研 究

シリサイド系金属間化合物のメカニカルアロイングによる合成

小林 慶三, 三輪 謙治

通産省工業技術院名古屋工業技術研究所, 〒462 名古屋市北区平手町1-1.

Synthesis of Ti, Mo and W Silicide Intermetallic Compounds
by Mechanical Alloying

Keizo Kobayashi and Kenji Miwa

National Industrial Research Institute of Nagoya, AIST, MITI, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462.

Received June 22, 1994

Ti₅Si₃ powder was synthesized by mechanical alloying (MA) of Ti powder and Si powder using a vibrational ball milling under 35kPa Ar. When stainless steel was used as a vessel and balls for MA, the obtained MA powder was amorphous and included a considerable amount of Fe because of adhesive wear of MA balls.

ZrO₂ ball forms coating layer on the surface of a ball in MA process, so that the contamination from MA ball to MA powder can be reduced. The Ti₅Si₃ powder milled for 720ksec with ZrO₂ balls was not amorphous and contained Ti and Si crystal phase. WSi₂ powder and MoSi₂ powder were not synthesized by MA of W powder and Si powder or Mo powder and Si powder for 720ksec with ZrO₂ balls.

1 緒 言

シリサイド系金属間化合物は、一般に融点が高いことから高温構造用材料としての応用が期待される。しかし、高融点で活性な金属元素を多く含むため、溶解による合成では耐火物(るつぼなど)や溶解雰囲気との反応が考えられ、健全な合金を得ることは難しい。

一方、金属素粉末を出発原料として固相状態での粉碎・圧延を繰り返し合金化を行うメカニカルアロイング(以下MAと記す)では、溶解法で問題となるこれらの汚染が少ない健全な合金粉末の得られる可能性が

ある¹⁾。

本研究では、Ti-Si合金を中心としたシリサイド系金属間化合物をそれぞれの素粉末を出発原料としてMA処理することにより合成し、生成相の同定を行った。さらに、シリサイド系金属間化合物のような高硬度材料をMAする際のMAボールからの汚染について検討を行った。

2 試料および実験方法

出発原料として Ti 粉末(純度99%)および Si 粉末(純度99.99%)をTi₅Si₃組成になるように秤量

Table1 Chemical compositions and specific gravities of ceramic balls.

ball	Composition(mass%)	Specific gravity
Mullite	60%Al ₂ O ₃ -37%SiO ₂	2.7
Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (HD)	93%Al ₂ O ₃ - 5%SiO ₂	3.6
Al ₂ O ₃	99.5%Al ₂ O ₃	3.7
ZrO ₂	93%ZrO ₂ -5.5%CaO	5.3

Fig.1 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed Ti-Si powders milled for various time.

し、乳鉢で予備混合をしたのちMA処理に供した。MA処理は振動型ボールミル(日新技研製スーパーミル)を用い、最長720ksec間の処理を行った。容器およびボールにはステンレス鋼(SUS304)製のものをを用いた。MAに供した粉末重量は、ボール重量に対して0.06になるようにした。MA中の雰囲気は35kPaの減圧Ar雰囲気である。

シリサイド系金属間化合物は硬度が高いため、耐磨耗性に優れるセラミックボールを用い、MA中のボールからのコンタミネーションについて検討した。セラミックボールとしては、ステンレス鋼ボールとほぼ同じ径(10φ)のムライト、アルミナ-シリカ(以下HDと記す)、アルミナ、ジルコニアを用い、ステンレス鋼ボールと同数を容器にいれた。それぞれのボールの組成および

Fig.2 Microstructure of Ti-Si powder milled for 720ksec with SUS balls.

Fig.3 TEM microstructure(a) and electron diffraction pattern(b) of Ti-Si powder milled for 720ksec with SUS balls.

Table2 Chemical composition of Ti-Si powder milled for 720ksec with SUS balls.

	(mass%)			
	Si	Ti	Fe	Zr
Ti-Si MA powder	26.1	71.8	2.1	<0.01

比重はTable1の通りである。MAにより得られた粉末のSEM観察、X線回折、化学分析などを行った。

コンタミネーションの少ない条件で、Mo粉末(純度99.5%)あるいはW粉末(純度99.9%)にSi粉末をMoSi₂組成、WSi₂組成になるよう配合し、720ksec間のMA処理を行い、得られた粉末のX線回折やSEM観察を行った。

3 実験結果および考察

3.1 ステンレス鋼ボールによるTi₅Si₃のMA合成

TiおよびSiを出発原料としてMA処理した際のMA時間の進行に伴う相変化をFig. 1に示す。予備混合した段階ではTiおよびSiのピークが観察されるが、100ksec間のMA処理によりブロードなX線回折パターンとなる。さらにMA時間を長くすると、ブロードな回折パターンの中にわずかながら起伏が認められるようになる。

720ksecのMA処理により得られた粉末は、Fig. 2に示すように1μm程度の粉末となっているが、凝集体も多く観察される。この粉末をTEMで観察してみると、Fig. 3-(a)のような粉末周辺部では電子回折パターンがFig. 3-(b)のようにハローなパターンとなっている。しかし、粉末内部では結晶相らしきスポットも観察される。X線回折結果とあわせて考察すると、Ti₅Si₃組成のTiおよびSiの素粉末をMA処理した場合、はじめにアモルファス状の粉末が得られるが、さらにMAすることにより粉末内部で合金化が進行するものと考えられる。このMA粉末を真空中で1773Kで1.2ksec間保持すると、構成相はTi₅Si₃の結晶相へと変化する。ただ、粉末自体が活性であるため、熱処理後の試料は窒化物や酸化物を含んでいるようである²⁾。

得られたMA粉末を化学分析してみると、Table 2に示すようにFeのコンタミネーションが多いことがわかる。MA処理後に容器内面よりボール表面の方が凸凹になっていることから、Feの混入源としてはボールの磨耗が考えられる³⁾。

3.2 セラミクスボールによるTi₅Si₃のMA合成

ステンレス鋼ボールを用いてTi₅Si₃組成のTiおよびSiの素粉末をMA合成した場合、TiとSiとのMA反応でなくFeのコンタミネーションによりアモルファス化が助長された可能性がある。そこで、Feのコンタミネーションを抑えたMA処理を行うため、耐摩耗性に優れたセラミクスボール(アルミナ、HD、ムライト、シリニア)を用いたMA処理を行った。実験条件はステンレス鋼製ボールを用いた場合と同様である。720ksecのMA処理後のそれぞれの粉末のX線回折パターンをFig. 4に示す。ステンレス鋼ボールの場合と異なり、いずれのMA粉末とも720ksec間のMA処理後でも、TiやSiの結晶相のピークが観察される。X線回折パターンからみたMA反応は、シリニアボールが最も進行しており、アルミナボール、HDボール、ムライトボールの順になっている。これは用いたボールの比重の順序になっており、重いボールを用いた方が大きいMAエネルギーを投入できるためはやくMA反応が進行したものと考えられる。それぞれのMA粉末はス

Fig.4 X-ray diffraction patterns of Ti-Si powders milled for 720ksec with various balls. (a)ZrO₂ balls,(b)HD balls,(c)Al₂O₃ balls and (d)Mullite balls

Fig.5 Weight gain of mechanical alloying ball milled for 720ksec with Ti-Si powder.

Table3 Chemical composition of Ti-Si powder milled for 720ksec with ZrO₂ balls.

	(mass%)			
	Si	Ti	Fe	Zr
Ti-Si MA powder	26.1	73.7	0.06	0.16

Fig.6 Microstructure of coating layer on the surface of ZrO₂ ball milled for 720ksec with Ti-Si powder.

ステンレス鋼ボールでMAしたものよりやや凝集が多い。MA処理前後における各MAボールの重量変化をFig. 5に示す。ボールの耐磨耗性に関係すると考えられる硬度は、いずれの材質ともステンレス鋼より高く、なかでもアルミナが最も硬い。しかし、アルミナやマイトボールを用いた場合にはステンレス鋼ボールを用いた場合より重量変化が大きい。MA処理後のボール表面に金属粉末が不均一に焼き付いていることから、アルミナ、HDやマイトボールでは、ステンレス鋼ボールと同じくボール表面にMA粉末が焼き付き、それがある程度成長すると付着物がボール材とともに剥離する現象が生じているものと考えられる。HDボールではボール重量が増えているが、おそらく粉末の不均一な付着が多いものと推察される。

ジルコニアボールを用いた場合には、ボール表面が金属光沢を有するほど均一な焼き付きが生じ、ボールの重量変化は非常に小さい。ジルコニアボールを用いて720ksec間MA処理したTi₅Si₃組成の粉末の化学分析を行うと、Table3のように、容器からのFeやボールからのZrのコンタミネーションは非常に少ない。MA処理後のジルコニアボールを切断して断面観察を行ってみると、Fig. 6に示すようにMAボール表面には10～15 μmの均一なコーティング層が形成されている。これまでの報告³⁾でもボールからのコンタミネーションはMAのごく初期において急激に増加し、その後わずかに増加することが知られており、この

Fig.7 X-ray diffraction pattern of mechanically alloyed W-Si powder milled for 720ksec with ZrO₂ balls.

コーティング層はMAのごく初期に形成された可能性が高い。また、ジルコニアボールとコーティング層との結合力が大きいいため、他のセラミックボールのようにMA途中で剥離しなかったものと考えられる。乾燥ジルコニアボールと金属粉末を用いてMA処理した場合に、ステンレス鋼ボール表面にコーティング層が形成されること⁴⁾から、本コーティング層もジルコニアの有している酸素の易移動性によるものと考えられる。また、Tiのように活性な金属元素を含まない合金系をジルコニアボールを用いてMA処理してもボール表面にコーティング層が得られることから、MA粉末の反応性にはあまり依存しないものと考えられる。なお、MA処理中にジルコニアがジルコニウムまで還元されてこの層全体を形成していることは考えられず、ボールとコーティング層との界面で酸素を介した結合が生じているものと推察される。

ジルコニアボールを用いてMA処理した粉末では720ksec間の処理でもステンレス鋼ボールを用いた場合のようなアモルファス状の粉末を得ることはできない。ステンレス鋼ボールに比べジルコニアボールの方が比重が小さいことから、MA時の投入エネルギーはステンレス鋼ボールより小さい。しかし、ス

ステンレス鋼ボールでは360ksec程度のMA処理においてすでにアモルファス状の粉末が得られることやシリコンより比重の小さいセリウムボールのMA結果などとあわせて考えると、シリコンボールを用いた720ksec間のMA処理でかなりプロットなX線回折パターンになってもよいと考えられる。ステンレス鋼ボールを用いた Ti_5Si_3 のMA合成でアモルファス状粉末が得られたのは、容器やボールからのFeのコンタミネーションが大きく寄与しているものと考えられる。

3.3 その他のシリサイド系金属間化合物の合成

最もMA処理中のコンタミネーションの少なかったシリコンボールを用いて WSi_2 組成のWとSiの素粉末あるいは $MoSi_2$ 組成のMoとSiの素粉末を出発原料としてMA合成を行った。720ksec間MA処理した WSi_2 組成の粉末のX線回折パターンをFig. 7に示す。MA処理による WSi_2 相の合成やアモルファス状の粉末の合成はできていない。ただ、WやSiのピークの幅はかなり広がっており、MA反応が進行していることが考えられる。今後さらに長時間のMA処理を施すことによりMA反応が進行するものと推察される。

$MoSi_2$ 組成の素粉末を720ksec間のMA処理した場合には、 WSi_2 の場合よりMA反応が進行し、Siのピークはほぼ消失し、やや幅の広がったMoのピークのみ観察される。

4 まとめ

Ti, Siの素粉末を出発原料として Ti_5Si_3 組成の金属間化合物をMA処理により合成した。合成さ

れた粉末のX線回折、SEM観察、化学分析を行い、生成相の同定やMA中のコンタミネーションについて検討した。また、MA処理中のコンタミネーションの少ないボールの提案を行い、WとSiあるいはMoとSiを出発原料とする WSi_2 や $MoSi_2$ 組成のシリサイド系金属間化合物の合成を行った。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) TiおよびSiの素粉末を出発原料とし Ti_5Si_3 組成の金属間化合物をステンレス鋼ボールを用いて合成すると、得られる粉末はアモルファス状である。しかし、このアモルファス化にはボールからのFeのコンタミネーションが寄与している。
- (2) シリコンボールを用いるとMA中のコンタミネーションは少なくなる。これは、MA粉末による均一なコーティング層がシリコンボール表面に形成されることに起因している。
- (3) 素粉末を出発原料として、コンタミネーションの少ないシリコンボールを用いて WSi_2 や $MoSi_2$ などのシリサイド系金属間化合物のMA合成を試みたが、720ksec間のMA処理では十分に反応が進行しない。

文 献

- 1) 山崎徹, 荻野喜清, 森下和彦, 福岡清人, 阿藤敏行, 庄野安彦: 粉体および粉末冶金, 40(1993), 943.
- 2) 小林慶三, 高柳猛, 三輪謙治: 粉体および粉末冶金, 39(1992), 539
- 3) 小林慶三, 高柳猛, 三輪謙治: 粉体および粉末冶金, 40(1993), 62
- 4) 小林慶三, 三輪謙治, 高柳猛, 大中逸雄: 粉体および粉末冶金, 40(1993), 955