

CrSi₂ 焼結体の作製条件の検討Examination of Production Process of CrSi₂ Sintered CompactsEE29 田島 大地
指導教員 加藤 雅彦

1. はじめに

熱電半導体とは、熱エネルギーを電気エネルギー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、この2つは融点がそれぞれ 1500 および 1450 と高く、熱電能が大きく、FeSi₂ のような 100 時間以上もの半導体化熱処理が不要なので高温用熱電半導体として研究・開発されている。

本研究室では CrSi₂-CoSi 熱電素子の研究が行われてきており、昨年度までの研究で n 形部の CoSi に Ni を添加することにより比抵抗を減少することができた。また昨年度の研究で、p 形部の CrSi₂ の作製条件として、自動乳鉢による粉碎時間および PVA 添加量を検討した結果、粉碎時間を 3min/g、PVA 添加量を 2wt%としたものが最も良い焼結密度が得られた。しかし本研究において、その条件で CrSi₂ 焼結体を作製したが、密度比は 80% 前半と低い値になった。

そこで本研究では、より高密度の焼結体を作製するために作製条件を更に見直し、粉碎時間、PVA 添加量に加え、焼結条件についても検討を行うことを目的とした。

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 スクラップを用いた。作製工程中に Si が減少することを考慮し、仕込み組成 CrSi_{2.15} で秤量し、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で粉碎し、自動乳鉢で粉碎する時間をインゴット 1g 当たり 3、6、9min と変更することによって粉末粒径を変えた。結合剤として PVA を粉末に添加する際、添加量を 0.5、1、2wt%と変えて、50MPa で仮プレスした。再び試料を砕き、ふるいで粒径を 180~355 μ m に揃えた。ダイスに充填して 376MPa で冷間プレスし、圧粉体に成型した。圧粉体を電気炉に入れ、PVA を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所定の温度で 3h 焼結した。焙焼温度は 300、200、焙焼無し の 3 条件、焼結温度は 1360、1370 の 2 条件で行った。

作製した焼結体の表面を研磨し、X 線回折を行った。試料の熱電特性は以下の方法で測定した。熱電能 α は室温で試料の長手方向に 0~数 K の温度差 ΔT を加えていき、各 ΔT の熱起電力を測定して求めた。密度は浮力法で求め、理論密度に対す

る焼結体の密度比を算出した。比抵抗 ρ は室温で試料に ± 50 mA、 ± 100 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 α^2/ρ により求めた。

3. 結果および考察

PVA 添加量を 0.5wt%にした粉末は、冷間プレスの際に亀裂が入ってしまった。よって、検討は亀裂の無い圧粉体を成型できた PVA 添加量が 1 および 2wt% の場合のみ行った。

焼結体の X 線回折の結果から、仕込み組成を CrSi_{2.15} にすることにより、CrSi₂ 単相になることが分かった。

焼結温度 1370 の条件で作製した焼結体の密度比を表 1 に示す。この結果より、粉碎時間が増えるほど密度は向上することがわかった。

良好な値を示した粉碎時間 9min/g の CrSi₂ 焼結体の熱電特性を表 2 に示し、昨年作製された CrSi₂ 焼結体の熱電特性を表 3 に示す。昨年との結果と比べて、密度比は近づけることができたものの、熱電能は下がり、比抵抗は上がってしまったため、出力因子は半分近くに下がってしまった。

表 1 焼結温度 1370 -3h 焙焼温度 400

PVA 添加量[wt%]	2			1		
粉碎時間[min/g]	3	6	9	3	6	9
密度比[%]	83	83	88	75	83	88

表 2 CrSi₂ 焼結体の熱電特性 (9min/g)

PVA 添加量 [wt%]	熱電能 [μ V/K]	比抵抗 [$\mu\Omega \cdot m$]	出力因子 [$mW/(m \cdot K^2)$]
1	76.2	10.9	0.53
2	73.9	16.1	0.34

表 3 昨年度の CrSi₂ 焼結体の熱電特性

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

4. おわりに

仕込み組成を CrSi_{2.15} にすることにより CrSi₂ 単相になることが分かった。

作製工程条件を検討した結果、粉碎時間 9min/g で作製することにより密度比は向上し、熱電特性は PVA 添加量が少ない方が良い値になることがわかった。

しかし、密度比が 80% 台後半なので、作製条件の改良を引き続き行っていく必要がある。