



高マンガンシリサイドの高温X線回折実験

Swapnil Ghodke, 崔 城豪, Robert Sobota, 竹内 恒博
豊田工業大学

キーワード : 熱電材料, 構造相変態, 経時劣化

1. 背景と研究目的

熱電材料を利用した発電素子におけるエネルギー変化の効率は, 無次元性能指数 $ZT = S^2\sigma T / \kappa$ の増加関数である. ここで, S, σ, κ はそれぞれ, ゼーベック係数, 電気伝導度, 熱伝導度である. 現在実用化されている材料が呈する ZT は 1 以上であるものの, 材料の毒性や希少性が問題となっている. MnSi_y (高マンガンシリサイド, 以下 HMS と略す) は, $ZT=0.6$ 程度を示す安価で安全な熱電材料として知られている. 性能的には実用材料より劣るものの, 構成元素が安価であることと, 資源量が多いことで注目を集めている. 性能についても, 構成元素を重元素で部分置換することで $ZT = 1.04$ が得られることも報告されている.

HMS の実用化の際に, 性能の経時劣化が問題となっている. この経時劣化の原因を突き止め, 性能の低下を抑えることが必要である. そこで, 本申請課題では, 高温における MnSi_y の構造解析を行うことを目的に, BL5S2 にて粉末 X 線回折実験を行った.

2. 実験内容

試料は, $\text{Mn}_{36.6}\text{Si}_{63.4}$, $\text{Mn}_{34.6}\text{W}_{2.0}\text{Si}_{63.4}$, $\text{Mn}_{26.6}\text{Fe}_{10.0}\text{Si}_{63.4}$, $\text{Mn}_{30.6}\text{Re}_{6.0}\text{Si}_{63.4}$, $\text{Mn}_{34.6}\text{Re}_{2.0}\text{Si}_{63.4}$ を用いた. 試料は, $\phi 0.2 \text{ mm}$ と $\phi 0.5 \text{ mm}$ の石英キャピラリーに封入し, 室温, 300°C , 600°C にて, 21 keV の放射光を用いて室温にて粉末回折パターンを測定した.

3. 結果および考察

すでに物性測定から明らかになっていた事実として, $\text{Mn}_{36.6}\text{Si}_{63.4}$ は物性に強い経時変化を示すが, $\text{Mn}_{34.6}\text{Re}_{2.0}\text{Si}_{63.4}$ では経時変化がほとんど観測されない. 今回実施した放射光粉末 XRD 回折実験により, 物性に経時変化を示す $\text{Mn}_{36.6}\text{Si}_{63.4}$ は高温において不純物相が析出するとともに, HMS 相の構造が変化することがわかった. 一方, 物性に経時変化を示さない $\text{Mn}_{34.6}\text{Re}_{2.0}\text{Si}_{63.4}$ では, 不純物相の析出や簿相の構造変化が観測されることがわかった. このことは, 両者において状態図における HMS 相の単相領域に違いがあり, Mn-Si 合金系では高温でその組成領域が狭まるのに対し, Mn-Re-Si 合金系では高温での単相領域の先細りが抑えられていると判断する. Re の原子半径は Mn よりも 10% 程度大きいことから, この原子半径 (電子軌道半径) の違いが自由エネルギーの変化として現れたと考察した.

なお, $\text{Mn}_{34.6}\text{W}_{2.0}\text{Si}_{63.4}$ において $\text{Mn}_{36.6}\text{Si}_{63.4}$ と同様の不純物相の析出に伴う構造変化が観測されたが, $\text{Mn}_{26.6}\text{Fe}_{10.0}\text{Si}_{63.4}$, $\text{Mn}_{34.6}\text{Re}_{2.0}\text{Si}_{63.4}$ では, それが観測されることはなかった.

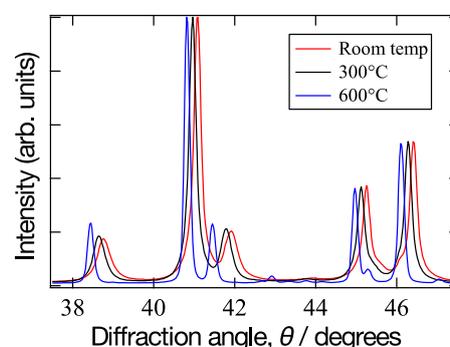


Fig.1 $\text{Mn}_{36.6}\text{Si}_{63.4}$ の回折パターン

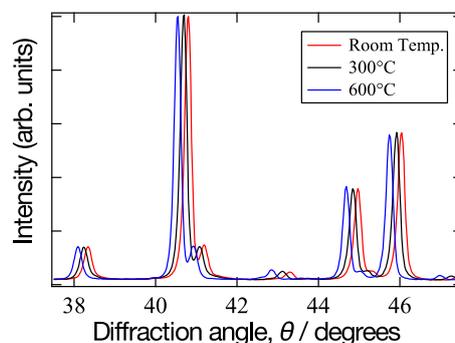


Fig.2 $\text{Mn}_{30.6}\text{Re}_{6.0}\text{Si}_{63.4}$ の回折パターン