研 究

放電プラズマ焼結法による β -FeSi₂ 作製条件の検討福田 享^{☆1}, 浅岡 照夫^{☆2}, 増井 健人^{☆2}^{☆1} 東京電機大学大学院理工学研究科機械工学専攻, 〒350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂.^{☆2} 東京電機大学理工学部知能機械工学科, 〒350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂.Study on the Fabrication Conditions of β -FeSi₂ by Spark Plasma Sintering MethodSusumu Fukuda^{☆1}, Teruo Asaoka^{☆2} and Taketo Masui^{☆2}^{☆1} Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Denki University, Ishizaka Hatoyama-machi Hiki-gun, Saitama 350-0394.^{☆2} Department of Intelligent Mechanical Engineering, Faculty of Science and Engineering, Tokyo Denki University, Ishizaka Hatoyama-machi Hiki-gun, Saitama 350-0394.

Received December 20, 2002

SYNOPSIS

In the results of one-step sintering, the relations between applied pressure, heating rate, densification, and β -FeSi₂ formation are as follows. There is a tendency that the higher applied pressure, the higher densification and the easier β -FeSi₂ formation. On the other hand, there is a tendency that the lower heating rate, the higher densification, and the higher heating rate, the easier β -FeSi₂ formation. However, if the applied pressure and heating rate are too high, it will become a reaction exceeding eutectic temperature. It is supposed that there is no advance in the formation of β -FeSi₂ during the heating and the formation of β -FeSi₂ proceeds during the holding time. In addition, β -FeSi₂ of high density (about 95% TD) was produced by two-step sintering. Results show that, 750 °C is suitable for the sintering temperature of 2nd step sintering. At that condition, remaining of some ϵ -FeSi was observed, while α -FeSi₂ almost disappeared.

KEY WORDS

 β -FeSi₂, thermoelectric material, two-step spark plasma sintering

1 緒 言

熱電変換材料の β -FeSi₂はゼーベック係数が大きく、構成要素がFeとSiであるため、資源的豊富で安価であるという特徴を持っている。さらに、耐熱・耐腐食性半導体であり、毒性を含まず、低純度(≒99%)の工業用原料を使用しても性能が維持されるという点から、経済と環境面に対して優れた材料と言える。現在のところ検討すべき点としては、熱電性能のさらなる向上と生産性の高い製造法の確立とが挙げられている¹⁾。

Fe-Si 2元系の状態図²⁾によれば、Fe-66.7at%Si組成において1212°Cの共晶点と982°Cの包析点が存在し、この間の高温領域では α -FeSi₂と ϵ -FeSiの共晶合金であるが、包析点以下の熱処理で半導体相の β -FeSi₂が得られるとされる。

熱電変換材料としての β -FeSi₂は焼結法により作製されることが多いが、中でも放電プラズマ焼結法は、短時間で高品質の焼結体が作製可能なことから期待が持たれている³⁾。

本研究では、市販のFeSi₂粉末を出発原料として、放電プラズマ焼結法による短時間での高密度の β -FeSi₂の作製を目的とした。一方で、包析点以下の焼結(一段階焼結)で、加圧と昇温速度の組合せによって β -FeSi₂の生成と密度の向上ができるかどうかを検討した。他方で、高温領域で緻密化(一段階目)させ、低温領域で β -FeSi₂化(二段階目)とさせるプログラムの二段階焼結による方法⁴⁾を検討した。

2 実験方法

市販のFeSi₂粉末(高純度化学研究所製、純度99.9%、粒径425 μ m)を出発原料とした。回転型ボールミルを用い、ボールと粉末の重量比を240:25(ステンレス製(SUS304)ボールミルポット: ϕ 60×60, ボール: ϕ 9, ϕ 12, 各20個)、回転数60rpmとし、20hの粉碎処理をして、その後恒温槽で乾燥をした。次に、X線回折装置(XRD)(Rigaku Rint 2200H, CuK α 線)を用いて構成相の結晶構造を同定し、走査電子顕微鏡(SEM)の反射

電子像(BEI) (JEOL JSM-5310LVB)による観察を行った。次に ϕ 15 mm, 高さ 2 mm の円盤状試料の作製を黒鉛のダイ (内径 ϕ 15 mm, 外径 ϕ 30 mm, 高さ 30 mm), パンチ (径 ϕ 15 mm, 高さ 20 mm) とカーボンシートを用いて, 放電プラズマ焼結装置 (住友石炭鉱業(株)SPS-511S) を使用して行った。焼結は真空 (30 Pa) 下で行い, 焼結終了後は無加圧で炉冷とした。焼結の温度制御はダイの側面中央部に熱電対を挿入して行った。焼結試料を研磨し, 超音波により洗浄した後, 密度の測定を行い, XRD により構成相の結晶構造を同定した。また, 作製した試料表面を SEM の BEI により組織観察をし, 観察した結晶粒の定量分析を EPMA (JEOL JXA-8100/8200) より行った。

3 一段階焼結の結果と考察

3.1 焼結条件 1

一段階焼結の焼結プログラムを Fig.1 に示す。昇温速度は 100°C/min, 焼結温度は 700~1000°C, 保持時間は 5 min と 30 min, 加圧力は 40 MPa とした。

XRD による構成相の同定結果は, 保持時間 5 min では, 700~800°C で β -FeSi₂ が主成分となり, 保持時間 30 min では, 700~850°C で β -FeSi₂ が主成分となった。その他の焼結条件では, 焼結前の粉末の構成相と同様の α -FeSi₂ と ϵ -FeSi であった。

Fig.2 に β -FeSi₂ の理論密度 4.93 g/cm³ を基準とした相対密度の結果を示す。記号 $\diamond$ は保持時間 5 min, $\square$ は保持時間 30 min

Fig.1 Heating process of one-step spark plasma sintering.

Fig.2 Relative density obtained after one-step sintering.

Fig.3 BEI images of FeSi₂ after one-step sintering for a holding time of 5 and 30 min and at various sintering temperatures ranging from 800 to 1000°C. Gray color: β -FeSi₂, Dark gray color: α -FeSi₂, White color: ϵ -FeSi.

3.2 焼結条件2

Table 1 のような焼結条件で行った。

Fig.4 に XRD の結果を示す。記号 H.R. は昇温速度 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, A.P. は加圧力 MPa を示す。保持時間 5 min では, H.R.100, A.P.60 のとき主成分が $\beta\text{-FeSi}_2$ となり, その他の条件では主成分は焼結前の粉末と同じ $\alpha\text{-FeSi}_2$ と $\epsilon\text{-FeSi}$ であった。保持時間 30 min では, H.R.125, A.P.60 以外において主成分は $\beta\text{-FeSi}_2$ となった。H.R.125, A.P.60 ではオーバーシュートが大きく, 保持時間中においても $\beta\text{-FeSi}_2$ 化への反応は生じず, 包析点を越えた焼結が進行したと考えられる。

Fig.5 に相対密度の結果を, Fig.6 に SEM の BEI を示す。保持時間 30 min では全ての条件で 95% 近くの結果を得られたが, BEI から H.R.125, A.P.60 の保持時間 30 min 以外では緻密化は不十分で進行中であることが分かる。Fig.6 中の黒色部分は粉末のままで焼結されていない部分であった。以上の結果から, 焼結温度 850°C の最適な条件は, 昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 加圧力 60 MPa であった。

加圧力と昇温速度に対する緻密化と $\beta\text{-FeSi}_2$ の関係は次のようなことが考えられる。昇温速度が遅いほど緻密化は進行する。これは昇温時に緻密化が進行しているためであり, 昇温速度 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上では, 昇温時には $\beta\text{-FeSi}_2$ への反応はされていなく, 保持時間中に反応が起き, 昇温速度が速いほうが $\beta\text{-FeSi}_2$ の生成がし易いと考えられる。また, 加圧力 60 MPa

以下では, 加圧力が大きくなるほど緻密化が進行し, また, $\beta\text{-FeSi}_2$ への反応の促進が行われると考えられる。さらに, 昇温速度を大きく, 加圧力を大きくすると試料温度はさらに高くなり, 包析点を越えた反応になると考えられる。

Fig.6 からは粒成長の不均一が目立つため, 粒径の均一化と微細化を目的としてボールミルの粉碎処理時間を 20h から 100h にした。その処理後の粉末の XRD パターンと SEM の BEI を Fig.7 に示す。ボールミル処理時間 20h では, 粒径は $20\sim 30\mu\text{m}$ のものが多く存在したが, 処理時間 100h では粒径 $10\mu\text{m}$ 以下が多くなった。構成相は, いずれも $\alpha\text{-FeSi}_2$ と $\epsilon\text{-FeSi}$ であった。

3.3 焼結条件3

ボールミル処理時間 100h の FeSi_2 の粉末によって, $\beta\text{-FeSi}_2$ と緻密化の改善が行えるかどうかを Table 2 のような焼結条件

Fig.5 Relative density obtained after one-step sintering at sintering temperature 850°C . H.R.: Heating rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), A.P.: Applied pressure (MPa).

Fig.4 XRD patterns of FeSi_2 before and after one-step spark plasma sintering at sintering temperature 850°C and at heating rate ranging from 50 to $125^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and at applied pressure from 40 to 60 MPa. (a) Holding time of 5 min, (b) Holding time of 30 min, H.R.: Heating rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), A.P.: Applied pressure (MPa).

Fig.6 BEI images of FeSi₂ after one-step sintering for a holding time of 5 and 30 min and at sintering temperature 850°C. H.R.: Heating rate (°C/min), A.P.: Applied pressure (MPa), Gray color: β -FeSi₂, Dark gray color: α -FeSi₂, White color: ϵ -FeSi.

Fig.7 XRD patterns and BEI images of FeSi₂ powders milled for 20 and 100 h. (a) 20 h milled, (b) 100 h milled.

Fig.8 XRD patterns of FeSi₂ before and after one-step spark plasma sintering of 100 h milled powder at sintering temperature 850°C, heating rate of 100 and 125°C/min, applied pressure of 40 and 60 MPa, holding time of 5 and 30 min. H.R.: Heating rate (°C/min), A.P.: Applied pressure (MPa), H.T.: Holding time (min).

Table 2 Conditions of one-step spark plasma sintering.

Sintering temperature [°C]	850		
Holding time [min]	5	30	
Heating rate [°C/min]	100	100	125
Applied pressure [MPa]	40	40,60	60

で行った。昇温速度 100°C/min, 加圧力 40 MPa, 保持時間 5 min と 30 min, 条件 2 の最適条件であった昇温速度 100°C/min, 加圧力 60 MPa, 保持時間 30 min, また, β -FeSi₂ が得られなかった条件の昇温速度 125°C/min, 加圧力 60 MPa, 保持時間 30 min である。

Fig.8 に XRD の結果を示す。記号 H.T. は保持時間 min を示す。H.R.125, A.P.60, H.T.30 において β -FeSi₂ への反応は起きなかった。また, 条件 2 で最適と考えた H.R.100, A.P.60, H.T.30 より H.R.100, A.P.40, H.T.30 の方が β -FeSi₂ の生成がやや大きく, 保持時間 5 min においても β -FeSi₂ が主成分となった。

Fig.9 に相対密度の結果を示す。高密度の条件は H.R.100, A.P.60, H.T.30 であったが, 条件 2 に対して全体的に密度の低下が見られた。これは, Fig.10 の SEM の BEI から分かる様に粒成長の抑制が行われたと考えられる。また Fig.10 から粒成長の均一性が大きくなったことが見られる。以上より条件 3 の最適条件は H.R.100, A.P.60, H.T.30 と考えられる。これらの結果より, 出発粉末の粒径を小さくすると粒成長の抑制と均一な成長が行われると思われるが β -FeSi₂ への生成条件の変化が生じ, 試料温度自体が上昇していることが考えられる。一方, H.R.100, A.P.60 と H.R.100, A.P.40 において, 保持時間 1 h として行ったがどちらも割れてしまった。長時間保持の場合には粒成長の不均一などが焼結体の成形に影響するものと考えられる。

Fig.9 Relative density obtained after one-step spark plasma sintering for 100 h milled powder at sintering temperature 850°C, heating rate of 100 and 125°C/min, applied pressure of 40 and 60 MPa, holding time of 5 and 30 min. H.R.: Heating rate (°C/min), A.P.: Applied pressure (MPa), H.T.: Holding time (min).

Fig.10 BEI images of FeSi₂ after one-step spark plasma sintering for 100 h milled powder at sintering temperature 850°C, heating rate of 100 and 125°C/min, applied pressure of 40 and 60 MPa, holding time of 5 and 30 min. H.T.: Holding time (min), H.R.: Heating rate (°C/min), A.P.: Applied pressure (MPa), Gray color: β -FeSi₂, Dark gray color: α -FeSi₂, White color: ϵ -FeSi.

4 二段階焼結の結果と考察

Fig.11に二段階焼結のプログラムを示す。加圧力40 MPaとして、一段階目までの昇温速度を100°C/minとし、一段階目の焼結温度1000°C、保持時間5 minとして、一段階目から二段階目までの冷却速度を50°C/minとし、二段階目の焼結温度を700~800°C、保持時間30 minとした。以下無加圧で炉冷とした。(Fig.2, Fig.3から焼結温度1000°C、保持時間5 minの一段階焼結において相対密度95%程度の十分な結果であったため、これを一段階目の焼結条件とした。)ここで、ボールミルの処理時間20 hのFeSi₂粉末を使用した場合には、この条件では焼

Fig.11 Heating process of two-step spark plasma sintering.

Fig.12 XRD patterns of 100 h milled powder and sintered materials. (a) Sintering temperature of one-step spark plasma sintering for holding time of 5 min, (b) 2nd sintering temperatures of two-step spark plasma sintering (1st-2nd sintering holding time of 5-30 min, 1000°C as 1st sintering temperature).

結は割れてしまった。二段階目の保持時間5 minのときと焼結温度850°C(保持時間5 minと30 min)としたときは割れなかったが、構成相は α -FeSi₂と ϵ -FeSiであった。ボールミル処理時間100 hのものを使用したとき割れずに作製できたため、その結果を示す。併せて、ボールミル処理時間100 hの一段階焼結による加圧力40 MPa、昇温速度100°C/min、焼結温度1000°C、保持時間5 minの結果を示す。

Fig.12はXRDの結果である。(a)は一段階焼結の焼結温度1000°Cの結果で、(b)は二段階焼結の二段階目の焼結温度700~800°Cを示す。二段階焼結では全ての条件で主成分が β -FeSi₂と成り、その中で二段階目の焼結温度750°Cのときが α -FeSi₂と ϵ -FeSiが少なかった。Fig.13に相対密度の結果を示す。二段階焼結の二段階目の焼結温度が700°Cのときは一段階焼結1000°Cの結果を下回ったが、750, 800°Cにおいては一段階焼結1000°Cとほぼ同じく、相対密度95%を上回る結果を得た。Fig.14に

Fig.13 Relative density obtained after two-step spark plasma sintering. (a) Temperature of one-step sintering, (b) 2nd step sintering temperature of two-step sintering.

SEMのBEIを示す。二段階焼結において緻密化が十分であることが見られ、二段階目の焼結温度700°C、800°Cにおいては、 β -FeSi₂に α -FeSi₂と ϵ -FeSiの残留が見られるが、750°Cにおいては α -FeSi₂が殆ど無く β -FeSi₂に ϵ -FeSiの残留が見られた。よって、二段階焼結における二段階目の焼結温度(焼結ダイ温度)は750°Cが適当であると考えられる。前報の結果⁴⁾と比較して密度向上の原因は、焼結前の粉末の微細化と均一化の他に乾燥等による水分やガスの十分な除去、不純物の除去を行ったことが挙げられる。この条件で単一 β -FeSi₂にするため、二段階目の保持時間を1hとして行ったが割れてしまった。これは焼結前の粉末の均一化が未だ不十分で粒成長が不均一であることによるのであれば、粉末の一層の微細化、均一化が求められると考えられる。

5 ま と め

本研究において得られた結果は次の通りである。

- (1) 一段階焼結において、 β -FeSi₂を生成させ、かつ高密度にするためには、 β -FeSi₂が得られる最高温度付近(包析点以下)での工夫が必要となる。包析点付近における昇温速度と加圧力の条件による緻密化と β -FeSi₂化の関係は、昇温速度50°C/min以上では、昇温速度の遅い方が緻密化され、昇温時には β -FeSi₂への反応は起こらず保持時間中に反応が生じ、昇温速度の速いほうが β -FeSi₂の生成がし易いと考えられる。加圧力60MPa以下では、加圧力は大きい方が緻密化の促進と β -FeSi₂化の促進が行われると考えられる。しかし、加圧力と昇温速度を大きくしすぎると、試料温度の上昇が大きくなり、包析点を上回る温度となって、 β -FeSi₂への反応が生じなくなると考えられる。また、保持時間を長くすると割れる傾向があり、それは焼結前の粉末粒径の不均一の影響が大きいと考えられる。高密度で単相の β -FeSi₂にするためには、焼結前の粉末の均一性を上げることと微細化することと水分やガスと不純物の除去を行うことが必

Fig.14 BEI images after two-step spark plasma sintering. (a) Temperature of one-step sintering, (b) 2nd step sintering temperature of two-step sintering. Gray color: β -FeSi₂, Dark gray color: α -FeSi₂, White color: ϵ -FeSi.

要である。また、焼結前の粉末の状況によって焼結条件のずれが生じていると考えられるため、そのときの最適条件の検討が必要である。これは、試料温度と焼結温度の測定位置の差が大きいことが挙げられるが、工夫することで、好条件を見出せると考えられる。

- (2) 二段階焼結においては、加圧力40MPaにて一段階目の保持時間5min、二段階目の保持時間30minという比較的短時間で、二段階目の焼結温度750°Cにおいて相対密度95%を超え、 α -FeSi₂がほぼ消滅し、 ϵ -FeSiがやや残留しているが、良好の β -FeSi₂を作製することが出来た。しかし、ボールミル粉碎処理時間20hの時、また、100hの時の二段階目の保持時間を1hとしたとき割れが生じたことから、一段階焼結と同様に焼結前の粉末の処理をより改善する必要があると考えられる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、住友炭鉱(株)の川原正和氏、谷雅人氏、東京電機大学の戸谷恒夫氏にアドバイスを頂いた。深い感謝の意を示す。

文 献

- 1) 坂田亮: 熱電変換工学—基礎と応用—, (株)リアライズ社, (2001)199-209.
- 2) T.B.Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Ohio, (1986)1108.
- 3) 鶴田正雄: “放電プラズマ焼結メカニズムとセラミックスへの応用”, ニューセラミックス, (1997)43-53.
- 4) 福田享, 浅岡照夫: “放電プラズマ二段階焼結による β -FeSi₂の作製”, 粉体および粉末冶金, 49(2002)933-938.