HIP 法による FeSi_2 熱電素子の作成

伊藤 滋, 広瀬 次郎, 小浦 延幸

東京理科大学理工学部工業化学科, 〒278 野田市山崎2641.

Preparation of FeSi_2 Thermoelectric Generator by HIP

Shigeru Ito, Jiro Hirose and Nobuyuki Koura

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo,
2641 Yamazaki, Noda 278.

Received July 20, 1992

FeSi_2 thermoelectric generator was prepared by Hot Isostatic Pressing (HIP). Mixture of Fe and Si powders was melted at 1350°C to form metallic phases of $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ and $\epsilon\text{-FeSi}$. After powdering process, Hipping was performed at $840\sim 960^\circ\text{C}$ for 30min under $10\sim 100\text{MPa}$. In the temperature range of $840\sim 960^\circ\text{C}$, the metallic phases of $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ and $\epsilon\text{-FeSi}$ were simultaneously transformed into the $\beta\text{-FeSi}_2$. The suitable conditions for the densification and the transformation was decided as follows, temperature: 900°C , pressure: 50MPa , time: 30min. The thermoelectric generator with PN junction was prepared under these conditions, doping 3at% of Mn for P-type and 1at% of Co for N-type. At a temperature difference of 640°C between the junctions, the open circuit voltage was 300mV and the maximum power output was 13mW.

1 緒 言

鉄のケイ化物である $\beta\text{-FeSi}_2$ は高い熱電能と高い導電率をもち、加えて耐酸化性にも優れているので、大気中で利用できる熱電材料として注目されている^{1,2)}。すなわち、 $\beta\text{-FeSi}_2$ は $\text{Mn}^{3,4)}$ を添加することによりP型半導体になり、 $\text{Co}^{4,6)}$ を添加することによりN型半導体になることが知られており、これらをPN接合することにより、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電素子が作成できる。そして、この素子は一般に焼結体の形で用いられている^{1,7)}。PitonとFayの状態図⁸⁾によれば、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相は 986°C 以下の低温において安定な半導体相として存在し、これ以上の温度では、金属相($\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5 + \epsilon\text{-FeSi}$)に転移する^{1,2,9)}。した

がって、その作成は、高温における焼結過程と、 986°C 以下における熱処理過程の2段階を経てなされている。すなわち、西田らは FeSi_2 組成の溶解粉を一度 1150°C の高温で焼結させ、このとき生成した $\text{Fe}_2\text{Si}_5\text{-FeSi}$ 共晶合金相をその後 790°C の低温で熱処理することにより、 $\beta\text{-FeSi}_2$ に転移させている^{1,9)}。これに対して、等方的に圧力を加えながら焼結を行なうHIP法を用いれば、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の安定領域である 986°C 以下の低温で焼結および熱処理($\beta\text{-FeSi}_2$ への転移)を同時に行えることが期待される。さらに、この方法によれば熱電素子を複数個重ねて、電力または起電力を増大させた形の素子の作成をも期待できる。そこで本研究では、まずHIP法による FeSi_2 焼結体作成の最適条件を検討

Fig.1 Diagram of HIP treatment.

し、ついでこの結果をもとにして、実際に FeSi_2 熱電素子の作成を試みた。

2 実験方法

鉄粉 (和光純薬工業製, 純度95%以上) およびケイ素粉 (和光純薬工業製, 純度98%以上) を FeSi_2 組成となるように全量で 28g 秤量し, 混合した。この混合粉をアルミナ製ボートにのせ, 横型管状電気炉の中心部に置いた。ついで, 炉内を真空 (0.1Torr以下) に引きながら, この混合粉を 1350°C で30分間加熱して溶融させた。得られた Fe_2Si_3 - FeSi 共晶合金をステンレス製乳鉢で42mesh以下に粉碎し, さらにこの粉碎粉をメノウ製の粉碎容器 (容積25ml) にいれ, 遊星型微粒粉碎機 (フリッチュ製P-7) で平均粒径 数 μm の粉末とした。ついで, この粉末 6g を軟質ガラス管 (内径8mm, 長さ70mm) に充填し, これを $300\sim 400^\circ\text{C}$ で30分間加熱しながら管内の気体を油回転ポンプで排出 (熱脱気) した後, 封管しカプセルとした。このカプセルを図1に示した昇温昇圧工程に従ってHIP処理した。すなわち, FeSi_2 の安定領域である温度 $840\sim 960^\circ\text{C}$, 圧力 10~100 MPa, 時間 30~240 分の条件で加圧焼結と同時に $\beta\text{-FeSi}_2$ への相転移を行わせた。得られた焼結体について, 密度をアルキメデス法により測定した。また, 焼結体の微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。さらに, 粉末X線回折法により生成相の同定を行い, 回折強度より $\beta\text{-FeSi}_2$ のおおよその生成率を求めた。また, この結果をもとにして実際にMnを3at% 添加したP型の FeSi_2 , Coを1at% 添加したN型の FeSi_2 を用いてPN接合を持った FeSi_2 熱電素子の作成

を行った。

3 結果および考察

3-1 焼結体の密度

上述のように $\beta\text{-FeSi}_2$ は 986°C 以下でないと安定に存在しない。そこで, まずこの温度以下で緻密な焼結体

Fig.2 Densification by HIP
temperature: 900°C
sample: Fe-66.7at%Si

Fig.3 Temperature dependence of relative density
time: 30min
sample: Fe-66.7at%Si

を得るためのHIP条件の検討を行った。図2にはHIP処理して得られた焼結体の相対密度と時間の関係をHIP温度900°Cの場合について示す。図には比較のため900°Cで真空焼結した試料についても示した。300MPaでCIP（冷間等方圧プレス）成型した試料を真空焼結した場合には、4時間後もその相対密度は65%程度であり、成型時の密度62%と比較してもほとんど緻密化しなかった。これに対してHIP処理した試料では、圧力10MPaの場合密度は時間とともに上昇し、4時間では83%となった。さらに、圧力50MPaをかけた所、保持時間30分という短時間でも相対密度97%の高密度な焼結体を得られた。つぎに焼結温度の効果を調べるため、図3には焼結体の相対密度と温度の関係をHIP時間が30分の場合について示す。温度が840°Cの場合には圧力100MPaにおいても相対密度は94%であったが、温度が900°Cになると相対密度は圧力50MPaですでに97%となった。さらに、この値は960°Cでもほぼ同じであった。このようにHIP法によればFeSi₂の安定領域である900°Cという比較的低い温度でも、相対密度97%の高密度な焼結体を作成できることがわかった。

3-2 焼結体の微細構造

図4に温度900°C、時間30分の条件でHIP処理して得られた焼結体破断面のSEM写真をHIP圧10MPaと

Fig.4 SEM photographs of fractured surface
(a) 10MPa, 900°C, 30min
(b) 50MPa, 900°C, 30min

50MPaの場合についてそれぞれ示す。圧力が10MPaの場合は、粒子がただ凝集しているだけなのに対し、圧力が50MPaになると圧力による塑性流動がおり、加圧焼結が進行していた。このことから焼結温度が900°Cという比較的低い温度においては圧力が焼結体の緻密化に大きく影響していると思われる。

3-3 生成相の同定

上述のようにFeSi₂の安定領域である986°C以下の低温でもHIPを用いれば緻密な焼結体を得られることがわかった。しかしながら、このとき生成相がβ-FeSi₂に転移していなければ、HIP焼結の意味はない。そこで、図5にはHIP処理前（1350°C, 30分）の試料およびHIP処理後（圧力50MPa, 温度900°C, 時間30分）の試料のX線回折図を示す。HIP処理前の試料（図5(a)）にはα-Fe₂Si₅とε-FeSiが共存していた。これに対してHIP処理して得られた試料（図5(b)）では、β-FeSi₂の回折線が強く現われており、β相への転移が認められる。そこで、図6にはX線回折図のピーク強度からβ-FeSi₂のおおよその生成率を求め、これと時間との関係を各HIP圧ごとにそれぞれ示す。なお、HIP温度は高密度な焼結体を得られた900°Cとした。HIP圧力が50MPaのとき、FeSi₂の生成率は、30分ですでに90%以

Fig.5 X-ray powder diffraction patterns of Fe-66.7at%Si.

a) After melting at 1350°C for 30min.

b) After HIP at 900°C for 30min under 50MPa.

Fig.6 Conversion to $\beta\text{-FeSi}_2$
temperature: 900°C

上となっており、その後も30～240分の間で90%以上とほぼ一定であった。

以上、焼結体の密度、 FeSi_2 生成率の結果から、 FeSi_2 焼結体作成に適したHIP処理条件として、圧力50MPa、温度900°C、時間30分が適当であると考えられた。そこで、つぎにこの条件のもとPN接合を持ったU字型の熱電素子の作成を行った。

3-4 FeSi_2 熱電素子の作成

作成した FeSi_2 熱電素子の形状を図7に示す。熱電素子のPN各分岐に使用した粉末は、それぞれ Mn を 3at% 添加した $\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Si}_2$ 、Co を 1at% 添加した $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ で、上述の方法にしたがって作成した。なお、ここで用いた適性不純物の添加量は西田ら¹⁾により報告されている量と同じとした。これらのP型粉、N型粉をU字型の軟質ガラス管にU字部においてPN接合となるように充填し、熱脱気後、封管シカプセルとした。このカプセルを圧力50MPa、温度900°C、時間30分の条件でHIP処理した。

Fig. 7 FeSi_2 thermoelectric generator

3-5 FeSi_2 熱電素子の熱電特性

得られた熱電素子について熱起電力の測定を行った。すなわち、熱電素子のPN接合部を小型ヒーターで加熱し、両端部を送風機によって冷却した。そして、高温部と低温部の温度差 ΔT によって生成される熱起電力をデジタルマルチメーター（タケダ理研TR6840）によって測定した。なお、PN接合部分、および両端部の温度は、アルメルクロメル熱電対により測定した。また、図8に示したように素子の両端部に可変抵抗器を接続し、その両端部の電圧降下から素子の内部抵抗を求め、最大電力を計算した。図9に熱電素子の熱起電力 E 、内部抵抗 R 、最大電力 P を温度差

Fig. 8 Electronic circuit for the measurements of internal resistance r and maximum power output $P_{\max}$.

Fig. 9 Operating data of FeSi₂ generator vs temperature difference.

ΔT に対してそれぞれ示す。熱起電力は温度差の上昇とともに直線的に上昇し、温度差640°C（低温部40°C，高温部680°C）のとき、300mVの熱起電力を発生した。この起電力は西田ら¹⁾により作成された熱電素子とほぼ同じ起電力であった。また素子の内部抵抗は温度差の上昇とともに減少し、同様の温度条件で1.7Ωであった。さらにこのときの最大電力は13mWとなった。

4 結 言

本研究では、HIP法によるFeSi₂焼結体作成の最適条件を検討し、この結果をもとにして実際にFeSi₂熱電素子の作成を行なった。その結果、HIP法を用いると、β-FeSi₂の安定領域である986°C以下の低温で焼結及びβ相への転移を行うことが可能であった。そして、FeSi₂焼結体のHIP処理条件として、圧力50MPa，温度900°C，時間30分が適当であると考えられた。この条件で作成されたFeSi₂熱電素子は温度差640°C（低温部40°C，高温部680°C）のとき熱起電力300mVを発生し、内部抵抗，最大電力はそれぞれ1.7Ω，13mWとなった。

文 献

- 1) 西田勲夫, 岡本昌明, 磯田幸宏, 増本 剛: 金属材料技術研究所研究報告集, 6 (1985) 149.
- 2) 磯田幸宏, 大越恒雄, 西田勲夫, 海部宏昌: 材料科学, 25 (1989) 41.
- 3) I. Nishida: Phys. Rev., B, 27 (1973) 2710.
- 4) T. Kojima: Phys. Stat. Sol., (a) 111 (1989) 233
- 5) Birkholz, U., Schelm, J.: Phys. Stat. Sol., 27 (1968) 413.
- 6) R. M. Ware, D. J. McNeill: Proc. Inst. Electr. Eng., 111 (1964) 178.
- 7) U. Stohrer, R. Voggesberger, G. Wagner, U. Birkholz: Energy Convers. Mgmt., 30 (1990) 143.
- 8) J. P. Piton, M. F. Fay: C. R. Acad. Sci., C266 (1968) 154.
- 9) 小島 勉, 増本 剛, 西田勲夫: 日本金属学会誌, 48 (1987) 843.