CrSi₂のスリップキャスト法と熱電特性

大越 恒雄* 磯田 幸宏* 市田 俊司**
増本 剛*** 西田 勲夫*

J. Japan Inst. Metals, Vol.51, No.2 (1987), pp.148-156

Slip Casting and Thermoelectric Property of CrSi₂

Tuneo Ohkoshi*, Yukihiro Isoda*, Syunji Ichida**,
Katashi Masumoto*** and Isao Nishida*

Slip casting is one of the techniques used to produce ceramics, silicides and carbides with a complex shape. In this investigation, the effects of Fe, which contaminates pulverized CrSi₂, on the relationship between slip viscosity and pH, the density of green state and the thermoelectric property of the sintered CrSi₂ have been examined. The following are the results obtained.

The Fe content in CrSi₂ powder increased linearly with increasing time of ball-milling. After 8.85×10^5 s of milling, Fe of 2.3 mass% was introduced to the powder, an average particle size of which was 1.05 μ m. The slip viscosity increased and the apparent density of the green sample decreased with the Fe content. However, since the Fe acted as a sintering accelerator, the density of sintered CrSi₂ was increased. The thermoelectric power α , the electrical resistivity ρ and the power factor α^2/ρ of the sintered CrSi₂ were lower than those of high purity one at room temperature by about 21%, 30% and 11%, respectively. When the temperature difference was 800 K, however, the effective maximum power of the CrSi₂ was only a few percent lower than that of the high purity one and was independent of the Fe content in the CrSi₂ powder. Therefore, when the slip casting technique is applied to production of CrSi₂ powder, it is not necessary to remove the contaminating Fe, and CrSi₂ thermoelectric materials can thus be produced easily. As an application of the technique, sintered CrSi₂ caps with straight and complex shapes have been manufactured by way of trial.

(Received August 16, 1986)

Keywords: slip casting technology, chromium disilicide, thermoelectric materials, sintering, slip viscosity, thermoelectric properties, microstructure

I. 緒 言

遷移金属けい化物は、耐熱材料として開発されてきた化合物⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾であるが、CrSi₂, MnSi_{1.73}, FeSi₂ および CoSi は大きな熱電能を示し、比抵抗が比較的小さいので高温用熱電材料として興味ある物質である⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。また、これらのけい化物は低純度の工業用原料を用いても十分な熱電特性を示し、安価な熱電材料が得られるので、その製造技術の開発も期待されている⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。これらのけい化物の中で、CrSi₂ は他のけい化物に比べ熱電性能指数が大きく、しかも融点が高いため高温の大気中で利用できる熱電

材料として優れた性能をもつ⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

一方、スリップキャスト法は古くから窯業で行われている粘土製品の成形技術であり、金属、酸化物、炭化物などの粉末を適当な電解質溶液中に分散させた、いわゆるスリップを石膏鑄型に流し込み、水分を鑄型に吸収させて成形体(グリーン試料)を作る方法である。この方法は冷間プレスやホットプレス法では簡単に製作する事のできない複雑な形状の製品を製造する場合に有用であり、しかも高級、高価な設備を用いなくても、手軽に成形体を作ることができるという特徴をもつ。現在、この技術は、金属⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾、窒化物⁽¹⁵⁾、炭化物⁽¹⁶⁾、酸化物⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、などの粉末を用いた成形品の製造に応用されている。けい化物については、

* 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

** 山武ハネウエル株式会社(Yamatake Honeywell K.K., Fujisawa)

*** 東北大学工学部材料物性工学科(Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

MoSi₂ 発熱体⁽¹⁹⁾ および CrSi₂ と CoSi 熱電材料⁽²⁰⁾ に対するスリップキャスト法に関する基礎的な研究がなされている。

この研究は、上記のスリップキャスト法の特徴を利用した CrSi₂ 熱電材料の安価な製造技術の開発にあたり CrSi₂ の粉碎工程において必ず混入する不純物の鉄がスリップの粘度、焼結体の密度および熱電特性にどのような影響を及ぼすかを調べたものである。

II. 実験方法

1. CrSi₂ 粉末の作製

この実験では実用性を考慮して、低純度の工業用 Cr (99.3%) および金属 Si (98%) を原料として使用した。これらを CrSi₂ 組成になるように秤量し、溶解量 10 kg の高周波溶解炉により真空溶解した。得られたインゴットの上端、中央および下端の各部について、粉末 X 線回折法により同定し、CrSi₂ 単相であることを確認したのち、インゴット全体を鉄鉢中で碎いて -32 メッシュの粗粉末にした。スリップを作るための粒径 3 μm 以下の微粉末はボールミルまたは石川式攪拌機を使用して、この粗粉末を再粉碎することによって得た。

ボールミルのポットは市販の鉄製(内容積約 1.5 dm³)とし、ボールには外径 13, 15 および 18 mm の 3 種類の市販モリブデン鋼球をそれぞれ 0.7, 0.5 および 1.4 kg 使用した。ポットに粗粉末 0.8 kg およびエタノール 200 cm³ を充てんし、 1.73×10^5 s (48 h) ~ 9.14×10^5 s (254 h) ボールミル粉碎を行い、平均粒径の異なる 5 種類の粉末を作製した。鉄鉢とボールミルの粉碎工程で混入する Fe の量は化学分析により決定し、粉末の平均粒径は空気透過法 (Fischer Sub-Siever Sizer) により測定した。これらの粉末のボールミル運転時間、平均粒径および Fe 量の関係は Table 1 に示す。

表中には各粉末 (試料 B1~B5) それぞれを 10% 希塩酸で数時間酸洗いし、混入 Fe を減らしたもの (試料 B11~B51) についても示してある。

さらに、CrSi₂ 粗粉末の微粉化において Fe が混入しない粉末を得るために、石川式攪拌機を用いてアルミナ鉢およびめのう鉢により粗粉末を粉碎した (この粉碎において、前者はエタノール (試料 A1) および水道水 (試料 A2) の 2 種類を、後者はエタノール (試料 M1) を使用した)。このようにして得た粉末についてボールミルしたままの粉末の場合と比較するためにこれらの粉末の平均粒径、Fe 量の分析結果などを Table 1 中に一緒に示す。表中の試料 HP は混入 Fe の有無の熱電特性への影響を調べるために作製した高純度 CrSi₂ 焼結体であり、純度 99.9% の再電解 Cr と n 型高純度 Si 単結晶を Ar 雰囲気中でアーク溶解したのち、アルミナ鉢で粉碎してホットプレス法により焼結した比較用試料である⁽⁹⁾⁽²¹⁾。

Table 1 Particle sizes of CrSi₂ powders used in this experiment and their crushing method.

Sample number	Crushing method	Driving duration (s)	Pickled	Particle size (μm)	Amount of Fe (mass%)
B 1	Ball mill	1.728×10^5	no	2.08	1.7
B 2	Ball mill	3.456×10^5	no	1.86	2.0
B 3	Ball mill	3.888×10^5	no	1.74	2.2
B 4	Ball mill	5.616×10^5	no	1.43	2.7
B 5	Ball mill	8.856×10^5	no	1.05	3.4
B11	Ball mill	1.728×10^5	yes	2.99	0.8
B21	Ball mill	3.456×10^5	yes	1.74	0.7
B31	Ball mill	3.888×10^5	yes	1.64	0.8
B41	Ball mill	5.616×10^5	yes	1.31	0.7
B51	Ball mill	8.856×10^5	yes	0.97	0.7
A 1	Aluming mortar	1.80×10^4	no	0.62	1.1
A 2*	Aluming mortar	1.80×10^4	no	0.75	1.0
M 1	Agate mortar	1.08×10^4	no	1.20	1.1
HP**	Aluming mortar	1.44×10^4	no	1.05	N. D.

* : crashed in water

** : high purity powder

2. スリップキャスト法

本実験においては、結合剤の中でも比較的安価なアルギン酸アンモニウムを蒸留水に 0.5 mass% 加えた水溶液を標準電解質溶液として使用した。すでに報告されている基礎データに基づいて⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、スリップにおけるアルギン酸アンモニウム水溶液 W と粉末 M の重量比 W/M は 0.210 に一定とした。また、スリップの粘度 η は一定量のスリップが断面積一様な細管中を流れ出るに必要な時間 t を測定し、η-t 特性の較正曲線から決定する方法⁽²⁰⁾を用いた。スリップの粘度と pH 値の関係は、スリップに 2 mass% HCl または 3 mass% NaOH 水溶液を 1~2 滴加えて良く攪拌し、スリップの pH を変化させ、pH メータ (東洋ろ紙 Model T 型) により pH を測定したのち、その粘度を測定して求めた。

鑄型の材料には教材用石膏を使用し、石膏と水との比を 7:10 とし、円柱状の成形体 (φ 4 mm × 40 mm) が得られる Fig.1(a) に示すような 2 つ割りの石膏鑄型を作製した。それを乾燥したのちスリップを直接流し込むと、成形体の型離れが悪く、型崩れを生ずるのでスリップを流し込む前に鑄型に 1 mass% アルギン酸アンモニウム水溶液を注入し、約 300 s (5 min) 後その溶液を除去して、鑄型内面に多孔質状のアルギン酸アンモニウムの膜を形成させてからスリップを流し込む。スリップ鑄込み後の石膏鑄型は、その状態で 2 日間自然乾燥したのち成形体を取り出す。その成形体を Fig.1(b) に示す。この写真の左側の 2 本は上記の型離し用多孔質膜 F が成形体の外側にコートされた状態にあり、中央の 2 本はこの多孔質膜を剥離した成形体である。成形体の見掛け密度 (かさ密度) は試料の寸法と重量を測定することによって決定した。

Fig.1 Overviews of plaster molds (a), two green samples and sintered CrSi₂ (b). The couples in the left and middle parts in (b) are the as-cast green samples and the sample whose surface films *F* were removed, respectively.

3. 焼 結

成形体はまず残留アルギン酸アンモニウム(結合剤)をできるだけ取り除くため、約 $2.8 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の昇温速度で 1150 K まで真空焙焼したのち、焼結を行った。CrSi₂ の最適焼結温度は 1523 K であると報告⁽²⁰⁾ されているが、本実験では粉末中に Fe が含まれているので最適焼結温度が変ることを考慮して、Table 1 の B1~B5 および B11~B51 の成形体においては、Ar 雰囲気中 1473 および 1523 K の温度で、 $1.08 \times 10^4 \text{ s}$ (3 h) 焼結を行った。他の成形体については比較的焼結状態が良い 1523 K で $1.08 \times 10^4 \text{ s}$ (3 h) Ar 雰囲気中において焼結を行った。これらの焼結体の密度は浮力法(JIS, Z-2505)により測定した。また各焼結試料の一部分をダイヤモンド・カッターで切り取り、エメリー紙研磨および粉末粒径 $0.05 \mu\text{m}$ の Al₂O₃ によるバフ研磨後、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡(SEM)を用いて組織観察した。この組織の組成は X 線マイクロアナライザー(XMA)によって決定した。

4. 熱電特性の測定

室温における比抵抗はタケダ理研工業(株)のデジタルボルトメータ(TR6515D型)を用いて4端子法で測定した。熱電能は、試料の両端間に 2 K 以内の温度差を与え、試

料の両端にスポット溶接した2対の銅-コンスタンタン熱電対を用いて数点の熱起電力を測定し、温度差-熱起電力特性の傾斜から求め、絶対値として表した⁽²⁰⁾。

温度差と平均比抵抗あるいは熱起電力の関係の測定において、試料の温度差は、一端を小型ヒータによって加熱し、他端を銅管にハンダ付けして水冷することによって与えた。冷却端の温度は高温端の温度上昇に伴って高くなるので、冷却水の流量を変化させて $300 \pm 5 \text{ K}$ になるように調節した。高温端には直径 0.5 mm の Pt 線を巻き付けて電流リード線とし、高温端と低温端の各温度はそれぞれの部分に直径 $50 \mu\text{m}$ の Pt-13%Rh 熱電対をスポット溶接して測定した。これら2対の熱電対の Pt 線を利用して、熱起電力および電流リード線と冷却管とに通電したときの電圧降下を測定した。これらの測定はデジタル電圧計、安定化電源および NEC の PC-8000 シリーズを組み合わせた自作自動測定装置によって行った。

III. 実験結果および考察

1. 粉末粒径および鉄混入量

鑄鉄製ポットを用いたボールミル運転時間と平均粉末粒径および鉄混入量の関係を Fig.2 に示す。平均粉末粒径 d はボールミル運転時間 t の増加に伴って指数関数的に小さくなるが、ボールミル粉碎によって混入する鉄の量 Q は直線的に増加している。したがって t の増加に伴って d が減少する率より不純物として Fe が混入する率が高くなることがわかる。また、 Q の直線を $t = 0$ まで外挿した交点 Q_0 はボールミル運転前の Fe 量として 1.25 mass% が得られる。

一方、CrSi₂ の合成に使用した原料の工業用 Cr および金属 Si 中に含まれている主な金属不純物は Fe であり⁽²²⁾、CrSi₂ インゴット中の Fe の分析値は $0.6 \pm 0.1 \text{ mass\%}$ であった。また Table 1 の試料 B11~B51 に見られるように、鉄鉢およびボールミルの粉碎工程で混入した Fe を酸洗いによって取り除いた粉末の残留 Fe 量は $0.7 \sim 0.8 \text{ mass\%}$ であり、この値は CrSi₂ インゴットの分析値と

Fig.2 Effect of ball-milling duration on the average particle size and the amount of Fe in CrSi₂ powder.

ほぼ一致し、粉末粒子中に含有する Fe 量であると考えられる。さらに Table 1 の試料 A1, A2 および M1 は鉄鉢で粉碎した粗粉末をアルミナあるいはめのう鉢で微粉末にしたもので、この工程において Fe の混入は考えられないから、これらの Fe 量 (1.0~1.1 mass%) は粗粉末に含まれているものである。これらのことから、鉄鉢による粉碎工程において Fe が 0.4~0.5 mass% 混入されており、Fe の分析精度を考慮すると、ボールミル運転前の粗粉末の Fe 量は 1.2 ± 0.1 mass% となり、この値は Q_0 に一致し、Fig.2 の Q - t 特性が直線的な変化を示すことは妥当であると考えられる。以下においてはボールミルしたままの粉末 (B1~B5) および酸洗いたした粉末 (B11~B51) をそれぞれボールミルおよび酸洗い試料と呼ぶ。

2. スリップの粘度と成形体

CrSi₂ スリップに希塩酸または水酸化ナトリウム溶液を添加して pH 値を変化させた場合のスリップ粘度 η と pH 値の典型的な関係を Fig.3 に示す。これらのスリップに使用したアルギン酸アンモニウムは蒸留水に溶解すると酸性電解液になり、この 0.5 mass% 水溶液の pH 値は 5.00 である⁽²⁰⁾。この水溶液と Table 1 の粉末との比を $W/M = 0.210$ に一定としたスリップの pH 値 (Fig.2 中の S 点) はアルギン酸アンモニウム水溶液より大きい方にずれ、酸洗い試料 (B11~B51) においては 5.35~5.55 となり、 d の違いによる差は小さいが、ボールミル試料 (B1~B5) では 6.05~6.55 となり、 d が小さくなると pH 値は大きくな

Fig.3 Typical relationships between viscosity η and pH for CrSi₂ slips as-ball-milled and subsequently pickled. S and arrows denote η of the prepared slips and direction of change in pH, respectively.

る。Fig.3 中の矢印は pH の変化方向を示し、白抜き印は酸洗い試料のスリップ粘度 (B11 と B51) で、黒印はボールミル試料のもの (B1 と B5) である。両者とも pH 値の増加 (破線) に伴って η は 2 次関数的に減少し、pH 値を 9 以上のアルカリ性にした後、希塩酸の添加によって pH 値を低めると実線に示したように η は増加する。再び pH 値を高めると η は、ほぼ実線に沿って減少し、スリップは安定した状態になる。Fig.1(a) に示した石膏鑄型に鑄造できる η は約 $0.22 \text{ Ns} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下であり、鑄込み可能な pH 値は酸洗い試料のスリップ (白抜き印) では粉末粒径に関係なく $\text{pH} \geq 5.5$ であった。しかし、ボールミル試料のスリップ (黒印) の鑄込み可能な pH 値は酸洗い試料のものより高く、B1 では $\text{pH} \geq 6.35$ 、平均粒径 d の小さい B5 では $\text{pH} \geq 6.80$ になり、不純物として混入した Fe によって η は増加することを示す。

一方、CrSi₂ 粉末を含まないアルギン酸アンモニウム水溶液の η が増加するゲル化領域は $\text{pH} \leq 4.0$ であり⁽²⁰⁾、Fig.3 の η の変化はスリップ中のアルギン酸アンモニウム水溶液のゲル化によるものでないと考えられる。Vasilos と Kingery⁽¹⁵⁾ および西田と坂田⁽²⁰⁾ は、酸性溶液中に微粒子が存在する場合、これらの粒子は帯電して、陽イオン (または陰イオン) と陰イオン (または陽イオン) とで形成される二重層によって、浮遊安定性を生じることを報告している。また、後者らはアルギン酸アンモニウム水溶液中の金属けい化物粒子がスリップ中で分極され、その粒子の周りにアルギン酸イオンが集中して陰イオンの層ができ、スリップ中の粒子があたかも負に帯電したように振舞うことも報告している。さらに彼らはスリップの pH 値を減少させるとアルギン酸陰イオンの増加によって陰イオン層が厚くなり、スリップ中の粉末粒子の見掛けの大きさが増加するために η が増加することも指摘している。これらのことから、CrSi₂ スリップは CrSi₂ 粒子の周りに形成したアルギン酸陰イオン層の厚さによって η が変化し、スリップ中に混入した Fe はアルギン酸陰イオン層を形成する促進剤として働くと考えられるが、この陰イオン形成機構の詳細はまだ明らかでない。

Fig.4 は $\eta \leq 0.22 \text{ Ns} \cdot \text{m}^{-2}$ の鑄造可能な領域で pH 値を変化させて鑄込んだ成形体の見掛け密度を示す。成形体の見掛け密度 D_g は η (Fig.3 の実線) と逆比例的な関係を示し、酸洗い試料では平均粒径 d による差は、ほとんど認められない。しかし、ボールミル試料の D_g は酸洗い試料のものより低い値を示し、 d が小さい、すなわち不純物として混入する Fe 量 (Fig.2) が多いほど低下する。このような D_g の変化が生ずる原因としては、すでに pH 値と η の関係で述べたようにスリップ中の CrSi₂ 粒子の周りにアルギン酸陰イオン層が形成されることを考慮すると、pH 値の減少に伴って陰イオン層が増加するため、成形体中の粉末粒子の周りに付着する残留アルギン酸量が多くなり、pH の減少に伴って D_g が低下することが考えられる。

Fig.4 Typical pH dependence of apparent green densities of as-ball-milled and subsequently pickled CrSi_2 powders.

このことは不純物として混入した Fe 量の増加による D_g の低下や pH 値の減少に伴う η の増加現象に定性的であるが対応している。

石膏鋳型に注入するのに適したスリップは η が小さく、しかも D_g が高いことが望ましいので、Fig.3 および 4 に見られるようにスリップの pH 値はできるだけ高くする必要がある。しかし、スリップの pH 値が 9.5 以上のアルカリ性領域になると、型離れ用として石膏鋳型内面に形成させた多孔質アルギン酸アンモニウム膜の溶出が生じ、成形体の型離れが悪くなり、型崩れが起きる。したがって以下の実験に使用する成形体はスリップの pH 値を 9.0~9.3 に調整して石膏鋳型に鋳込むことによって作製した。このようにして得た D_g は CrSi_2 の理論密度 D_t ($4.98 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)⁽⁶⁾⁽²³⁾ との比 D_g/D_t と粉末粒径 d の関係として Fig. 5 に示す。酸洗い試料(B11~B51)の D_g は d に関係なく、密度比は、ほぼ一定で 51% である。しかし、ボールミルによる成形体の密度比は酸洗い試料のものより小さく、 d の減少に伴って減少し、Fe の混入量に依存している。また、アルミナ鉢(A1 と A2)およびめのう鉢(M1)で粉砕した成形体の密度比は 49~50% であり、ボールミル粉末の B1(最も粗い粉末)とはほぼ一致している。

3. 焼 結 体

焼結温度 1473 および 1523 K の焼結体密度 D_s は理論密度 D_t との比 D_s/D_t と粉末粒径 d の関係として成形体の D_g/D_t とともに、Fig.5 に示す。焼結体密度 D_s は焼結温度 1473 および 1523 K とともに酸洗い試料より小さい D_g をもつボールミルの方が高い値を示し、粉碎工程で混入した Fe は焼結促進剤の働きを考えると考えられる。また、1473 K の D_s は d の減少に伴って増加しており、この焼結温度では均一な密度をもつ焼結体が得られない。しかし、

Fig.5 Changes in the ratios of the apparent green and sintered densities to the theoretical one as a function of the average particle size of CrSi_2 powder shown in Table 1.

1523 K の D_s は d による変化が少なく、酸洗いおよびボールミルのものは、それぞれ 4.67~4.71 および 4.71~4.77 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ で、しかも 1473 K の密度より高く、均一化した焼結体を得ることができた。したがって、以下の熱電特性の測定は d の依存性の小さい D_s をもつ 1523 K の焼結体において行った。焼結温度 1523 K のボールミル試料の焼結体の典型的な偏光顕微鏡写真と SEM 組成像を Fig.6 に、また酸洗い試料の焼結体の偏光顕微鏡写真を Fig.7 に示す。これらの偏光微細組織に見られるように、当然のことながら、焼結体の結晶粒径は d の減少に伴ってボールミル試料(Fig.6(a)~(c))および酸洗い試料(Fig.7)ともに小さくなっている。しかし、ボールミルおよび酸洗い試料の焼結体の平均結晶粒径 C_g と d との比 C_g/d をとって見ると、この値は d の増加に伴って大きくなり、それぞれ 5.0~7.6 および 3.9~6.0 であり、しかも前者は後者より約 1.3 倍大きな値を示す。このことは酸洗い試料よりボールミル試料の焼結体の方が再結晶の進行がはやく、Fe の混入によって焼結が促進され D_s が高くなることを示唆している。

焼結体の SEM 組成像の観察において、ボールミル試料(B1~B5)のものには Fig.6(d)~(f)に示すように白い析出物 A が点在しているが、酸洗い試料(B11~B51)および攪拌機試料(A1, A2, M1)のものでは析出物を確認することができなかった。この析出物は Fe の混入量の増加(d の減少)に伴って細かく分散しており、Fig.6(d)~(f)の面積(黒い焼結孔を除く)から評価した析出物と母相の面積比率は Fe 量のもっとも少ない B1 およびもっとも多い B5 においてそれぞれ 3.3 および 6.7% であった。

つぎに、焼結体の粉末 X 線回折の測定によって、ボールミル試料のものは六方晶 D_4^6 に属する CrSi_2 型⁽⁶⁾⁽²³⁾ と立方晶 T^4 に属する FeSi 型⁽⁶⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ の 2 相であるが、他の

Fig.6 Typical polarized microstructures (a)-(c) and composition images of SEM (d)-(f) in the sintered CrSi₂ using the ball-milled powder. a represents monosilicide precipitates.

Fig.7 Typical polarized microstructures of the sintered CrSi₂. Pickled CrSi₂ powders were used.

ものは CrSi₂ 型の单相であることを同定した。また、焼結体の XMA 定量分析結果(測定精度 ± 0.5 mass%)から、ボールミル試料焼結体の母相中の Cr, Fe および Si はそれぞれ 48.2, 1.0 および 51.8 mass% であるが、Fig.6 (d)~(f)の析出物は Cr, Fe および Si がそれぞれ 32.5, 33.3 および 34.2 mass% であった。この母相中の Fe 量は Saltzkova ら⁽²⁶⁾によって報告されている CrSi₂ 中の FeSi₂ 最大固溶限(2 mol%)に一致している。これらのことから、ボールミル試料焼結体の母相は Si 不足の最高けい化物 Cr_{0.98}Fe_{0.02}Si_{1.95} で、この Si 組成は CrSi₂ の Si 固溶範囲内にあり⁽⁷⁾⁽²³⁾、分析誤差(± 0.5 mass%)を考慮すると、Table 1 に示す Fe 量が 1.0 mass% 以下の酸洗いおよび攪拌機試料の焼結体は单相であることが理解できる。また、CrSi-FeSi 系は固溶体を形成することから、ボールミル試料の焼結体中の析出物は母相の固溶限以上の Fe が焼結中に CrSi₂ と反応し、Cr_{0.51}Fe_{0.49}Si を形成すると思われるが、Fe より Cr 量が多い固溶体になる理由はまだ明らかでない。

4. 熱電特性

Table 1 に示す各試料の粉末を 1523 K で焼結した場合

の各試料の Fe 量、室温における熱電能 α 、比抵抗 ρ および出力因子 α^2/ρ を Table 2 に示す。ボールミル試料焼結体(B1~B5)の α , ρ および α^2/ρ は Fe 量の増加、すなわち d の減少(Table 1)に伴って小さくなっているが、酸洗いのもの(B11~B51)はボールミルのものより大きな値をもち、また d の大きさには関係なく一定である。一方、攪拌機による粉末焼結体の α および ρ はめのう鉢を使用したもの(M1)の方が、アルミナ鉢(A1, A2)より大きい値をもつが、 α^2/ρ は粉碎用鉢の材質や攪拌に使用した液体(エタノールあるいは水)による差は認められず、ボールミルと酸洗い両試料の中間の値を示す。また、Fe が検出されない高純度焼結体(HP)の α , ρ および α^2/ρ は最も大きな値をもち、酸洗い試料のものよりもそれぞれ約 8.0, 12.7 および 3.1% 大きい。

これらの結果は CrSi₂ の原料に含有する Fe と粉碎工程で混入した Fe が室温における α , ρ および α^2/ρ を低下させることを示している。しかし、 α^2/ρ の低下率は α および ρ 単独のそれより少なく、それらのもっとも小さい値をもつボールミル試料焼結体(B5)の場合でも、高純度および酸洗い試料よりそれぞれ 10.8 および 7.9% 程度の低下にすぎない。また、ボールミル試料の焼結体において、

Table 2 Thermoelectric parameters of CrSi_2 which was sintered at 1523 K for 1.08×10^4 s. The sample numbers refer to those listed in Table 1, and HP is a standard hot-pressed sample.

Sample number	Amount of Fe (mass%)	At room temperature			At temp. difference of 800 K		
		thermo. power α ($\mu\text{V/K}$)	resistivity ρ ($\mu\Omega\text{m}$)	power factor α^2/ρ (WK^2/m)	thermo e. m. f. E_0 (mV)	mean resistivity r ($\mu\Omega\text{m}$)	effective max. power P (Wm/m^2)
B 1	1.8	74.0	5.60	9.78×10^{-4}	95.8	12.8	177
B 2	1.9	72.8	5.58	9.50×10^{-4}	95.4	12.6	181
B 3	2.4	72.6	5.54	9.51×10^{-4}	95.0	12.5	181
B 4	2.6	72.0	5.50	9.43×10^{-4}	94.6	12.4	180
B 5	3.4	68.6	5.08	9.30×10^{-4}	90.8	11.5	179
B11	0.7	80.6	6.40	10.15×10^{-4}	103.6	14.4	186
B21	0.7	80.0	6.36	10.06×10^{-4}	103.3	14.4	185
B31	0.8	80.2	6.36	10.11×10^{-4}	103.1	14.1	188
B41	0.8	80.0	6.38	10.03×10^{-4}	102.9	14.2	186
B51	0.7	80.3	6.35	10.15×10^{-4}	103.3	14.2	188
A 1	1.0	74.5	5.62	9.88×10^{-4}	95.7	12.5	183
A 2	0.9	74.2	5.60	9.83×10^{-4}	95.6	12.6	181
M 1	1.0	75.2	5.72	9.89×10^{-4}	97.0	13.0	182
HP	N. D.	87.2	7.30	10.42×10^{-4}	108.0	15.4	189

α と ρ が高純度および酸洗い試料のものより小さい理由として、次の 2 つの原因が考えられる。(1) CrSi_2 単相領域における α と ρ は Si の増加に伴って大きくなることが報告⁽¹⁰⁾⁽²⁰⁾⁽²³⁾⁽²⁷⁾されており、この焼結体の母相は前節で述べたように、Si 不足の固溶限であるため α と ρ は小さい値を示す。(2) この焼結体には FeSi 型の析出物 A が存在し、 FeSi 型けい化合物は、一般には室温以上の温度領域において金属的な性質を示すので⁽⁵⁾⁻⁽¹¹⁾、A の増加(前節)に伴って α と ρ が減少する。

一方、Saltzkova ら⁽²⁶⁾は CrSi_2 中の FeSi_2 固溶量は 2 mol% 以下で、 FeSi_2 の増加に伴って α および ρ は大きくなることを報告している。しかし酸洗いと攪拌機試料の焼結体は単相の CrSi_2 型けい化合物で、しかも Saltzkova ら⁽²⁶⁾の Fe 固溶範囲にあるにもかかわらず、これらの焼結体の α および ρ は高純度(HP)のものより小さい値を持ち、Fe 量が多くなると減少するという結果が得られている。このような矛盾は現在まだ明らかではないが、本実験の原料として用いた元素が工業用の低純度であり、Fe 以外の未知不純物が多く含まれている⁽²²⁾ため、これらの不純物の影響によるものと考えられる。1523 K で焼結した試料の典型的な熱起電力 E_0 および平均の比抵抗 r の温度差特性をそれぞれ Fig.8 および Fig.9 に、また温度差 800 K を与えたときの E_0 , r および有効最大出力 $P = E_0^2/(4r)$ を、室温における熱電特性と対比させて、Table 2 に示す。Fig.8 に示されているように、焼結体の E_0 は温度差 ΔT 増加に伴って S 字曲線的に増加し、 $\Delta T = 800$ K における E_0 は、室温における α (Table 2) と同様に Fe 量の増加にともなって小さくなっている。また酸洗い試料の E_0 - ΔT 特性は、典型的な例として Fig.8 中の B31 に示した変化にすべて一致し、粉末粒径 d による差は認められず、 $\Delta T = 800$ K における酸洗い試料の E_0 は約 103

mV の一定な値を示す (Table 2)。攪拌機試料の E_0 - ΔT 特性は Fe 量の最も少ないボールミル試料のそれ (B1) とほぼ一致しているが、めのう鉢試料を使用した場合は $\Delta T = 800$ K の E_0 がアルミナ鉢試料の場合より大きな値 (Table 2) を示す。このようなことは室温における α と ρ (Table 2) にもみられ、めのう鉢試料における E_0 がアルミナ鉢試料の場合より大きくなる理由は、アルミナより硬度の低いめのうが攪拌粉碎のときに混入し、その主成分である SiO_2 が焼結中に CrSi_2 と反応した結果、アルミナ鉢試料の焼結体より Si 過剰になったためであると考えられる。

Fig.8 The temperature difference dependences of thermoelectromotive force for the sintered CrSi_2 with shapes of columns (HP, B31, B1~5) and a cap in Fig.10 (a).

Fig.9 The temperature difference dependences of mean electrical resistivity for the sintered CrSi₂ with shapes of columns (HP, B31, B1~5) and a cap in Fig.10 (a).

Fig.9に示すように、焼結体の平均の比抵抗 r は ΔT の増加に伴って約 650 K まで S 字曲線的に増加し、この温度以上では減少している。これらの値は E_0 と同様に Fe 量の増加に伴って減少し、また r の最大値を示す ΔT も低下している。CrSi₂ は縮退半導体であり、比抵抗 ρ は温度 $T < 600$ K において不純物伝導に対応し、 T の上昇に伴って大きくなるが、 $T > 600$ K では固有伝導領域になり ρ は T の上昇に伴って急激に減少する⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾⁽²¹⁾⁽²⁷⁾。このことから、Fig.9の r の変化は $\Delta T < 650$ K においては縮退状態の不純物伝導が、 $\Delta T > 650$ K 以上では固有伝導領域の変化がおもに寄与している。また、 r の最大値は上述のように、Fe の増加に伴って ΔT が低い方向に移動するから、Fe 量の多い焼結体の r の変化には ΔT の低い領域から固有伝導が寄与していると考えられる。

一方、 $\Delta T = 800$ K の E_0 と r から算出した P は、Table 2 に示すように高純度試料(HP)と酸洗い試料焼結体ではほぼ一致する。また、ボールミル焼結体の P は Fe 量には関係なくほぼ一定の値を示し、攪拌機試料のものと大体一致し、高純度のものより数%低下するだけである。これらのことから、ボールミル試料焼結体は粉碎工程において混入した Fe を特に磁選あるいは酸洗いなどにより取り除かなくても、熱電材料として十分な出力をもつことがわかる。

5. CrSi₂ キャップ

熱電材料は一般に p 型と n 型両半導体の一端を接合した熱電対(熱電素子)として利用され、発電用のものとしては、p 型と n 型ともに耐熱性に優れ、しかも化学的に安定していることが望まれる。したがって、この対のどちらか一方の分枝あるいは両者ともに化学的に不安定な場合には、熱電材料表面を耐熱性ガラス、セラミックスなどで被覆するか、保護キャップを使用する必要がある⁽⁹⁾。CrSi₂ はけ

い化物熱電材料の中でも特に耐熱および耐酸化性に優れているので、この材料をキャップ状に成形した焼結体は保護キャップを兼ねた p 型分枝として利用することができる。そこでスリップ casting の応用の一例として CrSi₂ キャップを試作した。

CrSi₂ キャップの成形に使用した粉末は Table 1 中の B5 で、このスリップは Fig.3 に示すように、 η が高くスリップの鑄込性が悪い。しかしこの粉末の応用例を示した理由は、この粉末で成形できる形状は他のものでは容易にできるからである。Fig.10 はスリップ casting 法によって試作した CrSi₂ の円筒(a)と肉厚の異なるキャップ(b)の外観および断面を示す。これらのキャップは、外観と同じ形状の石膏鑄型にスリップを注入し、数秒間保持して鑄型内面近くのスリップをゲル化させたのち、中央のスリップ(ゾル化部)を取り除き、キャップに成型した成形体を焼結したものである。このキャップの内径はスリップ注入後の保持時間によって決定されるが、鑄型からスリップを振り出す際に、完全に取り除けなかったスリップがゲル化部に付着することがあり、内径の精度が低く、キャップの歩留りも低くなる。そこでゲル化しないスリップはキャップ内径と同形状の金属棒を振動または加温しながらゾル化部に挿入して除去した⁽²⁸⁾。このようにして内径 2.2 mm、外径 4.2 mm および長さ 26.5 mm の寸法のキャップを容易に成型することができ、歩留りも 95% 以上であった。Fig.10 のキャップはガス器具安全装置⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾の温度センサに利用する目的で試作したもので、このキャップの底と n 型 CoSi またはコンスタンタン棒を接合した熱電対(熱電素子)として使用する⁽²⁹⁾。また、Fig.10(b)のキャップは p-n 接合部(キャップの底)を細くして温度検出感度を高めるとともに、キャップ開口部を太くして低温電極の機械的強度と放熱効果を高くした形状のものである。このキャップの熱起電力 E および平均の比抵抗 r は、それぞれ Fig. 8 および 9 に示すようにボールミル試料の B5 とほぼ一致し、焼結体の形状の違いによる差は認められない。

Fig.10 Overviews and longitudinal cross sections of the sintered CrSi₂ caps with the straight (a) and complex shapes (b).

IV. 結 論

CrSi₂ の粉碎工程において混入する Fe 量は鉄鉢による粗粉末では約 0.5 mass% であるが、鉄製ボールミルによる微粉末化ではボールミル運転時間 t の増加に伴って直線的に増加し、平均粒径が 1.05 μm の粉末の作製に要する $t = 8.86 \times 10^5$ s (246 h) においては 2.3 mass% にも達する。この Fe は CrSi₂ スリップの粘度を高め、成形体の見掛け密度を低下させるが、焼結の促進剤として働くので、焼結体の密度を Fe の混入していないものより約 1.5% 高めることができる。

焼結体の室温における比抵抗 ρ 、熱電能 α および出力因子 α^2/ρ は Fe 混入量に伴って減少し、もっとも Fe 量の多い $t = 8.86 \times 10^5$ s の粉末による焼結体の ρ 、 α および α^2/ρ は高純度のものよりそれぞれ約 21, 30 および 11% 低い。しかし、ボールミル粉末による焼結体に温度差を 800 K 与えたときの有効な最大出力は、Fe 量に関係なく $180 \pm 1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}$ の一定な値を示し、これは高純度あるいは酸洗いのものより数%の低下にすぎない。

以上の研究の結果、スリップキャスト法を用いると混入 Fe は特に除去する必要もなく、安価な CrSi₂ 熱電材料を製造することができることがわかった。さらに、スリップキャスト法の応用例として CrSi₂ キャップを試作し、Fig. 10 に示すような形状のものも容易に作製できることを示した。

文 献

- (1) L. Brewer, A.W. Searcy, D.H. Templeton and C.H. Dauban: J. Amer. Ceram. Soc., 33(1950), 291.
- (2) R. Kieffer, F. Benesovsky and E. Gallistl: Z. Metallk., 34(1952), 243.
- (3) R. Kieffer, F. Benesovsky and C. Konopicky: Ber. Deut. Keram. Ges., 31(1954), 223.
- (4) A.W. Searcy: J. Amer. Ceram. Soc., 40(1957), 431.
- (5) G.V. Samsonov: *Refractory Transition Metal Compounds*, Academic Press, New York, (1964), 178.
- (6) P.V. Gel'd and F.A. Sidorenko: *Silitsid Perekhodnikh Metallov Chetvertogo Perioda*, Metallugiya, Moskva, (1971), 334.
- (7) 坂田民雄, 西田勲夫: 日本金属学会会報, 15(1976), 11.
- (8) 坂田民雄, 徳島忠夫: 金材技研報告, 6(1963), 1.
- (9) T. Tokushima, I. Nishida, K. Sakata and T. Sakata: J. Mater. Sci., 4(1969), 978.
- (10) 西田勲夫: 材料科学, 15(1978), 72.
- (11) B.S. Pozdnyakov and E.A. Koptelov: *Termoelectricheskaya Energetika*, Atomizdat, Moskva, (1974), 53.
- (12) W.G. Lidman and R.V. Rubino: Proc. Metal Mold., 14(1956), 64.
- (13) H.H. Hausner and O.P. Ferriss: Met. and Methods, 43(1956), 132.
- (14) British Patent 694, 203.
- (15) T. Vasilos and W.D. Kingery: J. Phys. Chem., 58(1954), 486.
- (16) P.E. Rempes, B.C. Weber and M.A. Schwartz: Bull. Amer. Ceram. Soc., 37(1958), 334.
- (17) B.C. Weber, H.T. Garrett, F.A. Mauer and M.A. Schwartz: J. Amer. Ceram. Soc., 39(1956), 197.
- (18) R.E. Cowam, S.D. Staddard and D.E. Nuckolls: Bull. Amer. Ceram. Soc., 41(1962), 102.
- (19) 田村皖司: 金材技研報告, 6(1963), 248.
- (20) 西田勲夫, 坂田民雄: 金材技研報告, 8(1965), 265.
- (21) I. Nishida and T. Sakata: J. Phys. Chem. Solids, 39(1978), 499.
- (22) 藤迫光紀, 松原 直, 中村信夫, 伊藤春夫, 斉藤忠, 徳山 巍: 応用物理学会予稿集, 秋季(1978), 464.
- (23) I.Z. Radovskiy, F.A. Sidorenko and P.V. Geld: Fiz. Metal. Metalloved., 19(1965), 915.
- (24) B. Boren: Arkiv for Kemi. Mineralogi O. Geolog, 11A, no. 10(1933), 1.
- (25) L. Pualing and A.M. Soldate: Acta Cryst., 1(1948), 212.
- (26) I.A. Saltzkova, Kh.I. Goldberg, F.A. Sidorenko and P.V. Geld: Poroshkova ya Metallurgiya, 66(1968), 73.
- (27) 篠田大三郎, 朝鍋静生, 佐々木陽三: 物理学会概要, 17 回年会, (1962・4月), 238.
- (28) 西田勲夫, 増本 剛, 市田俊司: 日本特許公報, 昭 53-41316, (1979), 213.
- (29) 西田勲夫, 増本 剛, 市田俊司: 実用新案公報, 昭 53-3013, (1978), 143.