

Mg₂Si粉体の合成に関する研究 (人に優しい環境に優しい次世代医療材料の開発 (Ⅳ))

坂之上 悦 典*¹服 部 悟*²中 西 望*²田 野 俊 昭*¹

[要 旨]

金属マグネシウム粉とシリコン粉末を混ぜ合わせ400°C、10⁻⁵~10⁻⁴ torr の条件で保持することにより、Mg₂Si粉体を得た。この圧粉体を、700~800°C、30MPaの条件でプラズマ放電焼結を行い、Mg₂Siのバルク体を得た。

1 はじめに

マグネシウム合金は、日常生活に用いる金属合金の中で最も軽いという性質から、鉄道や自動車などの産業向けに使用用途が拡大してきている。また、素材の軽量性以外の性質、たとえば生体安全性が高いことから、車椅子や義肢などの福祉用具といった身近な製品も使用が広がっている。この際に問題になるのは、素材の強度及び耐食性である。強度においては、ジュラルミンに劣らない組成の開発¹⁾や、耐食性の向上においては陽極酸化法を用いた良好な耐食性皮膜の開発²⁾が行われている。陽極酸化法以外にも耐食性を向上させる方法として、耐食性を有する皮膜をマグネシウム合金表面に、ドライプロセスなどの手法により生成させる手法³⁾がある。筆者らは、高耐食性素材であるマグネシウムシリサイド（化学組成:Mg₂Si、以降この表記による）のマグネシウム合金上への成膜に成功し、前報により報告している。これは、金属マグネシウムとシリコンプレートをターゲット材としてスパッタリングにより成膜を行った。

組成の精密なコントロールには非常に適しているが、成膜レートが、約1 μm/2日とかかり、工業的な成膜法とは言い難い。

そこで、本研究では効率よく合成する手法としてプレート形状のMg₂Siバルク材をスパッタターゲットとして用いることを想定し、粉体のマグネシウム金属と高純度シリコンを出発原料としてMg₂Siバルク材を製造する手法を検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 Mg₂Si粉体の合成手法

Mg₂Siを合成するには、温度と圧力が主な要因であることが前報により明らかとなっている。使用した機器は、IVDS-250（日新電機(株)製）。下記の式に基づき合成を行った。



反応温度 260~400°C、反応系の圧力:10⁻⁵ ~10⁻⁴ torr。マグネシウム原料として、市販の純マグネシウム棒（純度99%、大阪富士工業(株)製）より切粉を作製し、シリコン粉末（純度99.9% 和光純薬

* 1 基盤技術課 主任研究員

* 2 基盤技術課 主任

工業(株)製) とモル比に応じて混ぜ合わせ反応に用いる粉体とした。

2. 2 粉体の焼結について

2. 2. 1 不活性雰囲気下での焼結

大気圧下での Mg_2Si の融点は $1085^{\circ}C$ であり、焼結させるために当該温度以上の加熱と、粉体を圧縮する必要がある。また、大気中では $400\sim 500^{\circ}C$ 近傍で酸素と結びつき Mg_2Si は酸化され MgO となり、所定の Mg_2Si が得られない。そのため、図1に示すような圧縮加熱用の治具を製作し治具全体をArガス雰囲気中に置き Mg_2Si 粉体を圧縮成形した圧粉体の焼結を試みた。

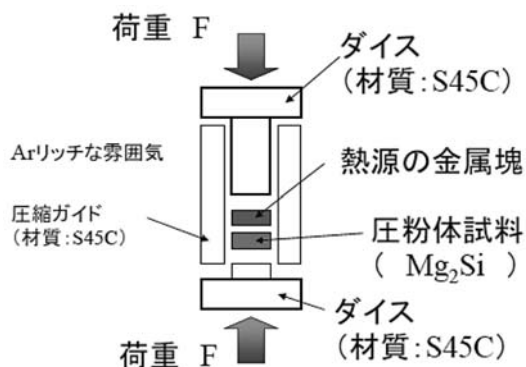


図1 不活性雰囲気での圧粉体焼結の概略

2. 2. 2 低酸素分圧下での焼結

Mg_2Si 圧粉体の酸化を防ぐために、酸素分圧を下げた低圧条件を実現できる図2に示すような装置を試作し、真空減圧中に置き非接触で加熱が可能

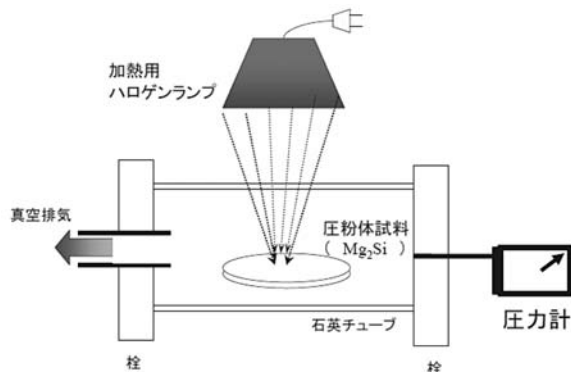


図2 低酸素分圧下での加熱装置

なハロゲンランプを用いて圧粉体の焼結を試みた。

2. 2. 3 放電プラズマ焼結

低酸素下で圧粉体を焼結できる手法として、放電プラズマ焼結法がある。装置の概略を図3に示す。放電プラズマ焼結法 (SPS法: Spark Plasma Sintering) は圧粉体粒子間隙に低電圧でパルス状大電流を投入し、火花放電現象により瞬時に発生する放電プラズマを利用し、難焼結物質を焼成する手法である。本法により焼結を試みた。

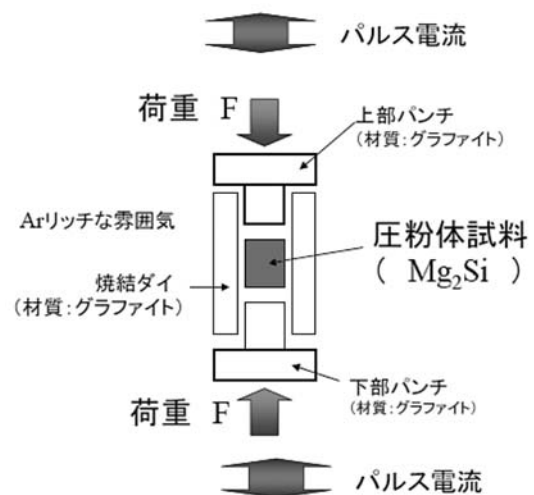


図3 放電プラズマ焼結法の概略

3 実験結果及び考察

3. 1 Mg_2Si 粉体の合成

写真1のような直径20mm、厚さ3mm程度の金属マグネシウム粉末とシリコン粉の圧縮体を作り Mg_2Si の合成を試みた。反応温度を、 $260、400^{\circ}C$ の2水準、反応系の圧力： $10^{-5}\sim 10^{-4}$ torrで Mg_2Si の合成を行ったところ、 $260^{\circ}C$ においては試料に変化が見られなかったが、 $400^{\circ}C$ においては写真2に見られるような Mg_2Si 特有の紫色の粉体が得られた。確認のためにX線回折装置 (RINT-UltimaIII、(株)リガク製) による分析で得られた回折プロファイルを図4に示す。

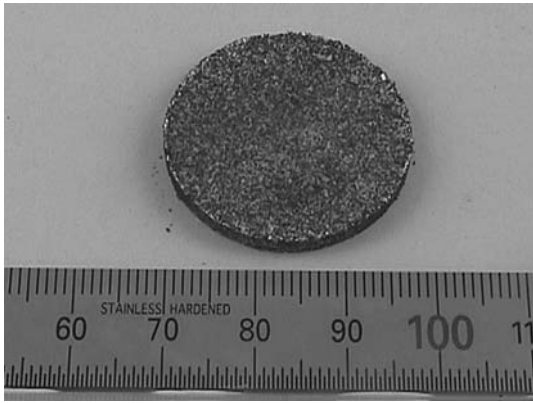


写真1 金属マグネシウムとシリコン粉末を混合した圧縮体



写真2 Mg₂Siの粉体

図4において、Mg₂Siの(111)面 $2\theta = 24.241^\circ$ 、(200)面 $2\theta = 28.070^\circ$ 、(222)面 $2\theta = 40.121^\circ$ と考えられる明瞭なピークが見られる。前報におけるスパッタリングでは基板温度260℃からMg₂Siの生成が見られたが、今回発生しなかったのは圧力： $10^{-5} \sim 10^{-4}$ torr、260℃近傍ではMg金属の蒸気の飛散が少なくシリコンとの反応が活性でなかったと考えられる。実験に供するMg₂Siの合成は、試料温度400℃、系の圧力： $10^{-5} \sim 10^{-4}$ torrで実施した。

3.2 粉体の焼結

3.2.1 不活性雰囲気下での焼結

合成されたMg₂Si粉を圧縮成形したMg₂Si圧粉体(写真3)を図1で示す装置において焼成した結果を写真4に示す。反応はArガスリッチな状況ではあるが、未反応の金属Mg成分と酸素が反応していると思われる白色のMgOが認められる。また、

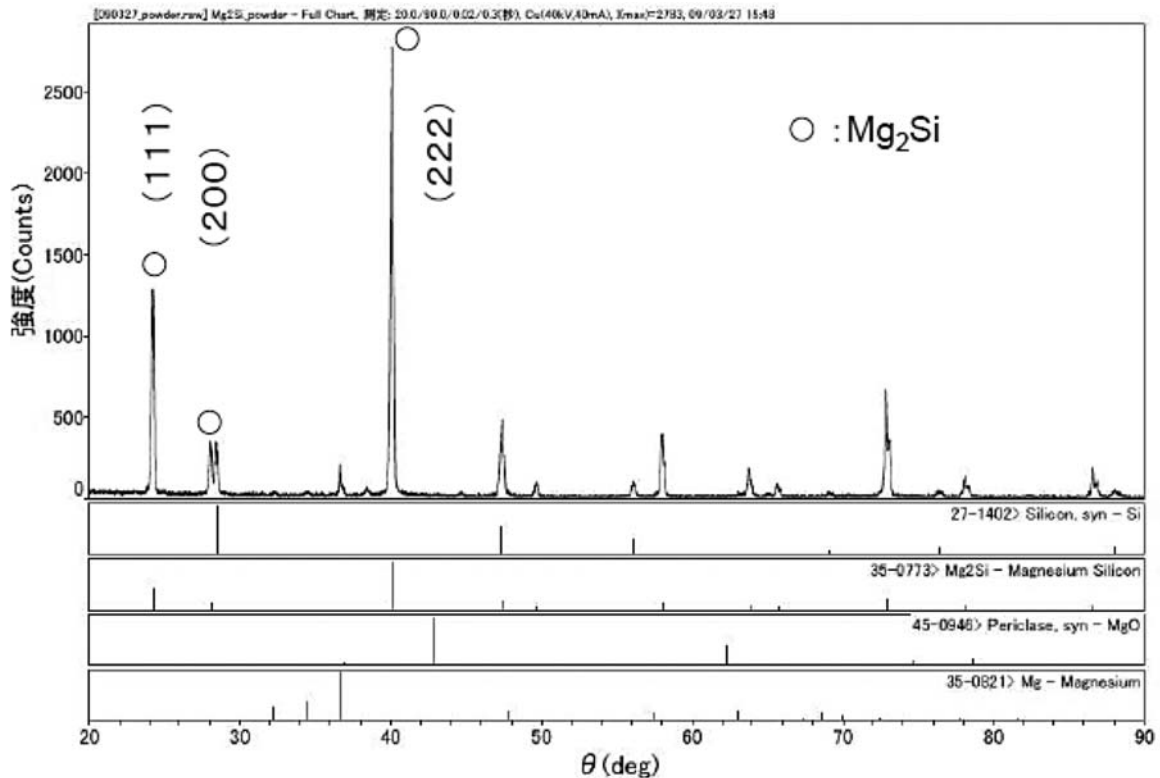


図4 合成されたMg₂Si粉体の回折プロファイル

圧縮時に使用する熱源の金属塊の酸化に伴う表面の荒れが一部に存在し、全体が焼結するには至らず焼結バルク体は得られなかった。

3.2.2 低酸素分圧下での焼結

図2に基づく試料焼成結果を写真5に示す。焼成された試料には、0.1MPa程度と考えられるアルゴンガス中における酸素分圧にかかわらず、残存する酸素と反応し生成したと思われる白色のMgOが表面に認められる。また、全体を一様に加熱できないため、試料に曲がりや欠けを生じ、焼結バルク体は得られなかった。

3.2.3 プラズマ焼結

図3の生成原理の基づく試料焼成結果の一例を写真6に、その回折プロフィールを図5に示す。用いた機器はSPS-320, 20tf-8000A放電プラズマ焼結機 (SPSシンテックス(株)製、(株)ビッツSPS総合研究所の所有)、焼結条件は温度700~800°C、焼結圧力30MPa 焼結時間 約15minである。焼成されたMg₂Si粉体は、密度1.72g/cm³、硬度 412HV0.05/10であり、元の粉体の回折プロフィール図1と焼結体から得られた図5の回折プロフィールには、若干の強度の相違があるもののMg₂Siの(111)面 $2\theta = 24.241^\circ$ 、(200)面 $2\theta = 28.070^\circ$ 、(222)面 $2\theta = 40.121^\circ$ と考えられる明瞭なピークが見られる。そのため、粉体より焼結体が得られたと考えられる。

4 まとめ

金属マグネシウムと粉末シリコンを用いて、Mg₂Siの合成を行った。得られた結論をまとめる。
(1) 金属マグネシウム粉とシリコン粉末を、モル比で2:1で混ぜ合わせ400°C、 10^{-5} ~ 10^{-4} torrの条件下で保持することにより、Mg₂Si粉体の

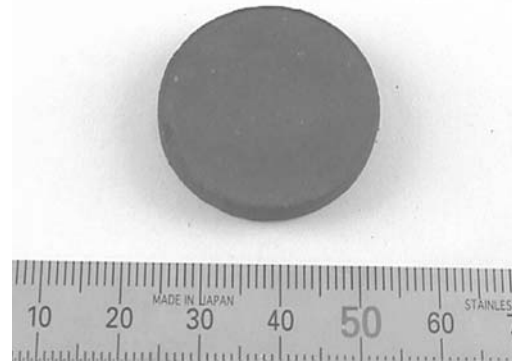


写真3 Mg₂Siの圧粉体

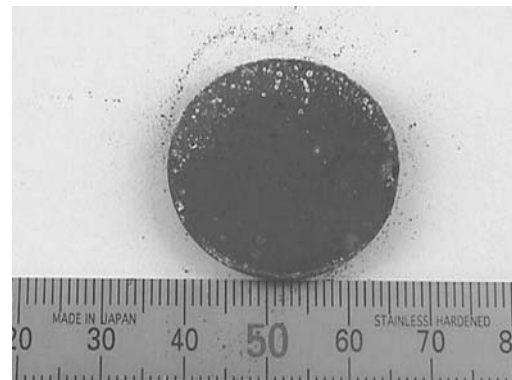


写真4 不活性雰囲気下で焼成されたMg₂Si圧粉体

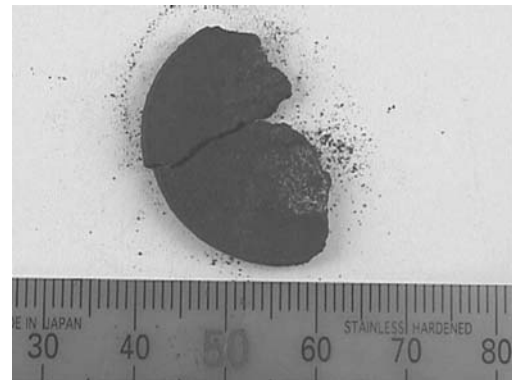


写真5 低酸素分圧下で焼成されたMg₂Si圧粉体

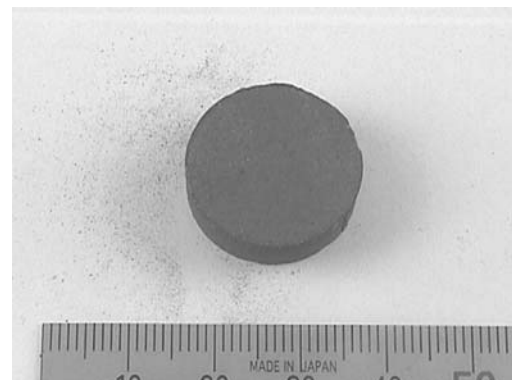


写真6 SPS法により焼結されたMg₂Si圧粉体

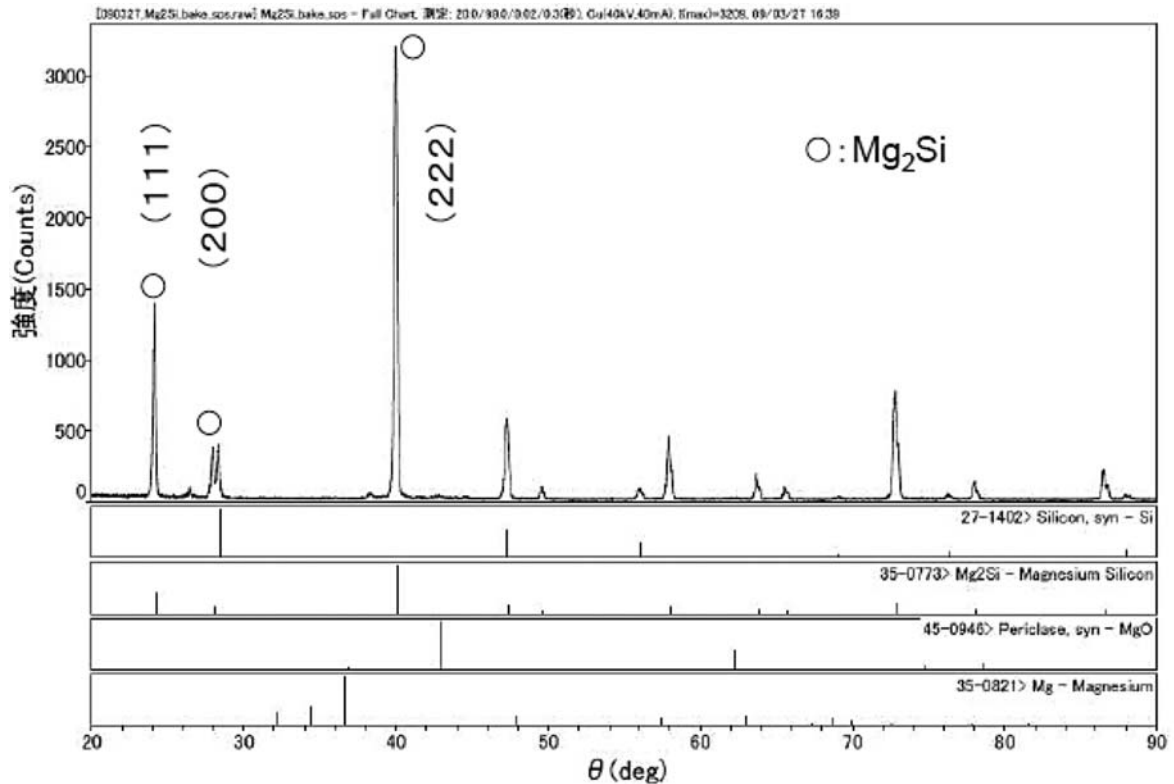


図5 SPS 法により得られた Mg_2Si 焼結体の回折プロファイル

合成に成功した。

- (2) Mg_2Si 粉体を圧縮成形した圧粉体を常圧下のArリッチな雰囲気中で圧縮焼成すると、未反応の金属マグネシウムと雰囲気中に含まれるわずかな酸素と反応し、圧粉体の一部に MgO を生成し、焼結体の生成に至らなかった。
- (3) Mg_2Si 圧粉体を0.1MPa程度のアルゴンガス中における酸素分圧にかかわらず残存する酸素と反応し生成した白色の MgO が表面に認められ、また、全体を一様に加熱できず試料に曲がりや欠けを生じ、焼結体の生成には至らなかった。

- (4) Mg_2Si 圧粉体を、700~800°C、30MPaの条件下でSPS焼結を行うと、密度1.72g/cm³硬度412HV0.05/10 の焼結体を得ることができた。

(参考文献)

- 1) 例えば、川村能人、国際特許 WO2005/022203
- 2) 日野実、平松実、酒井宏司、奥田保廣、特願2003-578618号
- 3) 芹川正、逸見百子、山口貴嗣、萩沼秀樹、近藤勝義、p.31-35、vol.69,2005,日本金属学会誌