MA/SPS プロセスによる FeSi 系熱発電素子の作製とその熱電特性^{*1}

山本 潤一¹ 清水 保雄² 大谷 草^{2,*2} 塩崎 圭輔^{2,*3}

¹長野県工業試験場

²信州大学工学部機械システム工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 4 (2003), pp. 181-184

© 2003 The Japan Institute of Metals

Fabrication of FeSi Thermoelectric Element Utilizing the MA/SPS Process and its Thermoelectric Properties

Jun-ichi Yamamoto¹, Yasuo Shimizu², Hajime Otani^{2,*2} and Keisuke Shiozaki^{2,*3}

¹Industrial Research Institute of Nagano Prefecture, Nagano 380-0928

²Department of Mechanical System Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano 380-8553

P-type and n-type β -FeSi₂ was produced by utilizing the process of mechanical alloying (MA) and spark plasma sintering (SPS) technique. Raw powders of pure iron, silicon, manganese and cobalt were mixed and mechanically alloyed for 72 ks using planetary ball mill. The mixing fractions of the powders were in accord with the mole fractions of the Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂ (p-type) and Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ (n-type), respectively. The SPS temperature for producing p-type β -FeSi₂ was 1073-1153 K and n-type β -FeSi₂ was 1073-1173 K, and the holding time was 0.3 ks. When the sintering temperature was over these temperature, α -FeSi₂ was produced and thermoelectric properties was reduced. The density of p-type β -FeSi₂ sintered at 1153 K was 4.64 g/cm³ (the relative density was 94.1%), and the maximum powerfactor was 0.30 mW/mK² at 850 K. The density of n-type β -FeSi₂ sintered at 1173 K was 4.71 g/cm³ (the relative density was 95.5%), and the maximum powerfactor was 0.058 mW/mK² at 650 K.

(Received November 29, 2002; Accepted February 3, 2003)

Keywords: mechanical alloying, spark plasma sintering, thermoelectric materials, β -FeSi₂

1. 緒 言

β -FeSi₂ は地殻に大量に存在する無害な Fe と Si を使用し、耐酸化性に優れ大気中でも高温で使用できる等、扱いやすい高温熱電材料として研究開発への取り組みが多くなされている¹⁾。他方、放電プラズマ焼結法 (SPS) は数十分の焼結で難焼結材も簡単に焼結できる方法として注目されており、最近では、MA と組み合わせた MA+SPS プロセスについて多くの研究例が報告されている²⁾。この MA+SPS プロセスを β -FeSi₂ の作製に適用した例も報告されているが³⁾、このプロセスで p 型、n 型の β -FeSi₂ を作製し、その熱電特性について検討された報告例はない。本研究では、MA/SPS プロセスを用いて p 型および n 型の β -FeSi₂ 熱電素子を作製し、その作製条件と熱電特性について検討を行った。

2. 実 験 方 法

原料粉末は、市販の鉄粉末 (粒径 5 μ m, 純度 99.5%, 三

津和化学薬品㈱製), シリコン粉末 (粒径 200 メッシュ以下, 純度 99.9%, 三津和化学薬品㈱製), マンガン粉末 (粒径 200 メッシュ以下, 純度 99.5%, 純正化学㈱製), コバルト粉末 (粒径 100~150 メッシュ, 純度 99.9%, 三津和化学薬品㈱製) を用いた。粉末の配合比率は、永井らの報告を参考に⁴⁾、p 型は Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂ の割合、n 型は Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ の割合とし、それぞれ混合して MA 処理を行った。

MA は遊星ボールミル (伊藤製作所㈱製 LP-4MA 型) を用いて行った。ポットは SUS304 製で、容量 250 ml である。この中にボール 25 個 (SUS304 製, ϕ 15 mm, 総重量 350 g) と混合粉末 40 g を入れ、ポット内部の雰囲気を高純度 Ar ガスで置換した。MA 処理時間は 72.0 ks とした。

SPS 処理は SPS 装置 (住友炭素㈱製 SPS2050 型) を用いて行った。5.0 g の合金化粉末を ϕ 20 mm のカーボン製型に充填した後、5.0 Pa 以下の真空中、加圧力 60 MPa、保持時間 0.3 ks、焼結温度 1073~1193 K の条件で焼結実験に供した。

SPS 装置による焼結では、一般に型温度と焼結試料の温度は数十~百 K 違うとされている^{5,6)}。本研究では、焼結体自体の温度を測定して制御することが実際上困難なため、焼結プロセスは型温度により制御した。すなわち焼結温度とはカーボン製型の表面温度を示す。

*1 2002 年 11 月 3 日日本金属学会秋季大会において発表

*2 信州大学大学院生 (Graduate Student, Shinshu University)

*3 信州大学学生 (Undergraduate Student, Shinshu University)

各焼結体について、X線回折法により結晶構造の同定を行い、 β -FeSi₂ 相の生成を確認した。また、各焼結体の組織および元素分布を、電子線マイクロアナライザ(EPMA)で調べた。焼結体の密度はアルキメデス法により求めた。熱電特性の評価は、熱電能測定装置(真空理工機製 ZEM-1RK 型)によりゼーベック係数 α および比抵抗値 ρ を測定し、この値からパワーファクター P を求め評価を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 SPS 温度と β 化の状況

Fig. 1 に p 型 Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂ および n 型 Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ 粉末を 72.0 ks MA 処理した合金粉末の X 線回折図形を示す。p 型、n 型ともに Fe と Si のピークの中に ϵ -FeSi と β -FeSi₂ のピークが現れているのが確認できる。筆者らはこれまでの研究で、振動ボールミルを用いた MA により、 ϵ -FeSi と β -FeSi₂ が現れ始めた粉末を、適切な条件で SPS 処理を行うことにより β -FeSi₂ 焼結体が得られることを確認している³⁾。今回、遊星ボールミルを用いた 72 ks の MA でも、同様の粉末を得られることが確認でき、 β -FeSi₂ 焼結体を得られることが期待できた。よって、72 ksMA 粉末を用いて SPS 処理を行った。

MA した粉末を用いて 1073~1193 K の範囲で温度を変えて SPS 処理を行った。焼結温度と焼結体密度の関係を Fig. 2 に示す。p 型の焼結体は 1073~1153 K までは焼結温度の上昇に伴い密度が増加し、1153 K 焼結体の密度は 4.64 g/cm³(相対密度 94.1%)であった。しかし、1173 K、1193 K では 1153 K 焼結体よりも密度は低下した。n 型の焼結体では 1073~1173 K まで、焼結温度と共に密度が増加し、1173

Fig. 1 XRD analysis results for the 72 ks MA powders.

Fig. 2 Density of SPS products vs. SPS temperature.

K 焼結で密度は 4.71 g/cm³(相対密度 95.5%)になったが、1193 K では密度は低下した。このように密度が下がる原因を検討するため、1073 K から 1193 K の焼結体を X 線回折により調べた。X 線回折図形を Fig. 3 に示す。p 型は 1073 K、1153 K の焼結では β -FeSi₂ のピークに混ざり ϵ -FeSi のピークが見え、 $\beta + \epsilon$ の組織になっていた。1173 K 焼結では β 、 ϵ のピークの中に α -FeSi₂ のピークが現れ、1193 K では α のピークが強くなっている。n 型は 1073~1173 K までの焼結では $\beta + \epsilon$ の組織で、1193 K 焼結で α のピークが現れた。これらの結果から、焼結体は $\beta + \epsilon$ の組織の範囲では、焼結温度と共に密度は上昇するが、p 型は 1193 K 以上で、n 型は 1173 K 以上で α 相が出現し密度が低下すると考えられる。 α -FeSi₂ は正方晶、 β -FeSi₂ は斜方晶の構造をそれぞれ持つ⁷⁾。そして、実際の α -FeSi₂ は Fe の格子位置 7 個に対して 1 個の空孔を持つ構造とされ、このため β -FeSi₂ よりも密度が低いと考えられている⁸⁾。 α 相の出現により焼結体の密度が低下するのはこのためと考えられる。

以上の結果から、72 ks の MA を行った合金粉末を、p 型は 1073~1153 K で、n 型は 1073~1173 K で、0.3 ks の SPS 処理を行うことにより、目的とする β -FeSi₂ の焼結体を得られることがわかった。

3.2 焼結体の熱電特性

1073~1193 K までの範囲で SPS 処理した p 型および n 型焼結体の室温から 1073 K までの範囲でのゼーベック係数 α の測定結果を Fig. 4 に、比抵抗値 ρ の測定結果を Fig. 5 に示す。また、得られた α および ρ より、パワーファクター P を求めた。結果を Fig. 6 に示す。

p 型焼結体は SPS 処理温度 1073~1153 K までのものは測定温度 700 K 付近でゼーベック係数 α は最大値を持ち、その値は 150 μ V/K 程度であった。また、SPS 温度が高いもの、すなわち密度が高いものほど、 α は高い値を示した

Fig. 3 XRD analysis results for the SPS products.

Fig. 4 Variation in the thermoelectric power of the SPS products as a function of SPS temperature.

Fig. 5 Variation in the Resistivity of the SPS products as a function of SPS temperature.

が、大きな差は見られなかった。1173 K, 1193 K 焼結体は 1073~1153 K までの焼結体に比べ α は低い値を示したが、これは前述の X 線回折の結果のとおり、 α -FeSi₂ 相が出現するためと考えられる。そして、これらの焼結体は測定温度 1073 K で α が 100 μ V/K 以上に上昇したが、これは焼結体が測定時に 1073 K で 3.6 ks 保持されるため、このことが β 化を促進する熱処理と同じ効果をもたらしたと考える。測定後の 1173 K 焼結体を X 線回折で調べた結果、 α 相が β 相に変化していることを確認した。この結果から次のことが示唆される。例えば高い温度で SPS 焼結を行い、熱電性能が劣る α 相が形成されたとしても、SPS に引き続く再焼鈍により α 相を β 相化するような手段を講じれば、その構造を改善し得ると考えられる。比抵抗値 ρ は Fig. 5 に示すとおり、1073~1153 K までの焼結体では、測定温度が高温であるほど低い値を示し、半導体特有の傾向を示した。また、焼結温度が高いものほど ρ は低い値を示した。1173 K, 1193 K 焼結体は金属相 α -FeSi₂ が含まれるため、50 $\mu\Omega$ m 以下の低い比抵抗値を示した。パワーファクター P は Fig. 6 に示すとおり、1153 K までは焼結温度が高いほど大きな値を示し、

Fig. 6 Variation in the power factor of the SPS products as a function of SPS temperature.

1153 K 焼結体は測定温度 850 K で最大値 0.30 mW/mK² になった。前述のように、 α は焼結温度による差は見られなかったため、この挙動は ρ の差による影響が大きい。1153 K 焼結体の P の最大値は、1073 K 焼結体の最大値の約 2 倍であった。

n 型焼結体は、Fig. 4 に示すとおり α はマイナスの値を示す。1173 K までの焼結体では SPS 焼結温度が高いもの、すなわち密度が高いものほど α の絶対値は大きな値を示すことがわかる。n 型では、p 型に比べてこの傾向がはっきりと現れており、1173 K 焼結体の最小値は 1073 K 焼結体のその 2 倍以上になった。1173 K 焼結体の最小値は 650 K で -95 μ V/K を示した。1193 K 焼結体は p 型同様に α -FeSi₂ 相が現れるため、 α の絶対値は小さくなった。測定温度 1073 K で -25 μ V/K まで増加したが、これは p 型同様、測定のための加熱により、焼結体が β 化したためと考えられる。比抵抗値 ρ も Fig. 5 に示すとおり、1073~1173 K までの焼結体は、p 型と同様に高温ほど低い値を示し、半導体特有の傾向を示した。また、焼結温度が高いほど ρ は低い値を示した。1193 K 焼結体は α -FeSi₂ が含まれるため、50 $\mu\Omega$ m 以下の低い値を示した。パワーファクター P は Fig. 6 に示すとおり、1173 K までは焼結温度の上昇に伴い高い値を示し、1173 K 焼結体は測定温度 650 K で最大値 0.058 mW/mK² になった。n 型焼結体では、焼結温度の影響が顕著であり、1173 K 焼結体の最大値は、1073 K 焼結体の最大値の 9 倍以上に達した。永井らによると⁴⁾、同じ組成で MA-ホットプレスにより得られた焼結体の P の最大値は、p 型は 0.8 mW/mK²、n 型は 0.5 mW/mK² が報告されている。今回作製した熱電素子は、この報告よりも低い値を示した。その原因を検討するために、EPMA で p 型 1153 K 焼結体断面の組織と元素分布を調べた。Fig. 7(a)は反射電子組成像、(b)は MnK α によるマッピング結果である。相対密度は 94.1%であったが、空孔がかなり存在することがわかる。また、マンガンは分布が不均一で、目標とする Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂ の均一相になっていない。n 型も同様にコバ

Fig. 7 Results of EPMA analysis of the p-type SPS product sintered at 1153 K; (a) Composition image, (b) MnK α image.

ルトの分布が不均一であることがわかった。

永井らは、組織中の元素分布について言及していないので、検討されるべき課題であるが、熱電性能を改善するためには、マンガン、コバルトを均一に分布させ、マトリクスの β -FeSi $_2$ 相を Fe $_{0.92}$ Mn $_{0.08}$ Si $_2$ および Fe $_{0.98}$ Co $_{0.02}$ Si $_2$ に近づける必要があると考えられる。また、 ϵ 相は金属相のため、半導体相の β 相に比べ熱電性能は劣る値を示す。従って ϵ 相を少なくし、全体を β 相にすることが熱電性能の改善につながると考える。

4. 結 言

本研究では、MA/SPS プロセスを用いて、高温熱電材料として注目されている p 型および n 型の β -FeSi $_2$ 熱電素子を作製し、その焼結体の物性と熱電特性の関係について検討を行った。結果は以下のとおりである。

(1) 市販の鉄、シリコン、マンガン、コバルト粉末を用い、p 型は Fe $_{0.92}$ Mn $_{0.08}$ Si $_2$ の割合、n 型は Fe $_{0.98}$ Co $_{0.02}$ Si $_2$ の割合

で混合し、遊星ボールミルで 72 ks MA を行った後、p 型は 1073~1153 K、n 型は 1073~1173 K で 0.3 ks の SPS 処理を行うことにより、 β -FeSi $_2$ 焼結体を得ることができた。この温度以上の SPS 処理では α -FeSi $_2$ 相が出現し、熱電性能は低下した。

(2) 上記の条件で得られた β -FeSi $_2$ 焼結体は、p 型、n 型ともに焼結温度が高いほど密度は大となり、p 型の密度は 1153 K 焼結で 4.64 g/cm 3 (相対密度 94.1%) に、n 型のそれは 1173 K 焼結で 4.71 g/cm 3 (相対密度 95.5%) になった。そして、これら SPS 焼結体のゼーベック係数 α 、比抵抗値 ρ 、パワーファクター P は焼結温度が高いほど大きな値を示した。 P の最大値は、p 型の 1153 K 焼結体で 850 K において 0.30 mW/mK 2 、n 型の 1173 K 焼結体は 650 K で 0.058 mW/mK 2 を示した。

(3) SPS に引続く β 化熱処理の導入、 β -FeSi $_2$ 相中の成分元素の均一化および ϵ 相を無くすることが素子の性能向上に必要と考えられる。

文 献

- 1) For example, T. Kojima, T. Masumoto and I. Nishida: J. Japan Inst. Metals **48** (1984) 843-847.
- 2) For example, K. Kobayashi, T. Nishio, A. Matumoto, K. Ozaki and A. Sugiyama: J. Japan Inst. Metals **65** (2001) 179-182.
- 3) J. Yamamoto, M. Naka, T. Shibayanagi and M. Maeda: Powder and Powder Metallurgy **47** (2000) 369-374.
- 4) H. Nagai, K. Nagai, S. Katuyama and K. Mashima: Powder and Powder Metallurgy **43** (1996) 608-612.
- 5) T. Tomino, H. Watabe and S. Kondou: Report of Industrial Technology Center of Kagawa Prefecture **5** (1997) 23-27.
- 6) S. Washimi, S. Mizutani and M. Yoneya: Powder and Powder Metallurgy **45** (1998) 153-157.
- 7) T. Suemasu and F. Hasegawa: Materia Japan **41** (2002) 342-347.
- 8) S. Shiga, K. Fujimoto, K. Raviprasad, M. Umemura and I. Okane: Powder and Powder Metallurgy **41** (1994) 1308-1314.