

1. はじめに

近年、地球温暖化の原因のひとつに廃熱がある。この廃熱等の熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電材料の研究がされており、鉄ケイ化物もその一つである。

鉄ケイ化物 FeSi_2 は熱電半導体として近年応用が期待されている。従来の熱電半導体は毒性重金属や希少金属を使用しているため環境やコスト面で問題があった。そこで、毒性が無く比較的豊富に存在する Fe、Si を原料とする FeSi_2 が注目されている。しかし、 FeSi_2 のインゴットは金属相であり、これを半導体相に変えるために 900°C 以下の温度で長時間熱処理をする必要があるため、大量の廃熱を排出する欠点がある。近年の研究で熱処理のときに少量の Cu を加えると熱処理の時間が大幅に短縮できることがわかったが、その機構については不明な点が多い。本実験では、 FeSi_2 の相変化が起こる温度に着目して試料高温装置を取り付けたディフラクトメーターによる観察を行った。

2. 概要

2.1 X線回析法

結晶では、原子が周期的に同じ配列を繰り返している。物質によって原子面の間隔が異なるので、物質によって決まる特定の角度から強い回折 X 線が生じる。この回折 X 線を生じる面間隔をデータベースと比較することによって物質が同定することができる。

2.2 Bragg の法則

強い回折 X 線を生じたときの面間隔 $d[\text{\AA}]$ 、回折角 $\theta[^\circ]$ 、X 線の波長 $\lambda[\text{m}]$ の関係式 (1) を Bragg の法則という。

$$\lambda = 2d \sin \theta \cdots \cdots (1)$$

3. 実験

3.1 インゴット作成

Fe と Si を 1:2 の原子比で秤量し、出発原料とした。この重量比に 0[%]、1[%]、および 0.5[%] の Cu を添加して、それぞれをアーク溶解することによって 10[g] のインゴットを作成した。

3.2 インゴットを調べる

インゴットを粉碎し、高温 X 線回折装置を用いて回折プロファイルを観測した。初めに室温におけるプロファイルを観察し、次に $400[^\circ\text{C}]$ から $900[^\circ\text{C}]$ まで $20[^\circ\text{C}/\text{min}]$ 一定の昇温速度で連続的に温度を上昇させながら相変化を観察した。

4. 考察

回折プロファイルを図 2 および図 3 に示す。図中の \circ : α 相と \triangle : ϵ 相が金属相、 \odot : β 相が半導体相である。

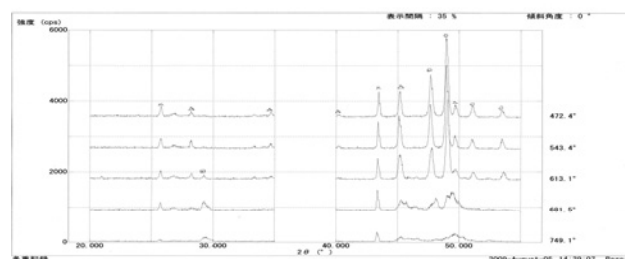


図 1 Cu を 1wt% 添加した場合

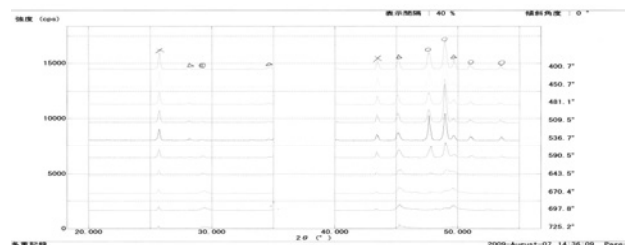


図 2 無添加の場合

アーク溶解直後のインゴットは全て α 相 (Fe_2Si_5) と ϵ 相 (FeSi) の混合相であり、温度上昇とともに α 相のピークが減少し始めると同時に β 相のピークが少しずつ現れ始めた。Cu 無添加の試料では $400[^\circ\text{C}]$ から変化が起こり Cu 添加試料では $600[^\circ\text{C}]$ 付近からこの変化が起こる。Cu 添加によって相変化開始温度は上昇するが、その後の β 相の生成量は Cu 添加試料のほうが多いことがわかった。またこの測定条件においては、 ϵ 相から β 相への変化 ($\epsilon + \text{Si} \rightarrow \beta$) に対する Cu 添加効果は観察されなかった。

文献

- [1] B.D.CULLITY : “X線回析要論”, アグネ承風社 (1980)
- [2] 坂田亮 : “熱電変換-基礎とその応用-”, 裳華房 (2005)