研 究

Mg₂Si の固相合成に及ぼす粉体特性および圧粉条件の影響近藤 勝義^{☆1}, 荻沼 秀樹^{☆2}, 湯浅 栄二^{☆2}, 相澤 龍彦^{☆1}, 木村 淳^{☆3}^{☆1} 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.^{☆2} 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.^{☆3} 住友電気工業(株)特性評価センター, 〒554-0024 大阪市此花区島屋 1-1-3.Influences of Powder Characteristic and Compacting Condition on Solid-State Synthesis of Mg₂SiKatsuyoshi Kondoh^{☆1}, Hideki Oginuma^{☆2}, Eiji Yuasa^{☆2}, Tatsuhiko Aizawa^{☆1} and Atsushi Kimura^{☆3}^{☆1} RCAST, University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904.^{☆2} Faculty of Engineering, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557.^{☆3} Analytical Characterization Center, Sumitomo Electric Industries Ltd., 1-1-3 Shimaya, Konohana-ku, Osaka 554-0024.

Received May 14, 2001

SYNOPSIS

The influence of the raw powder characteristics and compacting condition on the solid-state synthesis of Mg₂Si from elemental Mg-Si mixture powder has been examined by thermal analysis using DSC thermogram. The Mg₂Si synthesis progresses at the lower temperature range when employing the fine Mg powder, because of the increase in the contacting area between the Mg and Si particles. In employing fine Si powder, the endothermic heat due to the appearance of liquid phase of Mg at 920 K decreases remarkably. MgO film, covering the Mg powder surface, prevents the Mg₂Si synthesis due to its thermal stability, however SiO₂ surface film is not so effective because of the deoxidization by Mg during heating. Concerning the effect of the compaction pressure, when the hard Si particles are embedded in the Mg powder after compacting the mixture powder, the mechanical breakage of the thermally stable MgO surface film occurs. Therefore, the enlargement of the contacting clean area between Mg and Si particles causes the progress of the Mg₂Si synthesis at the lower temperature.

KEY WORDS

solid-state synthesis, Mg₂Si, differential scanning calorimeter, surface oxide film, contacting area, compacting pressure

1 緒 言

マグネシウムシリサイド(Mg₂Si)は700K付近までの中間温度域で稼動するn型半導体用熱電変換材料といった機能性材料としての特徴を有する一方、これとは別に高硬度・耐熱性・低熱膨張率を活かした構造用材料といった異なる分野への適用が考えられる。特に熱電変換材料においては、Mg₂Siの他にFeSi₂, MnSi_{1.7}, Si_{0.7}Ge_{0.3}などに関する研究^{1,2)}が行なわれているが、移動体への搭載を考えた際には軽量化は重要な課題の一つであり、Mg₂Siの比重は上記の化合物に比べて約50~60%であることから近年、注目され始めている^{3,4)}。なお、Mg₂SiはCaF₂型金属間化合物であり、Siが属するIVB族の他元素(Ge, Sn, Pb)も同様にMg₂X型の金属間化合物を形成するが、これまでにこれら化合物の特性や合成プロセスに関する研究成果について詳しく報告されておらず、特に導体・半導体の特性発現を含めて熱電変換材料としての性能評価の観点からも興

味深い材料でもある。ところで、Mg₂Siのバルク化に関しては、従来から主としてメカニカルアロイング(MA)法を利用してMgとSiの混合素粉末から固相状態でMg₂Si粉体を合成^{5,6)}し、放電プラズマ焼結法(SPS)などを使って焼結・固化するプロセスが検討されている⁷⁾。このような方法では、長時間のMA過程での媒体からのFeやCrあるいはZrO₂等の不純物の混入やSPSによる3次元複雑形状固化に対する制約、さらにはMA後の微細粉末の取り扱いなどの課題があることから、Mg₂Siの実用化に際しては克服すべき課題が未だ多く残っているのが現状である。

そこで、本研究ではMA法も含めた一般的な粉末冶金プロセスにおけるMg₂Siの合成挙動に及ぼす原料粉末および圧粉・焼結条件の影響を解析することで、微細構造を有するMg₂Si合成のための低温固相プロセスを確立すると共に、本合成プロセスにより構造用材料としてのマグネシウム基複合材料の

創製および評価を行なうことを目的とする。まず、本報では Mg-Si 混合素粉末を用いて反応合成法により Mg₂Si を創製する際の生成機構に及ぼす原料粉末および圧粉成形条件の影響を明らかにする。

2 実験方法

Mg 粉末および Si 粉末を出発原料とした場合における Mg₂Si の固相反応合成を考えると、両粉末における新生面、つまり粒子表面の酸化皮膜が除去された領域での接触状態が反応挙動を支配することは容易に推察できる。ゆえに、粒子径、比表面積あるいは酸素含有量などの粉体特性や圧粉時の加圧力

などの影響を明らかにする必要がある。本実験では、Table 1 に示すような異なる平均粒子径をもつ Mg 粉末(いずれも純度 99.9%) および Si 粉末(同 99.99%) を準備した。Fig.1 に走査型電子顕微鏡 (SEM) による Mg 粉末および Si 粉末の概観写真を示す。粒度分布に関しては、Mg 粉末 [III] を除いて全てレーザー回折散乱法により、また Mg [III] は篩い分けによってそれぞれ測定した。試料粉末中の酸素含有量の測定には高周波燃焼による赤外線吸収法を用いた。これらの粉末を Mg-33.33mol%Si の組成に配合し、乳鉢を用いて混合した後、各混合粉末 0.5g を直径 8mm の超硬製金型に充填し、常温にて面圧 100, 300, 600MPa の 3 条件下で圧粉成形した。得られた圧粉体の密度は

Table 1 Characteristics of raw powder employed in this study.

	Mg powder			Si powder		
	[I]	[II]	[III]	[S]	[M]	[L]
Mean particle size, D_0 (μm)	57.8	105.1	1425	19.1	34.1	105.2
Oxygen content (mass%)	0.21	0.15	0.01	0.67	0.19	0.09

Fig.1 SEM observation on the raw powder, (a) Mg [I], (b) Mg [II], (c) Mg [III], (d) Si [S], (e) Si [M] and (f) Si [L] powders.

アルキメデス法によって測定した。各圧粉体試料は小片に粉碎した後、アルゴンガス雰囲気中で示差熱量分析(DSC)を行なった。測定時の昇温速度は0.33 K/s一定とし、試料重量は5.0mgとした。なお、圧粉する前の混合粉末についても同様の方法でDSC分析を行なった。さらにDSC分析結果に基づき、混合粉末を623 K~1003 Kの温度範囲において真空中で3.6ksの熱処理を施した後、 Mg_2Si の生成を確認すべくX線回折(XRD)による組織構造変化についても調査した。

3 実験結果

各混合粉末におけるDSC分析結果をFig.2に、また各DSC曲線における発熱反応開始温度(T_s)および最高発熱時のピーク温度(T_p)を整理した結果をFig.3に示す。 Mg 粉末の平均粒子径の減少(III $\rightarrow$ I)に伴い、750 K~890 K付近での発熱反応は低温側に移行しており、この傾向はSi粉末の粒子径に依存しないことがわかる。特に粗粒の Mg [III]粉末では、いずれの

DSC曲線においても発熱反応に続いて920 K付近で吸熱挙動が見られ、再度発熱反応が確認されるが、このような吸熱反応は Mg の液相出現によるものである。また920 K以上では吸熱反応と発熱反応が同時に進行していることから、 Mg の液相が生成すると同時に周囲に存在するSi粉末と反応して Mg_2Si を生成すると考えられる。一方、Si粉末の粒子径の違いによる影響に関して、Fig.3に見るように発熱反応開始温度および発熱ピーク温度の変化は小さく、 Mg 粉末粒径に比べると Mg -Si間での合成反応の時間的な変化に及ぼす影響は小さいといえる。一方で920 Kにおける吸熱反応の変化に着目すると、Si粉末粒径の減少と共に吸熱量は低下していることから Mg の液相出現挙動への影響は Mg 粉末粒径に比べて明らかに大きいといえる。

Mg 粉末 [I] を用いた場合のDSC分析後の試料粉末におけるX線回折結果をFig.4に示す。いずれの混合粉末においても Mg_2Si の回折線のみが検出されており、出発原料で見られる

Fig.2 DSC analysis result in employing Mg-Si mixture powder, (a) Mg [I], (b) Mg [II], (c) Mg [III] powder.

Fig.3 Influence of Mg and Si raw powders on (a) starting temperature of exothermic and (b) temperature with maximum exothermic heat.

Fig.4 XRD patterns of Mg-Si mixture before and after heating to 1090 K in DSC analysis.

Mg および Si の回折ピークは検出されないことから 1003 K までの加熱過程において Mg₂Si の合成は完了している。そこで、それぞれの DSC 曲線において観察された発熱反応前後での Mg₂Si の合成挙動を確認すべく、ここでは Mg 粉末 [I] と Si 粉末 [S] との混合粉末を Ar ガス雰囲気中で 623 K および 1003 K にて 3.6 ks の熱処理を施し、X 線回折を行なった。その結果、Fig.5 に示すように 800 K 付近から始まる発熱ピーク前での回折パターンにおいては Mg₂Si のピークは検出されず、発熱過程において初めて Mg₂Si の回折線が検出されており、このことから 750 K ~ 890 K での発熱反応は Mg₂Si の合成によるものといえる。

次に、圧粉成形体における Mg₂Si 合成挙動に及ぼす成形条件の影響に関して、ここでは Mg [II] 粉末を用いた場合の結果を示す。まず、圧粉体密度の成形圧力依存性を Fig.6 に示す。600 MPa を付与することで圧粉成形体の相対密度は約 87 ~ 92 % にまで増加する。また Si 粉末が微細になるに連れて相対密度は低下するが、これは Mg-Si 混合粉末の圧密化過程において

Fig.5 XRD patterns of Mg-Si mixture after heat treatment at various temperatures.

Fig.6 Cold compaction behavior of each Mg-Si mixture powder.

Si 粉末の微細化に伴う比表面積の増加によって Mg 粉末表面ならびに金型壁面と Si 粉末粒子間での摩擦が増大し、その結

果, 粒子再配列による圧密化が抑制されたと考えられる。次に, 各圧粉体試料のDSC分析結果をFig.7に示す。ここでは最も微粒なMg [I]を用い, Fig.7(a)~(c)はそれぞれSi [S]~Si [L]に対応している。いずれのSi粉末においても発熱挙動に関しては成形圧力の増加に伴って発熱ピークは低温側に移行してブロードなDSC曲線を呈する傾向にあり, 発熱開始温度に着

目すると混合粉末に比べて100K程度低下している。また920K付近でのMgの液相出現による吸熱量は成形圧力の増加と共に顕著に減少している。Fig.8にMgの液相が出現する前の発熱反応における発熱量(H_e)と圧粉体の相対密度の関係を示す。いずれのSi粉末においても圧粉体の相対密度が増加するに連れて発熱量は増大しており, 特に粗粒粉末のSi [L]では顕著な増加傾向を有するが, これはFig.7(c)に示した920K付近での吸熱量の減少によるものと考えられる。なお, Mg [I]粉末およびMg [III]粉末のいずれのDSC分析結果においても同様の傾向が確認されている。

4 考 察

4.1 Mg₂Siの固相合成に及ぼす原料粉末の影響

Mg-Si混合素粉末を用いた固相反応によるMg₂Si合成を考えると, 前述したように両粉末間において活性な新生面同士の接触領域を増加させることが望ましい。そこで先ず, それぞれの原料粉末における酸素含有量および粒子径(接触領域=比表面積)の影響について考察する。異なる酸素量を有するMg粉末を準備し, これまでと同様にSi [M]粉末との混合粉末についてのDSC分析を行なった結果をFig.9に示す。なお, Mg粉末にはMg [II]を用い, これを大気中で温度373K, 加熱時間14.4ksの酸化処理を施すことによって酸素含有量が増加した試料を準備した。なお, 酸化処理後の酸素量は0.40mass%であった。酸化処理を施したMg粉末を用いることでDSC曲線は約20K程度, 高温側に移動しており, 予想される通りMg粉末表面の酸化皮膜の増加によってMg₂Siの固相合成が抑制されたと考えられる。但し, これまでのDSC分析結果で明らかのように750~800K付近でMg₂Siの合成反応が生じていることから粉末表面にはMgO皮膜に覆われないMg新生面が既に存在していると考えられる。しかしながら, 一般にMg粉末の表面はMgOを主とする酸化物に覆われ, 800K付近の温度域でこのような酸化物の熱分解は考え難いことから, 乳鉢内

Fig.7 DSC thermograms of green compact consolidated at various pressures, (a) Si [I], (b) Si [II], (c) Si [III] powder.

Fig.8 Dependence of total exothermic heat in DSC analysis of Mg-Si green compact on relative density.

においてSi粉末と混合する過程での表面酸化膜の機械的破壊、あるいは加熱過程における素地(Mg)と表面酸化皮膜(MgO)との熱膨張率 α の差^{7,8)} ($\Delta\alpha = \alpha_{\text{Mg}} - \alpha_{\text{MgO}} \approx 12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)に起因する体積膨張時の酸化皮膜の機械的破壊などが考えられるが、これらについては今後さらなる調査が必要である。一方、Si粉末中の酸素含有量の影響を検討するためにSi[S]粉末に近い粒度分布を有するシリカ(SiO₂)粉末(純度99.50%, 平均粒子径21.3 μm)を準備し、これとMg[II]粉末との混合粉末についてDSC分析を行なった。その結果、Fig.10に示すように反応開始温度および発熱ピーク温度には顕著な差は見受けられない。しかしながら、Si粉末で見られた吸熱挙動はSiO₂粉末では確認されず、また発熱量も1.1Jkg⁻¹とSi粉末を用いた場合(0.46Jkg⁻¹)に比べて2倍以上に増大している。DSC分析を行なったそれぞれの混合粉末についてのX線回折結果を

Fig.9 DSC thermogram of Mg-Si mixture in employing Mg powder before/after oxidization treatment.

Fig.10 DSC thermogram in employing of Mg-SiO₂ mixture compared to Mg-Si mixture.

Fig.11に示す。(a)に見るようにSiO₂粉末を用いた場合にはMg₂Siと共にMgOの回折ピークも検出されており、Mg₂Siの合成と共にMgOも生成する。以上のDSC分析およびXRDの結果より、800K付近からの発熱反応において先ずSiO₂粉末がMg粉末によって還元され、続いてSiとMgの反応によるMg₂Siの合成と同時にMgOを形成する酸化反応における発熱量が加算された結果、引き続き進行するSiO₂粉末からのMg₂Siの合成反応が促進されて920Kで液相となる未反応のMg残存量が減少し、吸熱反応が消滅したものと考えられる。

次に、Mg粉末およびSi粉末の粒子径の影響に関して、前記のFig.2に示したようにMg粉末においては、平均粒子径の減少に伴ってDSC曲線におけるMg₂Si合成時の発熱反応開始温度が低温側に移動しているが、これはMg粉末の微粒化に伴う比表面積の増大によって合成反応を支配するMg新生面の露出面積が増加したことに加えて、Si粉末との接触領域の増加も影響していると考えられる。一方、Si粉末については粒子の微粒化に伴って発熱反応開始温度に差はないが、吸熱反応が減少あるいは消滅している。Mg粉末表面における活性なMg新生面の形成領域はSi粒子径に無関係であるためにMg₂Siの合成反応開始温度はほとんど変化することはない。また吸熱反応の減少に関してはMgの液相が出現するまでの固相状態のMgがSi粉末と反応してMg₂Siを生成し、920KにおけるMgの液相出現量が減少したことを意味する。すなわち、Si粉末の比表面積の増加によるMg粉末間での接触領域が増大することで固相状態におけるMg₂Si合成が促進したものと考えられる。

以上の結果より、Mg-Si混合素粉末におけるMg₂Siの固相合成反応を支配する因子としては、主にMg粉末の表面酸化膜および粒子径(比表面積)でありSi粉末のそれらに比べてより影響度が大きいものと考えられる。

Fig.11 XRD patterns of (a) Mg-SiO₂ mixture and (b) Mg-Si mixture after heating to 1090 K in DSC analysis.

Fig.12 SEM observation on Mg-Si green compact consolidated at (a) 100 MPa, (b) 300 MPa and (c) 600 MPa.

Fig.13 Dependence of temperature with maximum exothermic heat of Mg-Si green compact on relative density.

Fig.14 SEM observation on primary particle boundaries of Mg-Si green compact consolidated at 600 MPa.

4.2 Mg_2Si の固相合成に及ぼす圧粉成形圧力の影響

Fig.7に示したように、いずれの圧粉体においても成形圧力の増加、すなわち高密度化と共に Mg_2Si の合成反応はより低温側に移行する。これはFig.12に示す圧粉体中のMg粉末とSi粉末との接触状態に関するSEM観察結果からもわかるように、圧粉成形過程で硬質なSi粉末が軟質なMg粉末に埋め込まれ、高成形圧力側では両粉末はより強固に密着している。つまり、Si粉末がMg粉末に押し込まれることでMg粉末表面の酸化皮膜が分解・破断され、その結果、活性な新生面が形成されて Mg_2Si の合成が進み、併せて圧粉体の相対密度の増加に伴い、Mg新生面でのSi粉末との接触領域が増加することからFig.7のような発熱挙動を示したものと考えられる。特にSi [M] および Si [L] においては吸熱反応が成形圧力の増加に伴って減少しており、これは固相状態のMgとSiとの反応により合成される Mg_2Si の比率が増大して未反応Mgによる液相生成量が減少したことによる。Fig.7に示したDSC曲線の発熱反応における最高発熱時のピーク温度 T_p と相対密度 D_0 の関係をFig.13に示す。ピーク温度は相対密度の増加と共にほぼ直線的に減少しているが、相対密度が80%を超える高密度成

形体ではいずれのSi粉末を用いた場合においても T_p は直線関係から外れて僅かながら低下している。このように高密度成形体において Mg_2Si の反応合成温度がさらに低温側に移行することについては次のように考えられる。圧粉過程においてMgおよびSi粉末の粒子再配列機構により粉末間の空隙を閉鎖することで相対密度が増加するが、高圧力域では粒子の塑性変形機構による緻密化が支配的となり、Mg粉末間に存在するSi粉末はMg粉末に埋め込まれると共に、Fig.14の矢印で示すように脆性であるため、特に粗大な粉末は加圧過程で粉砕されてMg粉末と機械的に接触し、Mg粉末表面での酸化皮膜の破壊・分断に寄与する。その結果、Mg新生面とSi粉末との接触領域が増加することで発熱反応がより低温側に移行したと考えられる。

5 結 論

本研究では、Mg-Si混合素粉末における Mg_2Si の合成反応挙動に及ぼす原料粉末および圧粉成形条件の影響について検討した結果、以下のような結論が得られた。

- (1) Mg粉末の微細化に伴い Mg_2Si の合成反応は低温側に移行し、Si粉末の微細化により920 K付近でのMgの液相出現

に伴う吸熱反応量は減少する。

- (2) 原料粉末の酸素含有量の影響に関して, Mg 粉末表面の MgO 皮膜の増加は合成を抑制し, 反応は高温側にシフトする。一方の Si 粉末における SiO₂ 量は反応開始温度には顕著に影響を与えないが, MgO 生成時の酸化反応に伴う発熱によって Mg₂Si の合成反応は促進される。
- (3) 圧粉体では Mg 粉末表面への Si 粉末の埋め込みにより MgO 表面皮膜が破壊・分断され, その結果, 相対密度の増加に伴って Mg₂Si の合成温度は混合粉末に比べて約 100K 低温側に移行する。

謝 辞

試料粉末の酸素量分析ならびに粒度分布測定に際して, 多大な御協力を賜りました日本アトマイズ加工株式会社の山本浩士氏に感謝申し上げます。

文 献

- 1) 梅本実: "メカニカルアロイング法の FeSi₂ 熱電材料への応

用", 粉体および粉末冶金, 42(1995)135-140.

- 2) 永井宏: "メカニカルアロイング法を活用した FeSi₂ 系熱電材料の高性能化", まてりあ, 35 (1996) 952-955.
- 3) L.Lu, M.O.Lai, W.B.Xue and S.Y.Ng: "Influence of kinetic energy on the formation of Mg₂Si", Z. Metallkd., 91(2000)680-685.
- 4) 白井善之, 山中裕基, 梅本実, 土谷浩一: "Mg₂Si の熱電特性に対する Al 添加の影響", 日本金属学会春期大会講演概要集, (2001)450.
- 5) 杉山明, 小林慶三, 尾崎公洋, 西尾敏幸, 松本章宏: "メカニカルアロイングを利用した Mg₂Si 基複合熱電材料の作製", 粉体および粉末冶金, 45(1998)952-957.
- 6) 杉山明, 小林慶三, 尾崎公洋, 西尾敏幸, 松本章宏: "メカニカルアロイングーパルス通電焼結プロセスを用いた Mg₂Si-FeSi₂ 傾斜熱電材料の作製", 日本金属学会誌, 11 (1998)1082-1087.
- 7) Metal reference book, 4th edition, Butterworths, (1967)46.
- 8) Metal reference book, 5th edition, Butterworths, (1976)37.