

CrSi₂焼結体の作製条件の改良と熱電特性An Improvement of Production Process and Thermoelectric Properties of CrSi₂ Sintered CompactsEE10 岡 裕也
指導教員 加藤 雅彦

1. はじめに

熱電半導体とは、熱を電気に変換する事ができる半導体である。CrSi₂とCoSiは耐熱・耐食性に優れた熱電半導体であり、1000 以上の大気中でも表面保護無しで使用できる。この2つは融点がそれぞれ 1500 および 1450 と高く、p形をCrSi₂、n形をCoSiにしたp-n接合素子とすれば、より高温の熱源からエネルギーを回収できる。比抵抗はそれぞれ $9.1\sim 14 \times 10^{-6} \cdot \text{m}$ および $1.4\sim 1.7 \times 10^{-6} \cdot \text{m}$ と小さく、熱電能はそれぞれ $86\sim 180 \mu\text{V/K}$ および $-60\sim -80 \mu\text{V/K}$ が得られる。

本研究室ではCrSi₂-CoSi熱電素子の研究が行われてきたが、試作されたCoSiの熱電能が文献値に比べて低く、昨年度までの研究でCoSiにNiを添加する等の改善で $-57 \mu\text{V/K}$ まで向上された。

本研究では素子のもう片方のCrSi₂を改良しようと思い、焼結体を試作したが、そのCrSi₂焼結体は熱電能が $57 \mu\text{V/K}$ 、比抵抗が $8.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ 、密度比が 87%、と比抵抗の値を除き、特性が文献値と比べて低い事が分かった。過去に作製されたCrSi₂-CoSi熱電素子でもCrSi₂の方の密度比は全体的に 83~86%と低く、今の作製工程ではCrSi₂の密度が低くなってしまわないかと考えた。

そこで本研究では密度を向上させる事ができたならば、熱電特性が改善・向上できるのではないかと考え、CrSi₂の作製条件の改良を目的として行った。

2. 実験方法

原料には純度 99.2%の電解Crと純度 99.999%の高純度Siを用いてCrSi₂の組成で秤量し、Ar雰囲気中でアーク溶解してインゴットを作製した。インゴットは自動乳鉢にて微粉碎し、結合剤としてPVAを粉末の重量に対して 1wt%になるように入れ、仮プレスした。再び試料を砕き、ふるいで粒径を 180~355 μm に揃えた団粒とした。ダイスに充填して 376MPaでプレスし、圧粉体に成型した。圧粉体を電気炉に入れ、PVAを酸化除去するため炉内を送風しながら、400 まで昇温して焙焼した。400 に到達したら送風を停止し、炉内を真空ポンプで真空にして 1350 で 3 時間焼結した。

これまでのCrSi₂は上記の作製工程で行ったが、本研究の目的である焼結体作製条件の改善として、次の2点を変更した。

[1] 粉碎時間

[2] 結合剤として添加する PVA 量

[1]では自動乳鉢にかける 1g 当りの時間を 6min/g と 3min/g に分けて粒径の大きさを調整し

た。[2]ではPVAの量を 0.5、1 および 2wt%と変えた。また、焼結温度は 1375 に上げた。

作製した試料の熱電特性は以下の方法で測定した。焼結体の表面を研磨し、X線回折を行った。熱電能は室温で試料の長手方向に 0~数 K の温度差 T を 0.2K 程度のステップで加え、各 T の熱起電力を測定して求めた。密度はマイクロメーターによる測量法と浮力法で求めた。比抵抗は室温で試料に $\pm 50\text{mA}$ 、 $\pm 100\text{mA}$ の電流を流し、中心部分 2mm の電圧降下を計測して求めた。出力因子は熱電能と比抵抗から求めた。

3. 結果および考察

作製したCrSi₂焼結体の熱電特性を表1に示す。

表1 CrSi₂焼結体の熱電特性

粉碎時間が 6min/g				
PVA 添加量 [wt%]	熱電能 [$\mu\text{V/K}$]	比抵抗 [$\mu \cdot \text{m}$]	密度比 [%]	出力因子 [$\text{mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$]
0.5	72	7.1	87	0.74
1	82	7.5	87	0.90
2	84	9.5	88	0.75
粉碎時間が 3min/g				
PVA 添加量 [wt%]	熱電能 [$\mu\text{V/K}$]	比抵抗 [$\mu \cdot \text{m}$]	密度比 [%]	出力因子 [$\text{mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$]
0.5	91	13	88	0.62
1	89	14	87	0.54
2	93	9.7	89	0.89

6min/gと3min/gの粉碎時間の条件を比べた場合では、熱電能は3min/gの方が高い。PVA添加量が増えると熱電能および密度は向上する傾向にある。X線回折で焼結体の相に一部CrSiが混ざっている事が確認され、仕込み組成でSi量を増やす必要があると考えられた。そこで表1で良好な値を示した3min/g・PVA添加量2wt%という条件を用い、Siを増やしたCrSi_{2.1}の組成で焼結体を作製した。焼結温度はさらに上げて1385 とした。熱電特性の測定結果を表2に示す。

表2 CrSi_{2.1}焼結体の熱電特性

熱電能 [$\mu\text{V/K}$]	比抵抗 [$\mu \cdot \text{m}$]	密度比 [%]	出力因子 [$\text{mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$]
84	7.7	91	0.91

熱電能が僅かに下がったが、比抵抗の減少が大きかったために出力因子が向上した。

4. おわりに

CrSi₂焼結体の作製工程条件を検討した結果、粉碎時間を3min/g、PVAの量を2wt%としたものが、熱電能および比抵抗に優れ、密度比も90%近くまで向上した。CrSi_{2.1}の組成で作製する事によって、出力因子が向上した。