

1. 緒言

熱電材料の性能は、性能指数 $Z=\alpha^2/(\rho\kappa)$ で表され、比抵抗 ρ および熱伝導率 κ が低いことが望まれる。熱伝導率の低い希土類元素の酸化物を添加することにより熱伝導率を減少させた研究もあるが^[1]、本研究では、強酸化性を持つ希土類元素を FeSi₂ に添加し焼結を行うことで、焼結体内部の酸素や不純物と希土類元素が結合し、希土類元素の周りに不純物が集中すれば試料全体の比抵抗が減少するのではないかと考え実験を行った。そこで、Dy や Eu といった強酸化力をもつ希土類元素を p 形 FeSi₂ (FeSiCr) および n 形 FeSi₂ (FeSiCo) に添加し、添加量や作製条件と熱電特性の関係を調べることを目的とした。

2. 実験方法

原料として、FeSiCr および FeSiCo 粉末、希土類元素 Dy を 1wt% 添加した FeSiCr+Dy および FeSiCo+Dy の圧粉体、希土類元素酸化物 Dy₂O₃ および Er₂O₃ 粉末を用いた。Dy₂O₃ および Er₂O₃ はそれぞれ FeSiCr および FeSiCo 粉末に 5wt% 添加した。成型した圧粉体を電気炉内に置き、ロータリーポンプで排気しながら昇温速度 200°C/h で 1180°C まで昇温後、3h 保持して焼結を行った後、800°C で 12h の半導体化熱処理を行い、その後室温まで炉冷した。作製した焼結体を耐水研磨紙#180 および#320 で直方体に正確に研磨し、焼結密度、熱電能 α 、および比抵抗 ρ を測定した。焼結密度は試料の重量を体積で除して求め、FeSi₂ の理論密度に対する相対密度 Dr を算出した。熱電能は室温で棒状試料の長手方向に 0~数 K までの温度差 ΔT を与え、各々の ΔT における熱起電力を測定し求めた。比抵抗は、2 端子 2 探針法を用いて室温で試料に ± 50 および ± 100 mA の電流を流し、試料中心付近 2mm の電圧降下を測定し求めた。組織は SEM により観察を行った。また、結果が優れたものはその後 800°C で 100h の半導体化熱処理を行い、同じように実験をそれぞれ行った。

3. 結果

無添加と Dy、Dy₂O₃ および Er₂O₃ をそれぞれ添加した FeSiCr と FeSiCo 焼結体(12h および 100h)の密度、熱電能および比抵抗の測定結果を表 1 および 2 に示す。また、成型する前にア

ク溶解を行ったものには「*」を付けた。その結果、密度は希土類元素を添加した試料の方が無添加の試料に比べ若干向上した。比抵抗は、希土類元素を添加した試料の方が無添加の試料に比べ若干の減少が見られ、100h の熱処理後は FeSiCo+Dy₂O₃ の比抵抗が大きく減少した。

表 1 12h 熱処理した FeSi₂ 焼結体の熱電特性

	相対密度 Dr [%]	熱電能 α [μ V/K]	比抵抗 $\rho \times 10^{-4}$ [$\Omega \cdot m$]
FeSiCr	92.3	137	1.58
FeSiCr + Dy(1wt%)	93.6	123	1.54
FeSiCr + Dy ₂ O ₃ (5wt%)	95.0	155	2.24
FeSiCr + Er ₂ O ₃ (5wt%)	97.5	107	1.57
FeSiCo	82.8	-164	1.01
FeSiCo + Dy(1wt%)	87.6	-163	0.92
FeSiCo + Dy ₂ O ₃ (5wt%)	96.0	-142	1.81
FeSiCo + Er ₂ O ₃ (5wt%)	96.0	-151	0.94

表 2 100h 熱処理した FeSi₂ 焼結体の熱電特性

	相対密度 Dr [%]	熱電能 α [μ V/K]	比抵抗 $\rho \times 10^{-4}$ [$\Omega \cdot m$]
FeSiCr + Dy(1wt%)	93.9	187	2.46
FeSiCr + Er ₂ O ₃ (5wt%)	95.1	156	2.41
FeSiCo + Dy(1wt%)	90.1	-136	0.94
FeSiCo + Er ₂ O ₃ (5wt%)	90.5	-152	1.04
FeSiCo + Dy ₂ O ₃ (5wt%)	96.7	-161	0.97
FeSiCo + Dy ₂ O ₃ (5wt%)*	90.1	-127	0.97

4. 結言

FeSi₂ の熱電特性を、比抵抗を減少させることによって向上させることを目的とし、希土類元素である Dy、希土類元素の酸化物である Dy₂O₃、Er₂O₃ をそれぞれ添加した FeSi₂ 焼結体を作製し、熱電特性を測定した。その結果、FeSiCo 粉末に Dy₂O₃ 粉末を混合して焼結・熱処理を行うことにより、焼結密度が向上し比抵抗が減少したが、希土類元素自体の効果については検討中である。

文献

- [1] 森川健太郎, 近内浩行, 溝口裕之, 杉原淳 “粉体および粉末冶金”, Vol.54(2007), pp.381-385.