メカニカルアロイングを用いた β-FeSi2の合成と評価に関する研究 Study on Synthesis and Evaluation of β-type Iron Silicide by Mechanical Alloying

〇長田 興,佐藤 祐喜,吉門 進三 (同志社大院理工)

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

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

【はじめに】 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, 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 困難である。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 FeSi₂系の内で,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(β -FeSi₂)に注目した。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であるので, 性能コスト比がより大きいと考えられる。 β -FeSi₂の作製には一般的に溶解法が用いられるが,高温を 必要し,しかも β -FeSi₂単相を得ることは困難である。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 β -FeSi₂の合成を試みてきた。前回までに, Si 粒子が破断されると ϵ -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 β -FeSi₂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, ϵ -FeSi も同時に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, β -FeSi₂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,回転時 間を変化させて合成を行い合成時間の短縮に成功したのでここに報告する。

【実験方法】 Fe (純度 99.5%, 粒径約8 µm)とSi(純度 99.9%, 粒径約10 µm)を mol 比1:2 として総量 10g としたもの(試料 A)と, FeSi₂(フルウチ化学製, 純度 99.9%, 粒径-300Mesh)を10g 用意する(試料 B)。200°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。ボールの直径は単一とし 5mm とした。ポットの全内側側面面積とボールが最密充填構造で満たされるとき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 600rpm とした。採取にはスパチュラを用いた。その際に完成した試料の表層部(約 0.4g)と深層部(約 9g)に分けて採取を行い, これらの粉末の結晶構造を X 線回折(XRD)により解析した。

【実験結果】 Fig.1, Fig.2 に直径 5mm のジルコニアボールを用い、ミリング速度を 600rpm、、半側被 覆率を 90%として 50時間 MA を行った後の試料 A、B それぞれの粉末の XRD パターンズを示す。試 料 A では β -FeSi₂ と ϵ -FeSi の合成が確認された。これまでの研究で β -FeSi₂を生成するためにはポット 内の摩擦が優位となる必要が有り、 ϵ -FeSi を生成するためにはポット内での試料の破断が優位となる 必要があることが示唆されている。このことから今回の実験結果を考慮すると、試料 A においてはボ ール数とボール径と回転時間と回転数の三要素によるマッチングが取れていたため、これまでの結果 において最多の β -FeSi₂の生成量が得られたと考えられる。一方試料 B においては FeSi₂粉末を用いて ミリングを行ったが、試料 A と比較してポット内壁の付着物の表層部、深層部ともに β -FeSi₂の生成量 は少なかった。表層部においては ϵ -FeSi が多く生成され、深層部においては原料粉末の残留が確認さ れた。試料 B では FeSi₂粉末を用いたためボールと試料との摩擦によって Fe 粒子が Si 粒子に刷り込ま れる過程がよりも試料の破断が優位になったために ϵ -FeSi が多く生成されたと考えられる。結果の詳 細については講演当日報告する予定である。

