

EE36 橋間 大鉄
指導教員 加藤 雅彦

1. はじめに

近年、環境問題などが騒がれている中で、排熱として捨てられてしまう熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換することの出来る熱電材料に注目が集まっている。特に、高温大気中で表面保護無しでの使用が可能な β -FeSi₂ は、主成分が資源の豊富な鉄とケイ素から構成されており、比較的安価な工業用原料(純度 98%程度)を使用しても十分な特性が得られる優れた点の多い熱電材料である。この鉄ケイ化合物の実用化には更なる作製コストの削減が必要であり、近年比較的 low cost である冷間プレス・常圧焼結法において真空装置を使わずに大気中で焼結する方法が検討された。結果は、大気中で焼結した p 型 FeSi₂ (Mn 添加)の熱電能は真空中で焼結したときの約 80%まで近づいたと報告されている。そこで本研究では、p 型の報告に基づき、n 型 FeSi₂ (Co 添加) に Cu や Al を添加して大気中焼結を行い、組織や熱電特性について調べた。また、添加量や焼結条件を変えたときの効果についても調べ、大気中焼結の可能性を探っていくことを目的とした。

2. 実験方法

仕込み組成 $\text{Fe}_{0.96}\text{Si}_{2.1}\text{Co}_{0.04} + X\text{wt}\% \text{Cu} + Y\text{wt}\% \text{Al}$ ($X=0\sim 5.0$, $Y=0\sim 10$)として原料を秤量し、溶解、粉末化工程を経て、焼結体を作製した。大気中焼結する際は焼結温度 1190 ~ 1200 で 3 ~ 6h 焼結を行い、真空中焼結する際は焼結温度 1170 ~ 1185 で 3h 焼結を行い、それぞれ比較を行った。焼結体は半導体化 (β 相化) 熱処理を 800 で 0 ~ 100h 行い、熱電能と比抵抗を測定し、X 線回折を行った。

3. 実験結果および考察

Cu を添加した FeSiCo を大気中で作製したところ、Fe の酸化を防ぐことはできたが Si が内部まで酸化してしまい、比抵抗が非常に大きくなってしまった。このことから Cu のみの添加による大気中焼結は困難であることがわかった。Cu と Al を同時に添加して大気中で作製した FeSiCo を X 線回折したところ、表面に Si の酸化皮膜が形成されて内部の Si の酸化を減少させることができ、熱電能も真空中で焼結したときの約 80%まで近づける事ができた。しかし比抵抗は真空中で作製したときの約 600 倍と非常に大きく、更なる酸化抑制の必要があることがわかった。Al の酸化抑制効果について詳しく調べるために、Al のみを 10wt% 添加した FeSiCo の大気中焼結を行った。なお、Al は β 相化抑制元素と報告されているため、熱電特性には期待せずに実験を行った。X 線回折結果から、Si が酸化皮膜を形成して内部の酸化は防いでいたものの、Al を含

んだピークは見当たらず、Al の酸化抑制効果を調べるといふ実験の目的は達成できなかった。ただし原因はわからないが、抑制されているはずの β 相のピークが出ており、Al を 10wt% 添加することで β 相化促進効果が現れるのではないかと考えられた。そこで Al を 5wt% および 10wt% 添加した FeSiCo を真空中焼結し、X 線回折を行って比較した。5wt% 添加の方は金属相である α 相と ε 相のピークのみ観察され、 β 相は全く確認されなかったが、10wt% 添加の方は β 相と ε 相のピークでほとんど構成されていた。このことから、Al は添加量によって β 相化を抑制したり促進したりするのではないかと考えられる。Al を 10wt% 添加した焼結体の熱電能は、焼結したままで 225 $\mu\text{V}/\text{K}$ が得られ、Cu を 0.5wt% 添加した焼結体を 100h 半導体化熱処理したものより大きい値を示した。Al は非常に有効な β 相化促進効果を持っている事がわかった。 β 相化促進の相乗効果を狙い、Al を 10wt%、Cu を 2wt% 添加した FeSiCo を大気中と真空中でそれぞれ焼結した。大気中で焼結したものは、X 線回折より Al の優先酸化が確認され、熱電能は真空中で作製した素子の約 85%まで近づいた。比抵抗は今まで大気中で作製した素子と比べて 10 分の 1 以下になり、真空中焼結した素子の約 20 倍まで近づいた。このことから Cu を添加したことにより Al の優先酸化が進み、比抵抗を小さくしたのだと考えられる。しかし真空中で焼結したものは比抵抗が非常に小さく、熱電能がほとんど出ないという金属的な挙動を示した。真空中焼結では、Al と Cu の同時添加により、 β 相化が抑制されてしまうことがわかった。これらの原因を推測すると、Cu と Al を添加して真空中焼結したときは、Cu と Al が反応して自由な Cu および Al 原子が減少し、実質比較的小さい Al だけを添加したときと同じ抑制効果となるが、大気中焼結では Al が酸化皮膜の形成に使われるため、Cu が自由に動けるようになり、Cu によって β 相化が促進されたのではないかと考えられる。

4. まとめ

Al を 10wt%、Cu を 2wt% 添加し、大気中焼結した FeSiCo は真空中焼結した FeSiCo と比べて熱電能が 85%、比抵抗が 20 倍まで近づいたので、大気中焼結の可能性が進んだと言える。本研究では Cu や Al などの添加量をだまかに分けて実験を行ってきたので、今後は Cu や Al の添加量を詳細に調べることで熱電特性の更なる向上が期待できる。また、大気中焼結した p-n 接合 FeSi₂ 素子を作製し、負荷特性を調べることで、大気中焼結の可能性の最終的な判断も行っていく必要がある。