HIP 圧下における反応および焼結を利用した β -FeSi₂ 焼結体の作製

細越 隆司, 伊藤 滋, 明石 和夫

東京理科大学理工学部工業化学科, 〒278 野田市山崎2641.

Preparation of β -FeSi₂ Using Reaction and Sintering under Hipping Pressure

Takashi Hosokoshi, Shigeru Ito and Kazuo Akashi

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo,
2641 Yamazaki, Noda 278.

Received February 21, 1996

SYNOPSIS

In order to obtain sintered FeSi₂, the mixed powder of Fe and Si has been hipped at below the decomposition temperature of 986°C. In this process, the reaction and the densification have been proceeded simultaneously. Before the hipping of powders, the reaction of Fe plate and Si plate was examined to understand the reaction of Fe and Si under hipping condition. It was found that high temperature and low pressure accelerated the reaction. Based on the results, hipping conditions of the powder were decided. Single phase of FeSi₂ was obtained under the hipping condition of 850 - 900°C, 50MPa and 30min - 4hours. However, the relative densities of the hipped specimens were 82 - 90%. To obtain higher density, the mixed powder was hipped under 50 MPa to be caused the reaction completely, and then was densified under high pressure of 200MPa. Applying this 2 stage hipping, the relative density increased up to 98%. It is concluded that HIP technique is useful for the materials which transform at high temperature.

KEY WORDS

 β -FeSi₂, HIP, reaction, densification

1 緒 言

β -FeSi₂は高い熱電能と高い導電率を持ち,加えて耐酸化性にも優れている.このことから, β -FeSi₂焼結体は実用的な熱電材料として注目されている^{1,2)}.しかしながら, β -FeSi₂は986°C以上では高温安定相である α -Fe₂Siと ϵ -FeSiの共晶合金相に相転移してしまう^{3,4)}.しかも, β -FeSi₂の通常の焼結では1200°C程度の高温を必要とする.このため,一般的なFeSi₂焼結体の作製法は以下のように複雑である.すなわち,FeとSiの粉末をFeSi組成に混合し,真空溶解により一旦共晶合金粉を作製する.これを1150°Cで緻密に焼結させた後,790°Cで長時間熱処理して, β -FeSi₂相に転移させている⁵⁾.これに対して,我々は986°C以下でHIP処理することにより共晶合金粉の緻密化と β 化を同時に行った⁶⁾.これにより,従来よりも簡単なプロセスで β -

FeSi₂焼結体の作製ができることが示された.本研究では,さらにプロセスを単純化するため,共晶合金粉を作成せずに β -FeSi₂焼結体の作製を試みた.すなわち,FeとSiの粉末の混合粉碎を行った後,直ちに β -FeSi₂の安定領域である986°C以下でHIP処理を行って,FeとSiの反応と焼結を同時に起こさせ, β -FeSi₂焼結体の作製を試みた.

2 実験方法

まず,Fe粉末(和光純薬製,純度95%)とSi粉末(和光純薬製,純度98%)をモル比Fe:Si=3:7で全量21.6gとなるように秤量した.次に,アルゴン雰囲気グローブボックス中で,ステンレス製ボット(内径108mm,内深115mm)に,これらの粉末,ステンレス製ボール(球径9.5mm,600個),ミル助剤(メタノール0.02g)を充填した.その後,ボ

ールミル(回転数108rpm)により25~300hrの所定時間、混合粉碎を行った。得られた混合粉碎粉のうちの1.5gをパイレックスガラスカプセルに充填し、300℃で30分間の熱脱気の後封管した。これを温度800~950℃、圧力0~200MPa、時間30min~4hrの条件でHIP処理した。得られた焼結体について、X線回折法により相の同定を行い、さらにその室温における密度をアルキメデス法により求めた。また、焼結体の微細構造をSEMにより観察した。

3 結果および考察

3.1 Fe板とSi板のHIP処理(モデル実験)

粉末のHIP処理を行う前に、モデル実験としてFe板とSi板を用いて、温度800~900℃、圧力50~200MPa、保持時間2hrの各条件でHIP処理を行った。この実験により、HIP圧下におけるFeとSiの反応性が推測できると考えらる。Photo.1にはHIP処理後のFe板とSi板の界面のSEM写真を示す。HIP処理後のFeとSiの界面には反応により化合物層が生成した。化合物層の厚さは800℃、200MPaでは0.5 μ m、800℃、50MPaでは9 μ mとなり、圧力が低いほうがFeとSiの反応は進行した。同じ圧力では、温度が900℃に上がると、さらに反応は進行し、化合物層の厚さは25 μ mとなった。

これらの結果をもとにして、様々なHIP条件における化合物層の厚さを計算により予測した。すなわち、これらの結果が拡散放物線則(1)式に従っていると仮定し、さらにアレニウスの関係(2)式、活性化体積の関係(3)式を用いた。

$$d = (kt)^{1/2} \quad (1)$$

$$k = A \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

$$\ln k = -(\Delta V/RT) \times P \quad (3)$$

まず、(1)式に上で得られた化合物層の厚さ d および保持時間 t を代入し、各温度に対して速度定数 k を求めた。ついで、(2)式に従って $\ln k$ を絶対温度 T の逆数に対してプロットし、この直線の勾配から反応層成長の見かけの活性化エネルギー Q を求めた。逆に、この活性化エネルギーを用いて(2)式から k を求め、(1)式より一定圧力下の様々な温度における d の値をを計算した。な

お、(2)式で R は気体定数、 A は頻度因子である。また、一般に速度定数 k と圧力 P との間には(3)式の関係が成り立つ。 ΔV は活性化体積と呼ばれ、活性化状態への体積変化に相当する。実際に上で得られた結果を用いて活性化体積を求め、(3)式と(1)式より圧力における化合物層の厚さを計算した。これらの計算より、反応層成長の見かけの活性化エネルギーは圧力により幾分異なるが、210kJ/mol程度であった。また、800℃における活性化体積は340ml/molであった。

Fig.1には以上のようにして計算した温度、圧力に対する化合物層の厚さ、および時間に対する化合物層の

(a) Effect of pressure

(b) Effect of time

Fig.1 Thickness of reaction layer
Calculated lines based on the result of the reaction
of Fe plate and Si plate.

Photo.1 SEM photographs of Fe/Si interface obtained by HIP(holding time:2hr)

厚さを示す。HIP温度が高く、HIP圧力が低いほど、また保持時間が長いほどFeとSiは反応すると考えられる。ここで注目したいのは、圧力がFeとSiの反応に大きく関係している点であり、圧力が低い方が反応が進む点である。すなわち、200MPaではほとんどFeとSiは反応しないと考えられる。これは、活性化体積が正の値をとっており、340ml/molと非常に大きくなっていることから、圧力が拡散を阻害していると解釈される。

3.2 混合粉碎条件の最適化

Fig. 1(a)より、最も反応している900℃、50MPaの場合の化合物層の厚さは25μmである。このことを考えると、FeとSiのそれぞれの粒子が50μm以下に粉碎されていればFeとSiの反応は完結すると考えられる。Photo. 2には、各粉碎時間における混合粉末のSEM写真を示す。粉碎時間が長くなるにつれて、粒径は小さくなっており、300時間では平均粒径が約10μm前後の粒子となっていた。粉碎時間50時間以降では、全ての粉末が粉碎の目安である50μm以下に粉碎されている。さらに、50時間粉碎後の試料の組成をICPにより分析したところ、Fe/Si=0.5となり、FeSi₂組成になっていることを確認した。そこで、最適粉碎時間を50時間とした。

3.3 Fe, Si混合粉末のHIP処理

Fig. 2に900℃、50MPa、2時間の条件で、HIP処理した試料のX線回折パターンを示す。粉碎時間が50時間の試料でのみFeSi₂単相となっており、それ以外の粉碎時間の試料はFeSi相など他の相が生成した。すなわち、HIP圧下においてFe粉とSi粉を反応させてFeSi₂単相を得ることができた。他の粉碎時間の試料でも、HIP条件によってはFeSi₂単相になる場合もあったが、粉碎時間も比較的短いことから、この50時間粉碎を行った試料を用い、以下にHIP条件の検討を行った。

Photo. 2 SEM photographs of milled powders
(mixing ratio of Fe:Si=3:7)

Fig. 2 Effect of milling time on phase obtained by HIP (temperature :900 °C, pressure: 50MPa, time: 2hr)

3.4 HIP処理後の生成相におよぼす温度および時間の効果

Fig. 3にHIP処理後の生成相におよぼす温度の効果を示す。なお、このときのHIP圧力は50MPa、保持時間は2時間とした。HIP温度が高いほどFeSiのピークは小さくなり、900℃でFeSi₂単相となった。また、分解温度に近い950℃では、FeSi相がかなり検出された。900℃、2時間の条件では反応は終了していると考えられるので、HIP圧下では950℃ですでに分解が起こるものと考えられる。また、一般にFeとSiの反応については、FeSiを経てFeSi₂へと変換することが報告されている^{3,7)}。これより、800℃、850℃ではFeSi₂への反応の途中であると考えられる。すなわち、保持(反応)時間を長くすれば、800℃、850℃でもFeSi₂単相の焼結体が得られると考えられる。そこで、FeSi₂単相となった900℃、2hr(25μm)の時と同等の反応が起こるために必要な保持時間を、前述のFig. 1(b)の予測結果から求めた。これより、850℃では約4時間(Fig. 1(b))、800℃では約15時間の時間が必要であると計算された。Table 1に各保持時間によるHIP処理後の生成相を示す。900℃では、30分ですでにFeSi₂単相となっていた。また、850℃では保持時間が長くなるにつれてFeSi₂への反応が進行し、保持時間4時間のときFeSi₂単相となった。なお、800℃では、さらに時間を長くすればFeSi₂単相となると考えられるが、4時間以上というHIP処理としては長時間を要するため、

これ以上の時間で HIP 処理は行わなかった。

以上より温度850~900℃, 時間30分~4時間のHIP条件下でFeSi₂単相の焼結体を得られた。

3.5 HIP 処理後の生成相におよぼす圧力の効果

Fig.4にHIP処理後の生成相におよぼす圧力の効果を示す。なお、このときの、HIP温度は900℃, 保持時間は2時間とした。圧力100MPa, 200MPaと圧力が高いときは、反応の途中で生成するといわれているFeSiのピークがみられ、十分に反応していなかった。これは、モデル実験の結果と同様、圧力が高いためにFeとSiの拡散による反応が進行しないためであると考えられる。また、全く圧力がかかっていない真空焼結の場合もFeSi₂への反応は進行しなかった。したがって、50MPaでHIP

処理するのが適当であると考えられた。

以上より、FeSi₂単相の焼結体を得るには温度850~900℃, 圧力50MPa, 時間30分~4時間の条件でHIP処理するのが良いと考えられる。また、その中でも、900℃, 50MPa, 30分が最適であると考えられる。

3.6 HIP 処理後の焼結体の密度

Fig.5には、HIP処理後の試料の相対密度をHIP温度に

Fig.3 X-ray diffraction patterns of hipped Fe, Si powders at different temperatures
Sample : powders milled for 50 hr
HIP condition : pressure 50MPa, time 2hr

Table 1 Effect of holding time on phase obtained by HIP
Sample : powders milled for 50 hours
HIP pressure : 50MPa

temperature	holding time		
	30min	2hr	4hr
800 °C	—	FeSi ₂ +FeSi	—
850 °C	FeSi ₂ +FeSi	FeSi ₂ (△)	FeSi ₂
900 °C	FeSi ₂	FeSi ₂	FeSi ₂

FeSi₂(△) : containing trace of FeSi

Fig.4 X-ray diffraction patterns of hipped Fe, Si powders at different pressures
Sample : powders milled for 50 hr
HIP condition : temperature 900℃, time 2hr

Fig.5 Relative density of hipped specimen
Sample : Fe, Si powders milled for 50hr
HIP condition : time 2hr