

# メカニカルアロイングを用いた鉄シリサイドの作製と評価に関する研究

Study on Fabrication and Evaluation of Iron Silicides by Mechanical Alloying

○伊藤 圭亮, 黒田 寛, 佐藤 祐喜, 吉門 進三(同志社大院理工)

◦Keisuke Ito, Hiroshi Kuroda, Yuuki Sato, Shinzo Yoshikado (Doshisha Univ.)

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

【はじめに】 化石燃料の枯渇に対する危機感が高まり、二酸化炭素排出の少ない自然エネルギー利用に対する関心が高まっている。発電所などで生成されるエネルギーの約70%は廃熱となるため、廃熱回収技術は重要である。その技術の一つとして熱電変換がある。現在、熱電変換材料として実用化を迎えているものにBi-Te系半導体がある。しかし、Bi,Teは稀少金属であり、毒性も示すため廃棄する際には産業廃棄物として処理せねばならず、市場拡大が極めて難しい。そこで、地殻含有量が豊富な鉄(Fe)、ケイ素(Si)からなる鉄シリサイドFeSi<sub>2</sub>系の中で、熱電変換効率(性能係数)が高いβ-FeSi<sub>2</sub>に注目した。真性半導体β-FeSi<sub>2</sub>にドーピング元素としてMnあるいはAlを添加するとp型に、Co, NiあるいはBを添加するとn型半導体になる。Bi-Te系と比較して性能係数は小さいが、安価に入手可能であり、800°Cまで酸化し難いことから、高温での使用が可能である。β-FeSi<sub>2</sub>を作る際には一般的に溶解法を用いるが<sup>[1]</sup>、高温を用いる必要があることおよび凝固のままβ-FeSi<sub>2</sub>単相を得ることは困難である欠点がある。そこで本研究では溶解を必要としないメカニカルアロイング(MA)によりFe, Si粒子を反応させることにより室温でのβ-FeSi<sub>2</sub>の作製を試みた。

【実験方法】 Fe(純度99.5%, 粒径8 μm)とSi(純度99.9%, 粒径10 μm)をmol比1:2, 総量1g, 5g, 10gになるように原料粉末を計量し、原料混合粉末を高真空加熱処理により脱水した。これを50 ccの内容積のミリングポットに投入し、ポット内を窒素で充填した。フリッチュ製遊星型ボールミルP-7を用いて、公転回転数600 rpm, 自転回転数1200 rpmとしてミリングした。ボールの総量を48.8g一定とした。ミリング後の粉末の結晶構造をX線回折(XRD)により解析した。粒度分布計を用いて粒度分布を測定した。

【実験結果】 Fig.1にFeとSiをmol比1:2で総量1g, 5gの試料を3時間ごとに容器の内壁から剥がしながらミリングした試料のε-FeSiの相対積分強度を示す。総量1gの試料では19時間ミリングすると原料粉末のピークが消失しほとんどε-FeSi単相となった。一方、28時間ミリングを施すと、ε相のピークは消失しFeのピークとSiのブロードなピークが出現した。総量5gの試料では28時間までε-FeSiが増加し28時間以降は1gの場合と同様にε-FeSiのピーク強度は減少し、代わりに原料粉末のピークが出現した。これは、ε-FeSiが分解し、FeとSiになったためと考えられる。どちらの試料もβ-FeSi<sub>2</sub>のピークは観察されなかった。5gより1gの試料の方がミリングの早い段階でε-FeSiが生成した要因は、1gの試料は粒子の破断回数が多く、生成したダングリングボンドにより破断面が活性化しFeとSiの反応が促進するためと考えられる。Fig. 2にFeとSiをmol比1:2, 総量10g, 3時間毎に容器の内壁から剥がしながらミリングを50時間施した試料(以下試料A)と50時間連続ミリングした試料(以下試料B)のX線回折パターンを示す。試料Bで29°付近にβ-FeSi<sub>2</sub>のピークが出現したが、試料Aではβ-FeSi<sub>2</sub>は生成されず試料Bよりε-FeSiが多く生成された。内壁から剥がすことにより、新たな粒子面にボールが接触することになり、粒子の破断回数が増えたことにより、ε-FeSiが多く生成すると考えられる。また試料Bのみでβ-FeSi<sub>2</sub>が生成した要因は、試料を剥がさないことにより、破断が起こらず粒子とボールの間に働くせん断応力により反応が促進されるためだと考える。以上の結果よりMAにおけるβ-FeSi<sub>2</sub>とε-FeSiの生成過程が異なることが示唆された。

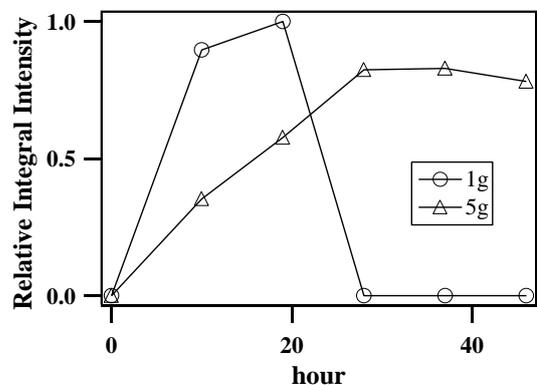


Fig.1 Relative Intensity of XRD peak for ε-FeSi as a function of milling time.

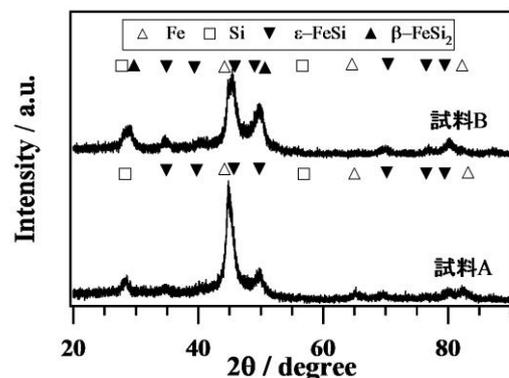


Fig. 2 XRD patterns of mechanically alloyed Fe-Si powders at 50h.