

メカニカルアロイングを用いた β 型鉄シリサイドの合成 Synthesis of β -type Iron Silicide by Mechanical Alloying

○長田 興, 伊藤 圭亮, 佐藤 祐喜, 吉門 進三 (同志社大院理工)

°Kou Nagata, Keisuke Ito, Yuuki Sato, Shinzo Yoshikado (Doshisha Univ.)

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

【はじめに】 廃熱回収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、毒性があるために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。そこで本研究では、枯渇しにくい鉄 (Fe), ケイ素 (Si) からなる鉄シリサイド FeSi_2 系の中で、熱電変換効率および性能指数が比較的高い β 型鉄シリサイド ($\beta\text{-FeSi}_2$) 注目した。Bi-Te 系と比較して性能指数は小さいが、原材料が比較的安価で、 800°C まで酸化しにくく高温での使用が可能等であるので、性能コスト比がより大きいと考えられる。 $\beta\text{-FeSi}_2$ の作製には一般的に溶解法が用いられるが、高温を必要とし、しかも $\beta\text{-FeSi}_2$ 単相を得ることは困難であることが欠点である。そこで本研究では室温で遊星型ボールミルを用いたメカニカルアロイング (MA) により Fe, Si 粒子からの $\beta\text{-FeSi}_2$ の合成を試みてきた。前回までに、Si 粒子が破断されると $\epsilon\text{-FeSi}$ が生成され易いが、ボールとポット内壁間の原材料の圧縮および摩擦により $\beta\text{-FeSi}_2$ の合成が促進されることを明らかにした。しかし、合成に長時間を要することと、 $\epsilon\text{-FeSi}$ も合成される課題があった。そこで、今回は、提案した合成機構をもとに、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の合成比率を向上させるために、圧縮および摩擦を促進する要因としてボールの質量、投入量、回転速度を変化させて合成を行い良好な結果を得たので報告する。

【実験方法】 Fe (純度 99.5 %, 粒径約 $8\ \mu\text{m}$) と Si (純度 99.9 %, 粒径約 $10\ \mu\text{m}$) を mol 比 1:2 で総量を変化させた。 $200\sim 300^\circ\text{C}$ で高真空加熱処理により脱水した後、グローブボックス内で、ジルコニア製ボールとともに 45 ml の内容積のアルミナあるいはジルコニア製ミリングポット (フリッチェ) に投入し、ポット内に窒素ガスを充填した。ジルコニアボールの直径は単一とし $3\sim 10\ \text{mm}$ と変化させた。ポットの全内側側面積とボールが最密充填構造で満たされるときとの比を変化させるために投入ボールの総量を調整した。この割合を半側被覆率とする。遊星型ボールミル (Premium line P-7, フリッチェ) を用いた。公転回転数と自転回転数の比は 1:2 であり、公転回転数を変化させた。合成粉末の結晶構造を X 線回折 (XRD) により解析した。

【実験結果】 Fig.1 (a), (b) にそれぞれアルミナおよびジルコニアポットを用いて、ともに直径 5mm のジルコニアボールを用い、原料粉末の全投入量を 10 g, 半側被覆率を 90 % として 50 時間 MA を行った後の粉末の XRD パターンズを示す。アルミナおよびジルコニア製ポットを使用して得られた試料をそれぞれ試料 A, B とする。試料 A では $\epsilon\text{-FeSi}$ が $\beta\text{-FeSi}_2$ よりも多く合成され α 型アルミナの回折ピークも観測された。XRD の回折ピーク幅をおよびアルミナとジルコニアの硬度の観点からジルコニア製ミルボールが直接壁面を擦ることによりアルミナが削り取られ、試料内に微粒子として混入したためと考えられる。試料 B では試料 A に比較してより多くの $\beta\text{-FeSi}_2$ が合成された。その理由の一つとして、アルミナとジルコニアの込みあわせでは摩擦電子の発生の状況が変化することが考えられる。他に、SiC 等の研磨剤を原料粉末に混合すると $\beta\text{-FeSi}_2$ の合成量が減少すること、MA に生成されたアルミナ微粒子が研磨剤の役割を果たし原料試料の破断が発生し $\epsilon\text{-FeSi}$ の合成が促進された可能性が考えられる。ポット等の材質とともに、ボールの直径、回転速度、半側被覆率が $\beta\text{-FeSi}_2$ の合成に大きく関わっている事が分かった。結果の詳細については講演当日報告する予定である。

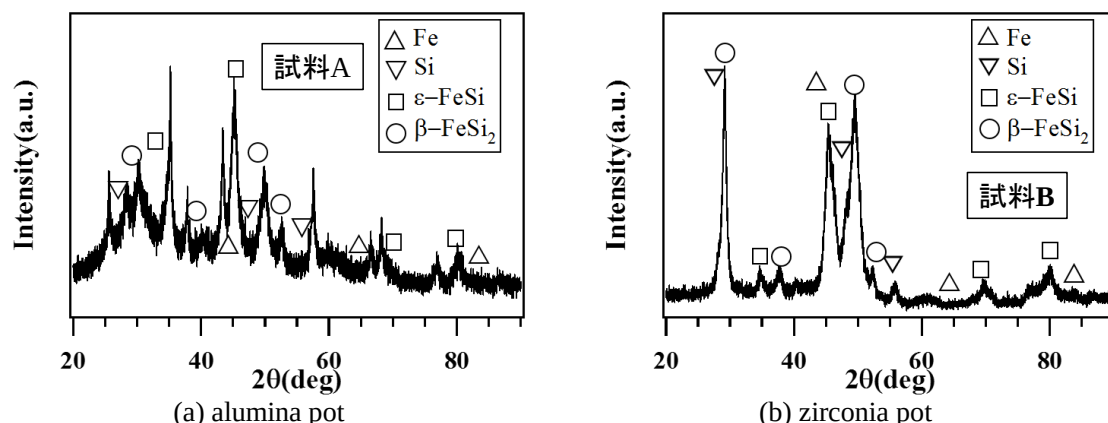


Fig. 1. XRD patterns for powders after MA of powder mixtures of Si and Fe for 50h using zirconia balls of a 5 mm diameter and (a) Al_2O_3 pot and (b) zirconia pot.