

専攻		学籍番号		指導教官氏名	
申請者氏名	志 賀 信 哉				

論 文 要 旨

論文題目	メカニカルアロイング法による β -FeSi ₂ 熱電材料の高性能化 およびその基礎原理に関する研究
------	--

(要旨 和文 1,200 字程度)

(1)

新材料創製手段として注目されているメカニカルアロイング(MA)による合金化の基礎原理に関する考察を行った。さらに MA の実用化の一つの応用例として、MA を利用した β -FeSi₂ の作製を行った。これは、 β -FeSi₂ 熱電材料の作製行程簡素化および熱電性能の高性能化を目的としたものである。以下に、本論文で明らかとなった主な事項を要約する。

初めに、メカニカルアロイングによる合金化原理に関する基礎的知見を得ることを目的として、次の二つの事項について考察した。一つは MA 粉末中のエネルギー変化についてである。まず、MA 粉末中のエネルギーは原子の結合に関係する化学的エネルギーと原子の配列の乱れに関する非化学的エネルギーに分類されることを記した。さらに、非化学的エネルギーとしては 1. 表面エネルギー、2. 弾性歪みエネルギー、3. 転位エネルギー、4. 粒界エネルギーがあり、これらの大きさの概略値を計算した。その結果、MA により粉末に蓄積される非化学的エネルギーの大部分は粒界エネルギーである事を明らかにした。二つ目は原子の混合過程に関することである。固相状態のまま合金化を達成するためには、十分に両原子が混合されることが必要条件である。MA 中の粉末はミリングボールの衝突時にすべり変形を受けると思われ

る。ここでは、繰り返しのすべり変形により原子が移動し混合していく様子をシミュレートした。その結果、単純なすべり変形の繰り返しにより、異種原子が混合されることを明らかにした。また、 ΔH が正の場合に原子混合が起こるか否かは機械的な原子の強制移動と化学的エネルギー上昇に起因した混合に対する反発力とのかねあいで決まることから、 ΔH が正の場合には、MAでは混合しきれない ΔH の臨界値が存在することを述べた。

次に、MAによる β -FeSi₂熱電材料の作製およびその熱電特性の測定を行った。 β -FeSi₂を従来の溶解法で作製する場合には、共晶および包析という複雑な反応を経るために、冷却後に長時間の熱処理を必要とする。これに対して、MAを利用すれば純Fe、純Si粉末を出発材としたFe₃₀Si₇₀組成混合粉末を720ksMAした後、適切な温度に加熱するだけで β -FeSi₂単相を得ることが可能である。また、MAにより作製した β -FeSi₂の熱電特性は溶解法で作製したそれを上回る。これは、MA材の特徴の一つである微細結晶粒組織に起因していると考えられる。つまりフォノン散乱の効果が顕著になり格子振動による熱伝導率が低下したためである。このように、MAを利用して β -FeSi₂を作製することにより、その作製行程が簡素化できるうえに熱電特性が向上することを明らかにした。

その他、熱電半導体と良導体との単純な複合化は熱電性能の向上にはつながらないことや、 $\text{Fe} + (7.5\sim 9)\text{Si} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末のMAおよびその後の加熱により β -FeSi₂中へ酸素を約25at%添加することができることなどを明らかにした。