

大気中焼結したFeSi₂のCuおよびAl添加効果 Effect of Aluminum and Copper Addition on FeSi₂ Sintered in the Atmosphere

学籍番号 07606 氏名 新関 尚宏

指導教員 加藤 雅彦

概要

耐熱、耐酸化性に優れている遷移金属ケイ化物の中から資源的に豊富な鉄とケイ素を原料とする鉄ケイ化物FeSi₂を取り上げ、その実用化に向けて作製コストの削減を目的として大気中での焼結体の作製を試みた。Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si_{2.1}+Xwt%Cu+Ywt%Al (0≤X,Y≤5)の仕込み組成で作製を行い、熱電特性の測定と組織観察を行った。Alを2wt%以上添加し作製した焼結体の表面には焼結時に耐酸化性を持つ皮膜を形成させることができた。組織観察により皮膜は従来の試料表面とは異なり緻密で滑らかな状態であることも確認された。また、Alを2wt%以上とCuを同時添加した焼結体からは、熱電能を真空中で作製された焼結体の80%程度を得られ、この皮膜が大気中での焼結体作製において重要な足掛かりとなる見解が得られた。

1. はじめに

現在、環境問題が深刻に取り上げられ、再生可能なエネルギー発電へ関心が高まると共に、限りある資源の中でエネルギーをいかに有効的に使用するかが課題として挙げられる。その対策として熱を直接電気に変換できる熱電半導体などを使用したエネルギーの有効利用や多様化に伴う技術が注目されている。熱電半導体の中でもFeSi₂は原料となる材料が鉄とケイ素であること、従来の元素半導体とは異なり構造敏感性でないため工業用原料(純度98%程度)を使用しても十分な特性が得られることから経済性に優れ、製造法や耐候性、熱電特性においても実用に適した安価な熱電材料として注目されている⁽¹⁾。

鉄ケイ化物は、低温の半導体相FeSi₂(β相)から高温の金属相Fe₂Si₅(α相)、FeSi(ε相)へ相変化する事が知られている。作製した時点での焼結体は高温の金属相となっており、半導体相とするには長時間の半導体化熱処理を要する。これまでの研究により、FeSi₂組成の焼結体にCuを添加することでα相の分解反応(α→β+Si)が促進され、β相を生成する為の熱処理時間を大幅に短縮できることが分かった⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。熱処理時間とCuの添加量が熱電特性に及ぼす影響も詳細に調べられた⁽⁶⁾。

近年、真空中で作製されたFeSi₂焼結体にCuを表面に塗布し、大気中で熱処理を施したところ、Cuメッキと焼結体の境界においてSiO₂の酸化皮膜が形成されていることが分かった⁽⁷⁾。FeSi₂は元来耐酸化性に優れているため、焼結時にSiO₂のような耐酸化性の皮膜を有効に形成できるのであれば、大気中で焼結することも可能となることが期待された。

鉄ケイ化物の研究は、その原料の経済性に優れた面などから熱電特性の向上に強く注がれている。実用化には特性の向上は当然のことであるが、本研究においてはこれまでの比較的lowコストな作製方法として行われてきた冷間プレス・常圧焼結法から真空装置を排除した新しい作製方法を提案し、実用化への新しいアプローチを行った。

大気中で焼結体を作製するためにCuおよびAlを添加し、熱電特性および組織観察を行った。添加物の検討はこれまでの研究結果に基づき行い、まず初めにCuを添加した場合について検討し、その実験結果に基づいてさらにAlを添加した焼結体の熱電特性や組織について検討を行なった。

2. 実験方法

原料として純度3N (99.9%) の電解Fe、純度5N (99.999%) の多結晶Si、純度3N (99.9%) の電解Mn、純度4N (99.99%) の無酸素Cu、純度4N (99.99%) のAl線を用いた。仕込み組成はFe_{0.92}Mn_{0.08}Si_{2.1}+Xwt%Cu+Ywt%Al(X,Y=0~5.0)とし、CuとAlはFe_{0.92}Mn_{0.08}Si_{2.1}に対する重量比に対して添加した。Siが過剰な組成となっているのは粉末化の工程でFeが混入されることを考慮したものである。

原料を秤量し、アーク溶解炉を用いて1.2気圧のArガス雰囲気中で溶解し、30gのボタン状インゴットを作製した。インゴットは鉄乳鉢により350μm以下に粗粉碎した後、アルミナ製自動乳鉢を用いてエタノールを加えながらスリラー状に保ち、粒径3μm程度に微粉碎した。結合剤としてポリビニルアルコール(PVA)を試料の重量に対して1wt%となるように加えて攪拌した後、水分含有量が8~10%程度まで乾燥させ、円形ダイスに充填し50MPaの圧力で成型し、軽く砕いてふるいを用いて355~180μm程度の団粒に分級した。団粒を8mm×32.5mmの長方形ダイスに充填し、油圧プレス機を用いて370MPaの圧力で成型した。

圧粉体を電気炉内に置き、昇温速度80°C/hで室温から400°Cまで空気送風しながら焙焼し、結合剤を酸化除去した。400°Cから200°C/hで焼結温度1170~1200°Cまで昇温して3~6h保持した後、室温まで炉冷した。比較用の真空中焼結試料は、焙焼工程後の焼結時にロータリーポンプを用いて電気炉内を0.1Pa程度まで真空排気して作製した。精密切断機を用いて焼結体から3mm×10mm×1mmの小片を切り出し、熱処理を行った。真空中焼結体は表面を研磨し大気中で熱処理を施しても熱電特性に大きな影響は見られないが、大気中焼結体は表面を研磨してから熱処理を施すと特性が大きく低下してしまうため、特性を測定する試料は全て、研磨の行われていないものを用いて熱処理を行った。熱処理は大気中、800°Cで、0~36h行った。焼結体の表面は耐水研磨紙#600を用いて研磨した。

熱電能αは、室温で試料の長手方向に0~2K程度の温度差を約0.2Kステップで与え、各々の温度差に対する熱起電力を測定した。試料の両端面は、一端を白金ヒーターに、もう一端を銅板ヒートシンクに、1mmのインジウム板を挟み固定した。温度および熱起電力の測定には、試料の両端に接触させた銅-コンスタンタン熱電対を用いた。各々の温度差に対する熱起電力をグラフにプロットし、直線の傾きより温度差1Kにあたる熱起電力を求め、熱電能とした。比抵抗ρは、2端子2探針法を用いて室温で試料の長手方向に±50および±100mAの電流を流し、試料中心付近の電圧降下を間隔2mmの探針で測定した。電流端は、試料の両端に超音波半田ごてを用いてセラソルザ(セラミック用半田)を塗布した後、銅線を半田付けた。

X線回折はディフラクトメータ(XRD)を用いて、15°~90°の範囲で測定を行ない、PDFデータと比較し同定分析を行った。蛍光X線分析(XRF)は、オーダー分析として、原料に用いた元素を指定し、簡易的な定量を行った。

組織観察は、常温重合樹脂(テクノビット4000)で固定した試料を#800までの耐水研磨紙と1μmのアルミナにより鏡面研磨し、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。

3. 結果

大気中で作製された無添加FeSi₂の焼結体は、試料表面と内部が茶色く変色していた。通常圧粉体から焼結体を作製したときに見られる収縮が見られなかった。研磨を行っても金属光沢は無く、外力を加えると容易に砕けてしまうほど脆かった。X線回折を行った結果、FeとSiの酸化物のピークが強く検出された。よって、無添加FeSi₂の大気中焼結は困難であると判断した。

Cuのみを添加した場合、Cu添加量の増加に伴って大きな熱電能を得ることができ、熱電特性が最も良かったものでは真空中焼結試料の75%程度の値を得ることができた。X線回折においてFeの酸化が抑制されていることが分かり、α相の分解反応の際に析出したSiが優先的に酸化し、Feの酸化を抑制したと考えられる。焼結体を研磨すると金属光沢が見られ、無添加試料に見られた茶色い変色も無かったが、比抵抗は真空中の数100～数1000倍と大きな値であり、Cu添加のみでの大気中焼結は困難であることがわかった。Cuのみの添加ではSiがFeよりも優先的に酸化し、無添加試料よりは試料全体の酸化は抑制したが、期待した皮膜の状態でのSi酸化物は見られず、Siの酸化物は試料内部まで確認された。

Cu添加の結果から、Siよりも優先的に酸化し、Siの酸化を抑制する新たな添加物が必要であると考えた。AlはSiよりも酸化しやすいことや、Siより価電子数が1つ少ない元素であることから、p型FeSi₂の特性向上にも寄与すると考え、添加を試みた。

Alのみを添加した場合、焼結体には収縮が見られ、X線回折の結果からSiの酸化物のピークが減少しており、試料内部の酸化を抑制していることがわかった。また、Alを2wt%以上添加した焼結体の表面には、光沢のある緻密で滑らかな皮膜が形成されることが分かった。皮膜をX線回折した結果、期待したSiO₂のピークは弱かったが、光沢があることからガラス質になっていると考えられた。しかし、Alの添加によって皮膜が形成されたのにもかかわらず、Alの化合物が検出されなかったことから、XRFによってAlの追跡を行なった。皮膜の有無に関わらず、試料表面で観察される蛍光X線のピークは同様であり、Fe、Si、Al、Mn、Cu、Oの6種類であった。XRFでは化学結合の状態や結晶構造は判定できないため、同一組成で皮膜が形成されたものとされなかったものとの比較を行った。その結果を表1に示す。

横線(一)で示したところはアーク溶解時の試料と定量的に変化がなかったことを示し、分光強度の増減を矢印の方向と長さで示してある。皮膜が観察されなかった試料では、アーク溶解時に比べてFeとMnの量が増加していた。皮膜が観察された試料ではMnの量に変化はなく、Feは逆に減少していた。このことから、皮膜が観察されなかった試料ではFeとMnが表面で多く酸化していると考えられる。皮膜が観察された試料ではSiの量が増加していることから、形成された皮膜はSiを多く含んでいると考えられる。

Alのみの添加では熱電能を得ることができず、比抵抗の測定結果と報告されている結果より⁽⁸⁾、Alの添加によってβ相への分解反応が抑制されたためと考えられる。

CuおよびAlを同時添加した焼結体では、β相の生成を促進させ、Feの酸化を抑制すると共に、収縮を促し、試料内部の酸化を抑制し、Alを2wt%以上添加した時に光沢のある皮膜を形成できた。

CuとAlを2wt%以上添加した場合、熱電能は真空中焼結の場合の80%程度の値を得ることができた。このことは、相乗効果によって、Alによるβ相への分解反応を抑制する効果と、Cuによる分解を促進させる効果によって補っていると考えられる。さらにAl添加によって耐酸化性保護皮膜が形成され、Cuのみの添加に比べて比抵抗を1/10程度にまで減少させることができた。

図1に無添加、Cu添加、CuおよびAl添加試料の内部のX線回折結果を示す。図1からは酸化物(SiO₂、Fe₂O₃)のピークが

CuとAl添加に伴って減少すると共に、鉄ケイ化物(α-Fe₂Si₅、ε-FeSi)のピーク強度が増加していることが伺える。回折角22度付近に強く見られるSiの酸化物のピークは、無添加、Cu添加、皮膜が形成されたCuおよびAl添加の順に減少していることが伺える。Feの酸化物のピークに至っては、皮膜が形成されたCuおよびAl添加試料では確認できなかった。

4. おわりに

CuとAlを2wt%以上を同時添加し大気中で作製された焼結体は、真空中で作製された焼結体と比べて80%程度の熱電能を得ることができた。これはAl添加によって形成された耐酸化性を持つ皮膜が試料の酸化を抑制したためと考えられる。しかし、Alがどのような形で試料内に存在しているかを解明していく必要がある。比抵抗は真空中で作製された試料に比べ数10～数100倍と大きな値であるが、焼結条件および成膜条件などについてさらに検討をくわえることにより今後の実用化が近づくと考えられる。

参考文献

- (1)坂田 亮編: 熱電変換工学 基礎と応用, リアライズ社, (2001), pp.199-209.
- (2)H. Nagai, S. Katsuyama, S. Nakayama, H. Kobayashi, K. Majima and M. Ito: Mater. Trans. JIM, 39(1998), pp.515-521.
- (3)K. Nogi and T. Kita: Mater. Trans. JIM, 41(2000), pp.815-821.
- (4)H. Ito, H. Nagai, T. Tanaka, S. Katsuyama and K. Majima: Mater. Trans. JIM, 41(2000), pp.857-864.
- (5)K. Nogi and T. Kita: Mater. Trans. JIM, 42(2001), pp.862-869.
- (6)大橋弘幸, 鶴飼寿弘, 粕谷 永, 加藤雅彦, 大杉 功, 小島勉: p型およびn型FeSi₂焼結体のCu添加効果, サレジオ工業高等専門学校研究紀要32(2006), pp.71-76.
- (7)磯田幸宏, 大杉 功, 加藤雅彦, 今井義雄, 篠原嘉一, 小島 勉: 半導体系熱電材料における耐環境性被覆膜の自己形成法, 特開2007-158197, 2007-06-21.
- (8)井藤幹夫, 永井 宏, 田中高志, 勝山 茂, 真島一彦: β-FeSi₂熱電材料の焼結性に及ぼすAl, Cu添加の影響, 熱電変換研究会, (1998), pp.48-49.

表1 蛍光X線分析結果

元素	皮膜有り	皮膜無し
Fe	↓	↑
Si	—	↓
Mn	—	↑
Al	—	—
Cu	—	—

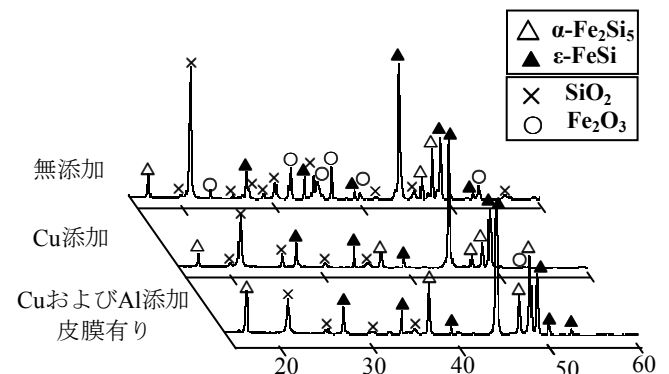


図1 X線回折結果の比較