

遊星ボールミルによるメカニカルアロイングを用いた 二珪化モリブデンの合成と評価に関する研究

Study on Synthesis and Evaluation of Molybdenum Disilicide by Mechanical Alloying using Planetary Ball Mill

同志社大 ◯(M2) 藺田 郁弥, 谷井 悠希, 佐藤 祐喜, 吉門 進三

Doshisha Univ. ◯F. Sonoda, Y. Tanii, Y. Sato, S. Yoshikado

E-mail: syoshika@mail.doshisha.ac.jp

【緒言】 二珪化モリブデン(MoSi_2)には、安定相の $\alpha\text{-MoSi}_2$ と準安定相の $\beta\text{-MoSi}_2$ が存在する。 $\alpha\text{-MoSi}_2$ は非酸化雰囲気での固相反応(1350~1400 °C)等により合成され、複雑な熱処理を必要とする。 $\beta\text{-MoSi}_2$ は 900 °C 以上で α 相に相転移するため熱的な合成は困難である。よって、本研究では Mo と Si 粉末を用いて遊星ボールミルによるメカニカルアロイング(MA)を用いた単相の $\alpha\text{-MoSi}_2$ および $\beta\text{-MoSi}_2$ の室温での合成を試みた。先行研究で次のような仮説が立てられた。MA 開始直後は、未反応の Mo と Si 粒子とボールの衝突で $\beta\text{-MoSi}_2$ が一部生成される。粉末は徐々にポット内壁に付着して固化し、その表面とボール間の摩擦により起こる局所放電が反応開始点火となり、このとき発生する熱エネルギーで $\alpha\text{-MoSi}_2$ が生成され、その反応が発熱反応であるために自発的に反応が進行することにより Mo と Si のほとんどが 1 分以内の短時間で $\alpha\text{-MoSi}_2$ となる。しかし局所静電気放電の発生の直接的検証の報告例はない。振動ボールミルによる MA 中に高圧電源を用いて放電を行わせ、合成に与える影響を調べた研究報告がある。この瞬時の合成時間を閾値時間と呼ぶと、例として先行研究より、MA 回転数 400 rpm 固定の場合約 25 時間であった。今回は 25 時間以前で合成時間を種々変化させて、生成物内訳の時間依存性を調べたので報告する。

【実験方法】 Mo (99.9%, 粒径: 3~5 μm , ニラコ) 粉末と Si (99.99%, 粒径: 約 10 μm , フルウチ化学) 粉末のモル比が Mo : Si = 1 : 2 となるように総量 5g および直径が 3~10 mm のイトリム安定化ジルコニア (YSZ) 製のミリングボールを容積 45 ml の YSZ 製のミリングポット (フリッチェ) に投入した。仮説に基づく放電が湿度の影響を受けないように、250°C で真空加熱を行い、ミリングポット内に窒素ガスを充填した。ミリングポットを遊星ボールミル (P7, フリッチェ) に装着し、ミリング時間を変化させた。なおポットの公転と自転は逆向きであり、公転数と自転数との比は 1 : 2 である。ポット内での発熱を防ぐために 30 min のミリング動作と 30 min の休止を繰り返した。直径 10 mm のミリングボール 26 個を用いた。MA 回転数を 400~600rpm とし、MA を行った。作製した試料粉末を、粉末 X 線回折 (XRD) による結晶構造解析、および粒径分布測定を行った。

【実験結果・考察】 Fig. 1 に 400rpm で MA を行った試料の XRD の回折ピークの相対積分強度を示す。横軸は 1 試料ごとの所定の MA 時間であり、所定の MA 時間動作させた後、ポットを開封して試料を取り出しているため、各 MA 時間で用いる試料は異なっている。MA 時間が 25 h までに 3 試料で $\alpha\text{-MoSi}_2$ が高い収率で合成されたが、その内時間が短い 2 試料では約 90% の収率であったが、25 h ではほぼ 100% の収率が得られた。これは静電気放電が生じる時間にばらつきがあることを示している。また 100% の収率を得るためにはある程度の MA 時間が必要であることが分かった。Fig. 1 の Mo の残量と $\beta\text{-MoSi}_2$ の生成量を補助線で示すと、静電気放電が生じない場合には残留 Mo が MA 時間の増加に伴い直線的に減少し、一方 $\beta\text{-MoSi}_2$ が直線的に増加した。2 本の補助線を外挿することにより、静電気放電が生じなければ約 56 時間で Mo の残量がほぼゼロとなり、一方 100% の収率で $\beta\text{-MoSi}_2$ が得られると推測された。また静電気放電が生じると、 $\beta\text{-MoSi}_2$ の収率がほぼゼロであることから、所定の MA 時間までに合成された $\beta\text{-MoSi}_2$ が反応熱により $\alpha\text{-MoSi}_2$ に相転移することを示している。 $\beta\text{-MoSi}_2$ は約 900°C 以上で $\alpha\text{-MoSi}_2$ に相転移するので、この結果は反応熱により試料温度が約 900°C 以上になっている証拠であると考えられる。

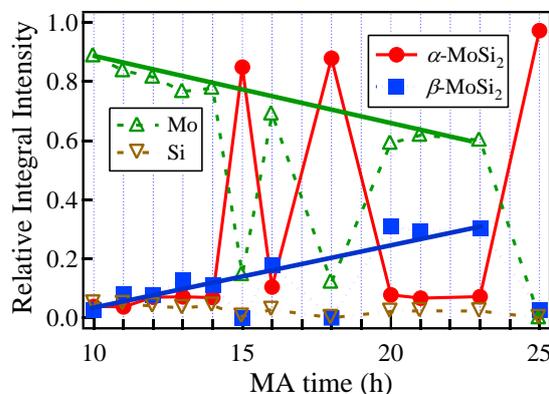


Fig. 1. Relative integral intensity of diffraction peaks of XRD for each product by MA using Mo and Si powders synthesized at 400 rpm for MA time of 10 ~25 h.