

FeSi₂ 焼結体の作製工程の改良と熱電特性An Improvement of production process of FeSi₂ sintered compacts and thermoelectric propertiesEE 14 佐藤 遼太
指導教員 加藤 雅彦

1. はじめに

FeSi₂ 素子は通常焼結体を用いられており、焼結体は真空中で作製される。本研究では Cu を添加した FeSi₂ が大気中で焼結が可能かどうか調査した。大気中で焼結が可能ならば、真空装置が不要になるのでより経済的に素子を作製することができる。

通常大気中において焼結を行うと、酸化してしまい、焼結が進行しないことが考えられる。しかし Cu を入れることにより、焼結時において α -Fe₂Si₅ 相が β -FeSi₂ と Si に分解し、分解した Si が表面に SiO₂ などの酸化皮膜を形成すれば、内部が酸化されずに焼結が進行すると考えられる。

そこで本研究では、Cu の添加量や焼結条件を変化させることによって、大気中で焼結が可能かどうか検討し、焼結体の熱電特性を調べることを目的とした。

2. 実験方法

仕込み組成は p 型が Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si_{2.1} に Cu を 1.0、2.0、3.0、5.0wt% 添加したものと、Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si_{2.5} に Cu を 2.0wt% 添加した 5 種類を作製し、n 型は Fe_{0.96}Co_{0.04}Si_{2.1} に Cu を 0.5、1.0、2.0 wt% 添加した 3 種類を作製した。作製方法を以下に示す。

原料を秤量し、アーク溶解でインゴットを作製した。それを鉄乳鉢、自動乳鉢の順で微粉碎し粉末には結合剤として 5wt%PVA 水溶液を加え、水分を蒸発させた後 50~143MPa で仮プレスし、乳鉢で碎き、ふるいを使い粒径を 180~355 μ m の団粒に揃えた。本プレスは 366MPa で圧粉体を成形し、焼結温度 1160~1176°C で温度を変化させて大気中で 6 時間の焼結を行った。また、PVA が酸化除去される 400°C まで空気を炉内に送風した後 400°C を超えたら送風を止める方法と焼結温度まで送風を続ける方法で行った。

焼結したままで熱電能が測定可能だった試料のみ、さらに 800°C で 2 時間の熱処理を施した。作製した

焼結体の特性を測定するため、X 線回折、密度測定、熱電能測定および比抵抗測定を行った。

3. 結果

熱処理を施し、表面を研磨した焼結体を X 線回折したところ、Fe と Si の化合物である β -FeSi₂、 α -Fe₂Si₅ 及び ϵ -FeSi の他に SiO₂ 及び Fe₂O₃ 等の酸化物が確認された。SiO₂、Fe₂O₃ が検出されたことで内部まで酸化されていることが分かった。

作製したままの試料表面からは、すべての試料に共通して SiO₂ が確認されたことから、SiO₂ が皮膜として内部の酸化を防いでくれる可能性があるが、上述のように試料内部にも酸化物が検出されたことから酸化を完全に防ぐことができていないことが分かった。しかし、p 型、n 型ともに β 相が X 線回折により測定されたことから、大気中焼結が行える可能性が出てきた。大気中で焼結し 2 時間の熱処理を施した試料の室温における熱電能を測定した結果を表 1 に示す。真空中で焼結した試料の熱電能に対して、p 型では 46.1%、n 型では 46.8% の値であった。

また X 線回折より、これらの試料には ϵ 相が多く存在していたことから、さらに熱処理時間を長くすることで β 相の生成量が増え、熱電能の値が向上すると考えられる。

表 1 大気中で焼結した FeSi₂ 焼結体の熱電能

試料名	熱電能 [μ V/K]
p 型 Cu3wt% 添加 (1176°C 送風焼結)	155.20
n 型 Cu2wt% 添加 (1166°C 送風焼結)	-90.44

4. おわりに

Cu を添加した FeSi₂ は大気中で焼結が行える可能性があることがわかった。熱電能は真空中で焼結した素子の約 46% の値を示した。熱電能の値は低かったが熱処理時間を増やし、Cu の添加量や焼結温度を変えることで改善できると考えている。