相対密度は約80%程度であり、以後温度の上昇と共に焼結体の緻密化が進行し、1073 Kにおいて約100%の相対密度に達する。

文 献

- 1) M.Brause, B.Braun, D.Ochs, W.Maus-Friedrichs and V.Kempter: "Surface electronic structure of pure and oxidized non-epitaxial Mg_2Si layers on Si (111)", Surface Science, 398 (1998)184-194.
- 2) G.A.Roberts, E.J.Cairns and J.A.Reimer: "Magnesium silicide

- as a negative electrode material for lithium-ion batteries", *Journal of Powder Sources*, 110(2002)424-429.
- 3) K.Kondoh, R.Tsuzuki, Wenbo Do and S.Kamado: "Recycle Processing for High-performance Magnesium Alloys Via Repeated Plastic Working and Solid-state Synthesis", *Materia Japan*, 43(2004)275-280.
 - 4) C.R.Clark, C.Wright, C.Suryanarayana, E.G.Baburaj and F.H.Froes: "Synthesis of Mg_2X ($X=Si, Ge, \text{ or } Sn$) intermetallics by mechanical alloying", *Materials Letters*, 33(1997)71-75.
 - 5) K.Kondoh, H.Oginuma, E.Yuasa, T.Aizawa and A.Kimura: "Solid-state synthesis of Mg_2Si from Mg-Si mixture powder", *Material Transactions*, 42(2001)1293-1300.
 - 6) M.Tokita: "SPS houden purazuma shouketuhouno...", *Huntai Kougaku Kaishi*, 30(1993)790-804.
 - 7) K.Kobayashi and K.Ozaki: "Development of Producing Hard-sintering Materials to Bulk Shape by Pulsed Current Sintering", *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, 51(2004)19-25.
 - 8) K.Kondoh, H.Oginuma, A.Kimura, S.Matsukawa and T.Aizawa: "in-situ synthesis of Mg_2Si intermetallics via powder metallurgy process", *Material Transactions*, 44(2003)981-985.
 - 9) Ed. By A.A.Nayeb-Hashemi and J.B.Clark: "Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys", 4(1988)280-288.
 - 10) A.Hibino, S.Matsuoka and M.Kiuchi: "Synthesis and sintering of Ni_3Al intermetallic compound by combustion synthesis process", *Journal of Materials Processing Technology*, 112(2001)127-135.