研究

 β FeSi₂ のペルチェ特性と放電焼結条件阿江 正徳^{☆1}, 市井 一男^{☆2}, 大石 敏雄^{☆2}, 吉田 信裕^{☆3}, 小澤 守^{☆4}^{☆1} 関西大学大学院工学研究科, 〒564-8680 吹田市山手町 3-3-35. ^{☆2} 関西大学工学部材料工学科, 〒564-8680 吹田市山手町 3-3-35. ^{☆3} 関西大学工学部機械システム工学科 (現; 東洋キャリア工業(株)), 〒564-8680 吹田市山手町 3-3-35.^{☆4} 関西大学工学部機械工学科, 〒564-8680 吹田市山手町 3-3-35.Peltier Properties of β FeSi₂ and Sintering Conditions by SPS.Masanori Ae^{☆1}, Kazuo Ichii^{☆2}, Toshio Oishi^{☆2}, Nobuhiro Yoshida^{☆3} and Mamoru Ozawa^{☆4}^{☆1} Graduate School of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho, Suita 564-8680.^{☆2} Dept. of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho, Suita 564-8680.^{☆3} Dept. of Mechanical System Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho, Suita 564-8680.^{☆4} Dept. of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho, Suita 564-8680.

Received August 5, 1998

SYNOPSIS

Fe_{0.95}Co_{0.05}Si₂ (*n*-type) and Fe_{0.91}Cr_{0.09}Si₂ (*p*-type) water-atomized powders were sintered by using SPS (Spark Plasma Sintering) system in the conditions of the temperature at 973, 1023, and 1073K, the holding time for 60, 300, 600, 1200, 2400 and 3600s and the applied pressure 49MPa. The differences in temperature being caused by current, as Peltier effect, through the thermoelectric element of β FeSi₂ were measured.

The maximum differences in temperature of about 0.4K, and the maximum figure of merit *Z* about $8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ in case of thermoelectric cooling were obtained for the element produced by the conditions of the apparent temperature 1023K, holding time 3600s and applied pressure 49MPa.

It was found that the optimum conditions in producing β FeSi₂ elements can be estimated by measuring the differences in temperature by Peltier effect, and more, that the powder of *n*-type is superior to that of *p*-type in sintering characteristic, however this phenomenon should be still being studied in detail.

KEY WORDS

Spark Plasma Sintering, thermoelectric element, Peltier effect, figure of merit, β FeSi₂

1 緒 言

熱電素子は、熱を電気に、また電気を熱に直接変換する機能を併せ持つ。これらは総称して熱電変換と呼ばれ、深刻化しているエネルギー問題を解決する技術として期待されている。しかし、現在、その応用範囲は比較的小規模な装置に限られており、今後その高効率化が必要とされる。その際、熱電素子は、物理化学的に安定で高い性能指数を持った無公害で安価な材料を使用するのが望ましい。熱電変換素子の一つである β FeSi₂ は、資源が豊富で安価、公害がなく耐酸化性が良好であるなどの多くの要求を満たす材料である。他方、他の熱電材料と比較して性能指数が小さいという問題があり、これを改善するため様々な研究がなされている¹⁻⁶⁾。

近年、性能指数を向上させる手段として、素子の作製過程において、粉末焼結法が注目されている。この方法で作製した素子は、試料全体にわたり均質で微細な組織を持つ。この技術の一つである放電プラズマ焼結法 (Spark Plasma Sintering) は、圧粉体粒子間隙に電気エネルギーを投入し、瞬時に発生する放電

プラズマエネルギーを効果的に応用することで、低温・短時間で焼結あるいは焼結接合を可能とする合成加工法⁷⁾であり、容易に熱電素子を製造できる方法として期待されている。本研究では β FeSi₂ に Co をドーブした *n* 型と、Cr をドーブした *p* 型の粉末を用い、放電プラズマ焼結装置で焼結・接合を行なって熱電素子を作製し、ペルチェ特性に及ぼす焼結条件について調べた。熱電特性の評価は、*p-n* 接合した素子に直接電流を流すことによってできる温度差から、性能指数を算出する方法を用いた。

2 実験方法

2.1 実験試料

原料は福田金属箔粉工業(株)製の水アトマイズ法により製造された粉末を使用した。組成は Fe_{0.95}Co_{0.05}Si₂ (*n* 型) および Fe_{0.91}Cr_{0.09}Si₂ (*p* 型) である。FeSi₂ には変態点 1210K を境に、高温金属相 (α FeSi₂) と低温半導体相 (β FeSi₂) の二つの相が存在する。原料粉末は X 線回折の結果主に α 相と ϵ 相 (FeSi) の混合粉体であったが、 β FeSi₂ のピークもわずかに検出された。原料粉末の

末のSEM像とX線回折結果をFig.1に示す。粉末の形状はほぼ球状で、積算分布曲線による50%径(D_{50})はそれぞれ7.85 μ m (n 型), 8.27 μ m (p 型)であった。

2.2 焼結条件

焼結・接合には、住友石炭鉱業(株)製:SPS-1020(最大荷重:10t, 最大電流:2000A)を用いた。試料は焼結後の厚さが4mmとなるように n 型, p 型の粉末をそれぞれ7.1gずつ秤量し、炭素製ダイ(内径:30mm ϕ , 外径:70mm ϕ , 高さ:60mm)とパンチ(30mm ϕ , 高さ:30mm)を用い、焼結と接合を同時に行った。Table 1に保持時間, 加圧力, 雰囲気を固定して焼結温度を変化させて行ったときの焼結条件(実験1)を, また焼結温度, 加圧力, 雰囲気を固定して保持時間のみを変化させたときの焼結条件(実験2)をTable 2に示す。焼結温度はダイに開けた直径2mm ϕ の孔に挿入したCA熱電対により測定した。試料温度との補正は行わず測定温度をそのまま採用した。雰囲気は油回転真空ポンプで排気しながら焼結を行った。加熱速度は0.6~0.7[Ks⁻¹]とし, 冷却は炉冷とした。

2.3 試験片の作製および評価方法

2.2で作製した焼結体の表面をエメリー紙で研磨し, 放電加工機を用いてFig.2に示すような20 $\times$ 20mmの馬蹄形状に加工した。試験片の表面は, 接触抵抗を抑えるためにAu蒸着を全面に行った。試験片の評価は, Fig.2の装置を用い, 素子に直

Table 1 Sintering conditions for experiment 1.

Temperature [K]	Holding time [s]	Applied pressure [MPa]	Atmosphere [Pa]
973	1200	49	2.67
1023	1200	49	2.67
1073	1200	49	2.67

Table 2 Sintering conditions for experiment 2.

Temperature [K]	Holding time [s]	Applied pressure [MPa]	Atmosphere [Pa]
1023	60	49	2.67
1023	300	49	2.67
1023	600	49	2.67
1023	1200	49	2.67
1023	2400	49	2.67
1023	3600	49	2.67

Fig.1 SEM images and XRD patterns of sample powders; (a) Fe_{0.91}Cr_{0.09}Si₂ (n -type), (b) Fe_{0.95}Co_{0.05}Si₂ (p -type).

Fig.2 Measurement system of temperatures.

流電流を流すことによってできる温度差を測定し、その値を式(1)⁸⁾に代入して、性能指数を算出した。

$$Z = \frac{2\Delta T}{T_2^2} \quad (1)$$

Z: 性能指数 [K⁻¹]

$\Delta T = T_1 - T_2$ [K]

T_1 : 高温端の温度 [K]

T_2 : 低温端の温度 [K]

また、測定は装置内を真空断熱し、高温端を銅ブロックで挟み、298Kの恒温水(冷却能力: 290Js⁻¹, 温度精度: ±0.1~0.3K)を流して温度を一定に保つと同時に、熱伝導による低温端(T_2)の温度上昇を抑えた。温度測定はそれぞれの試験片に60, 120, 180, 210および300mAの電流を流した時の高温端(T_1)と低温端(T_2)の温度をペンレコーダーで記録して行った。その際、それぞれの電流値について高温端(T_1)と低温端(T_2)の温度が一定に達するまでに要した時間は約1800sであった。なお、本研究では第一段階として熱電冷却性能を最も簡単に評価する方法として一方向に電流を流したが、今後は双方向のデータを得て、総合的に素子进行评估する計画である。

3 実験結果および考察

Fig.3にTable 1の条件(保持時間を1200sに固定して、焼結温度を変化させた実験)で作製した試験片の電流値と温度差の関係を、また、Fig.4にそれぞれの温度差を式(1)に代入して得られた性能指数を示す。Fig.3より、焼結温度: 973K、電流値: 120mAの条件で最大温度差0.37Kを示していることがわかる。焼結温度が973Kと1023Kの場合の温度差はほぼ同じ値であったが、1073Kで作製した素子の温度差は全測定範囲に

Fig.3 The relation between electric current and differences in temperature at a holding time of 1200s.

Fig.4 The relation between electric current and figure of merit Z at a holding time of 1200s.

わたって前二者より低い値となっている。これは、装置の表示温度が試料温度より低くなる^{9,10)}ため、1073Kで焼結した場合、試料温度がFeSi₂の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態温度: 1210Kを越え α FeSi₂が析出したことが原因であると考えられる。それぞれの性能指数はFig.4より、焼結温度: 973K、電流値: 120mAの条件で最大性能指数 8.2×10^{-6} [K⁻¹]を示し、式(1)からわかるようにFig.3と同様の傾向となった。

次に、Table 2の条件(焼結温度を1023Kに固定して、焼結時間を変化させた実験)で作製した試験片について温度差を測

定した結果をFig.5に、その時の性能指数をFig.6に示す。Fig.5より、保持時間:3600s、電流値:180mAの条件で最大温度差は0.38Kであった。焼結時間が長くなるに従って温度差が大きくなっている。これは保持時間が60~600sでは後述するように焼結が十分でないためと推測できる。また、Fig.6より、

保持時間:3600s、電流値:180mAの条件で最大性能指数は $8.5 \times 10^{-6}[\text{K}^{-1}]$ であった。

ここで、Fig.3~6に示した全ての試験片において、電流がある値を越えると温度差および性能指数が低下しているが、この理由は下記の式(2)⁹⁾により説明できる。

Fig.5 The relation between electric current and differences in temperature at a sintering temperature of 1023K.

Fig.6 The relation between electric current and figure of merit Z at a sintering temperature of 1023K.

Fig.7 Microstructures and XRD patterns of the test pieces after sintering for a holding time of 1200s, at sintering temperature of (a) 973K, (b) 1023K and (c) 1073K.

Fig.8 Microstructures and XRD patterns of the test pieces after sintering at 1023K, for a holding time of (a) 60s, (b) 1200s and (c) 3600s.

Fig.9 Microstructures of the specimen after sintering at 1023K: (a) $\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Si}_2$ (*n*-type); holding time 1200s, (b) $\text{Fe}_{0.91}\text{Cr}_{0.09}\text{Si}_2$ (*p*-type); holding time 3600s.

$$\Delta T = \frac{1}{K} \left(\alpha I - \frac{1}{2} R I^2 - Q \right) \quad (2)$$

K は熱伝導率, α はペルチェ係数, I は電流値, R は素子の電気抵抗, Q は吸熱部における実際の吸熱量である. 式(2)から, 温度差 ΔT は電流 I の二次関数として定義される. すなわち, ΔT はある電流値で最大値を持ちその値を越えると低下する. Fig.3~6での低下の原因は, 過電流によるジュール熱がペルチェ効果を打ち消した結果と考えられる.

Fig.7,8はFig.3~Fig.6で示した試験片の組織観察とX線回折による相の同定結果を示したものである. 組織写真は, 焼結後

の接合界面付近の表面を観察したものであり, それぞれの写真中央右側が $\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Si}_2$ (*n*型), 写真中央左側が $\text{Fe}_{0.91}\text{Cr}_{0.09}\text{Si}_2$ (*p*型)である. Fig.7から(a)は, (b)および(c)に比べると空隙が多く, 973Kでは焼結が不十分であることがわかる. また, Fig.8(a)はかなり空隙が多く, 一方保持時間が長い(b)と(c)ではほぼ同じ空隙量となっている. この焼結性の違いが素子の性能に影響を与え, その結果がFig.5,6に反映されているといえる. また, Fig.7,8においてCoを添加した*n*型(写真中央右側)とCrを添加した*p*型(写真中央左側)とを比較すると, *p*型素子の方が焼結性が低いことがわかる. この原因を調べる

Table 3 Results of Carbon and Oxygen analysis.

Compositions	O[wt%]		C[wt%]	
	Fe _{0.95} Co _{0.05} Si ₂ (<i>n</i> -type)	Fe _{0.91} Cr _{0.09} Si ₂ (<i>p</i> -type)	Fe _{0.95} Co _{0.05} Si ₂ (<i>n</i> -type)	Fe _{0.91} Cr _{0.09} Si ₂ (<i>p</i> -type)
Sample powders	0.19	0.15	0.013	0.014
Test pieces	0.18	0.15	0.05	0.09

ため以下の検討を試みた。先に述べたように本研究では焼結と接合を同時に行ったので、加圧力が n 型および p 型粉末に対して不均一となることが予想される。そこで、それぞれの粉末を単独に同じ加圧力49MPaで焼結した。この時の組織観察結果をFig.9に示す。この場合も n 型粉末に比べると、保持時間が3倍であるにもかかわらず p 型粉末の方が焼結性が低いことがわかった。また、本研究では炭素製ダイとパンチを用いているので、これらによる炭化物の生成、さらに原料粉末に水アトマイズ粉末を使用しているため、酸化物が焼結性に関与していることも考えられる。そこで、焼結前の原料粉末と焼結後の試験片の酸素分析および炭素分析を行った。その結果をTable 3に示す。 n 型および p 型の原料粉末の酸素濃度はそれぞれ0.19wt%、0.15wt%であるのに対して、試験片は n 型が0.18wt%、 p 型が0.15wt%とほとんど変化していないことがわかった。また、炭素濃度は n 型が0.013wt%から0.05wt%に、 p 型が0.014wt%から0.09wt%に増加していたが、焼結性に差を与えるほど影響はないと考えられる。むしろ、酸化物および炭化物の種類、またはCrの添加量がモル比でCoの添加量の2倍近くになっていることが p 型粉末の焼結性を低くする原因ではないかと考えられる。なお、この現象については現在詳しい調査を行っている。一方、Fig.7,8に示した試験片のX線回折結果においては、全ての試料で β FeSi₂が確認できた。

4 結 言

放電プラズマ焼結法を用いて β FeSi₂熱電変換素子を作製し、ペルチェ特性により性能を評価した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) β FeSi₂熱電素子の最適焼結条件が、ペルチェ特性を測定することにより推定できた。
- (2) 熱電冷却性能としての温度差および性能指数の最大値は、焼結温度: 1023K、保持時間: 3600sの条件でそれぞれ $\Delta T = 0.38$ K、 $Z = 8.5 \times 10^{-6}$ [K⁻¹]であった。
- (3) Coを添加した n 型粉末とCrを添加した p 型粉末の焼結性

に差があり、 p 型粉末の焼結性が低かった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、原料粉末を提供していただいた福田金属箔粉工業(株)に謝意を表します。

文 献

- 1) 磯田幸宏, 篠原嘉一, 今井義雄, 西田勲夫: "Al添加FeSi₂の半導体的性質と熱電特性", 電気学会論文誌, 116-A(1996) 212-217.
- 2) 西田勲夫, 永井 宏, 太田敏隆他: "熱電変換材料特集", まてりあ, 35(1996)943-968.
- 3) 小川吉彦: "ペルチェ冷却システムの最適動作解析", 電子情報通信学会論文誌 (C- II), 77(1994)313-320.
- 4) 水本真樹, 吉田信裕: "放電プラズマ焼結装置によるペルチェ素子の試作と冷却性能", 関西大学工学部機械工学科・機械システム工学科卒業論文, (1997).
- 5) Erwin Groß, Michael Riffel and Ulrich Stohrer: "Thermoelectric generators of FeSi₂ and HMS: Fabrication and measurement", J. Mater. Res., 10(1995)34-40.
- 6) Erwin Groß: "Powder Metallurgy of FeSi₂ and Higher Manganese Silicide for Thermoelectric Energy Conversion", Int. J. Powder Metall., 31(1995)239-245.
- 7) 鍋田正雄: "放電プラズマ焼結(SPS)システムの現状と将来性", 等方加圧加工研究会講演要旨集, 36(1995).
- 8) 上村欣一, 西田勲夫: "熱電半導体とその応用", 日刊工業新聞社, (1988)13-37.
- 9) 内野克哉, 池ヶ谷明彦他: "放電プラズマ焼結を用いた傾斜組成超硬合金/鋼複合材料の検討", 粉体および粉末冶金, 43(1996)472-477.
- 10) 鷺見新一, 水谷芳樹, 米谷道夫: "パルス通電加圧焼結法におけるモールドと試料の温度測定", 粉体および粉末冶金, 45(1998)153-157.