

1. 緒言

本研究室では 1000℃以上の高温で使用できる CrSi₂と CoSi を接合させた熱電素子についての研究が行われてきたが、接合に成功したときの条件についてよくわかっていない部分が多い。そこで本研究では、焼結条件に着目し、複数の焼結条件で焼結体を作製することで接合条件を明らかにすることを目的とした。また過去の研究で特性の向上が見られた V 添加 CrSi₂ および Ni 添加 CoSi についても接合素子を作製して、無添加の場合と特性の比較を行った。

2. 実験方法

原料にはフレーク状の電解 Cr、電解 Co および電解 V、モンド Ni、高純度 Si スクラップを用い、CrSi₂ および CoSi の組成に、V および Ni を添加した試料は Cr_{0.995}V_{0.005}Si₂ および Co_{0.999}Ni_{0.001}Si の組成になるように秤量し、Ar ガス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で 3 時間粉碎し、結合剤として PVA を添加したのち、一旦プレスして仮成型した。これを再び砕きふるいを用いて粒径 180~355μm の団粒とした。CrSi₂ および CoSi の団粒を U 字型ダイスの先端で分岐させて充填し、376MPa で冷間プレスして圧粉体に一体成型した。圧粉体を電気炉に入れ、PVA を酸化除去(焙焼)するため炉内に送風しながら 400℃まで昇温した。400℃になったところで送風を止め、真空ポンプで炉内を真空にし、1200℃~1300℃に昇温して 3h~18h の間で焼結した。焼結条件は、次の通りである。

- (1) 1200℃で 12h 焼結
- (2) 1250℃で 12h 焼結
- (3) 1300℃で 3h 焼結
- (4) 1275℃で 6h 焼結
- (5) 1250℃で 18h 焼結

U 字型焼結体に 800℃の温度差をつけ、負荷特性を測定した。V、Ni を添加した Cr_{0.995}V_{0.005}Si₂-Co_{0.999}Ni_{0.001}Si 熱電素子も同様の測定を行った。また、熱電素子の接合状態を調べるために、電気抵抗を測定した。5mm 毎(接合部付近は 1mm 毎)に印をつけた熱電素子を定電流発生装置につなぎ、100mA の電流を流し電圧降下を測定した。

3. 結果

接合に成功した条件は、(1)、(2)、(5)であった。

(3)、(4)が接合しなかったのは、焼結温度が高すぎると収縮率の差が大きくなってしまふと考えられる。1200℃と 1250℃で 12h 焼結した Cr_{0.995}V_{0.005}Si₂-Co_{0.999}Ni_{0.001}Si 素子の負荷特性を図 1 に、電気抵抗による素子の接合状態を評価した結果を図 2 に示す。1200℃と 1250℃を比べると、1250℃の方が高い特性が得られた。電気抵抗により接合状態を評価した結果、接合部付近において急激な抵抗上昇は見られず良好な接合が得られていることがわかった。また、1250℃の方が僅かに低い抵抗値を示した。

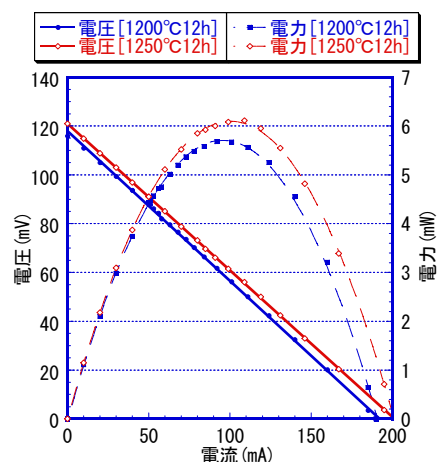


図 1 Cr_{0.995}V_{0.005}Si₂-Co_{0.999}Ni_{0.001}Si 素子の負荷特性

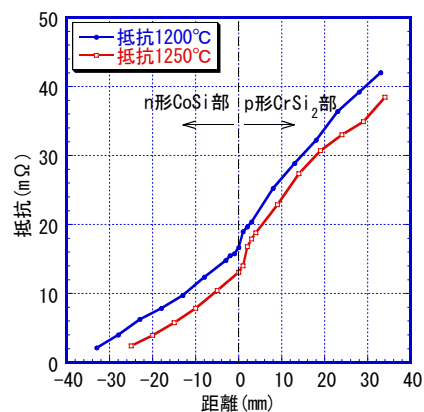


図 2 Cr_{0.995}V_{0.005}Si₂-Co_{0.999}Ni_{0.001}Si 素子の両端間における電気抵抗の変化

4. 結言

CrSi₂-CoSi 素子の接合条件を検討した結果、1250℃で 12h 焼結という条件が適していることがわかった。電気的な測定において、接合状態が良好であることが確認された。