

メカニカルアロイング/熱間塑性加工による FeSi₂系熱電材料の開発

千葉工業大学 工学部先端材料工学科
教授 齋藤 哲治
(2021 年度 一般研究開発助成 AF-2021016-B3)

キーワード：粉末冶金法，熱間塑性加工，熱電材料，組織制御

1. 緒言

日本では年間に、原油換算にして数億 kl もの一次供給エネルギーを消費しているが、その 70%以上が未利用のまま廃熱として大気中に廃棄されている。しかし、廃熱エネルギーは総量で莫大であっても、例えば自動車一台から棄てられる熱量は少量である。地球温暖化ガス削減のため、この希薄な廃熱エネルギーを効率良くしかも安価で回収する技術が求められている。熱電材料は廃熱のスケールに依らず一定の変換効率で発電が可能であるため、薄く広く分散した廃熱回収用の発電技術として熱電材料が注目されている。

現在、ガソリン自動車の化石燃料エネルギーのうち動力として使用されているのは 30%程度であり、廃熱として棄てられているエネルギーは多い。科学技術動向研究センターの試算によると、熱電発電効率 10%で CO₂ 低減量が 2 千万トンと、自動車の CO₂ 排出量（約 2 億トン）の 10%も低減できる。この低減量は日本の温室効果ガス削減目標（CO₂ 換算）の約 25%にも達する。そのため、廃熱エネルギーを回収して有効活用することが求められている。

現在、廃熱エネルギーを有効に回収する方法としては熱電発電（熱を電気に変換）が注目されている。これまでに熱電材料として Bi-Te 化合物が開発され、ペルチェ素子（電気を流して冷却）として使用されている。この Bi-Te 化合物は高い熱電特性（熱電発電効率 10%）を有するが熱電発電として大量に使用するには、その構成元素である Bi や Te などの重金属は有害であるため、その使用は制限される。また、熱電材料の使用量は自動車一台当たりの使用量は数 100 g だとしてもその生産台数（9.179x10⁷ 台/年）から考えると Bi や Te は十分な採鉱量があるとは言えない。これらの観点から鉄など採鉱量が多いユビキタス元素を使用した熱電材料の開発が必要である。次に、実際の熱電材料の応用を考えた時には機械的強度や耐熱性が重要となる。Bi-Te 化合物の強度は 60MPa 程度と実用金属材料の強度よりも低い、鉄系材料は 400MPa 以上と十分に高い強度を有する。また、Bi（融点 271.4℃）や Te（融点 449.8℃）は低融点材料であるため熱電材料として使用するには溶解や酸化等が心配される。それに対して鉄（融点 1538℃）は融点が高いため 600℃程度までは大気中で安定であり、工場や自動車等への応用も可能であると思われる。そこで本研究では、環境にやさしく、比較的成本が安く、機械

的強度も高い新しい熱電材料として FeSi₂系熱電材料の開発を目標とする。

FeSi₂系熱電材料は資源的に恵まれている鉄(Fe)とシリコン(Si)からなる熱電材料であるが、この FeSi₂系熱電材料が使用されてこなかった理由は、FeSi₂系熱電材料が包析反応（ $\alpha\text{-FeSi}_2$ 相 + $\epsilon\text{-FeSi}$ 相 \rightarrow $\beta\text{-FeSi}_2$ 相）で生成するため、通常の溶解凝固法では直接作製することができないこと、FeSi₂系熱電材料の熱電特性が Bi-Te 化合物に比べて小さいためである。

そこで、本研究ではこれらの問題点を解決するため、メカニカルアロイング法により作製した FeSi₂熱電材料を固化成形した焼結体に熱間塑性加工を施すことにより FeSi₂系熱電材料の作製を試み、微細で配向した FeSi₂系熱電材料の製造が可能であるかどうかについて検討する。

2. 実験方法

2・1 試料作製方法

原料粉末には市販されている Fe 粉末および Si 粉末を使用した。まず、Fe 粉末と Si 粉末が Fe:Si=1:2 になるように秤量・混合した後、Ar ガスを充填したグローブボックス中でボールミル容器にボールと一緒に封入した。なお、ボールと粉末の重量比は 10:1 とした。次に、遊星型ボールミルにボールミル容器をセットし、メカニカルアロイングを行った。なお、メカニカルアロイングは回転数 250rpm で 20 時間行った。得られた Fe-Si 合金粉末は Ar ガスを充填したグローブボックス中で回収した。

次に、Fe-Si 合金粉末の固化成形を放電プラズマ焼結法で行い、Fe-Si 熱電材料を作製した。なお、放電プラズマ焼結法は真空中、焼結温度 1073-1173 K、圧力 100 MPa で 5 時間行った。その後、得られた Fe-Si 熱電材料に均質化熱処理を施した。

また、放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 熱電材料に熱間塑性加工を施して試料を作製した。通電加熱変形は真空中、加熱温度 1073-1173 K、変形速度約 0.02 mm/s で試料の高さが約 20%になるまで変形させた。

2・2 評価方法

得られた試料よりダイヤモンドカッターで評価用試料を切り出した後、試料の構造は X 線回折装置(XRD)および示差熱分析装置(DTA)で、試料の外観および組織は走査型電子顕微鏡(SEM)で、得られた試料の熱電特性は熱電特性

評価装置(ZEM)で調べた。

3. 結果および考察

3・1 メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末

図1に原料に用いた Fe-Si 混合粉末とメカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末の外観写真を示す。原料に用いた Fe-Si 混合粉末の外観写真には角ばった比較的大きな Si の粉末と丸く小さい Fe の粉末が見られるが、メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末の外観写真ではこれらの原料の粉末は見られず、小さな粉末とそれらが凝集した大きな粉末が見られるだけである。このことより、メカニカルアロイングで原料粉末の混合と反応が進んでいるものと思われる。

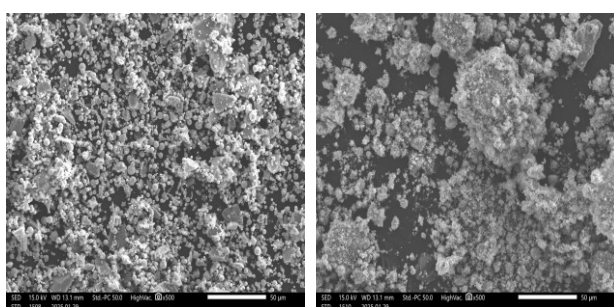


図1 Fe-Si 混合粉末(左)とメカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末(右)の外観写真

図2に原料に用いた Fe-Si 混合粉末とメカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末の X 線回折図を示す。原料に用いた Fe-Si 混合粉末の X 線回折図には Si 相と α -Fe 相の鋭い回折ピークが見られるが、メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末の X 線回折図には Si 相の回折ピークは見られず、幾分小さくなった α -Fe 相の鋭い回折ピークが見られるだけである。このことより、メカニカル

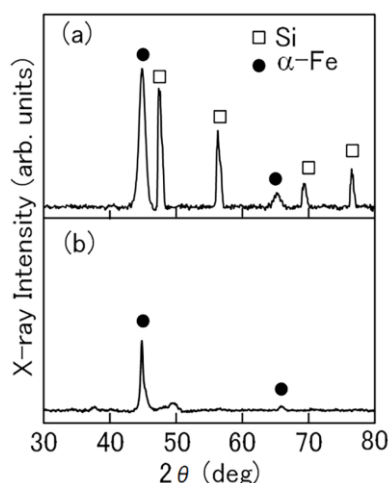


図2 (a) Fe-Si 混合粉末と (b) メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末の X 線回折図

アロイングで原料粉末の混合と反応が進んでいることが確認できた。

3・2 放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 系熱電材料

次に、メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で Fe-Si 焼結体を作製した。図3にメカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末およびメカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体の外観写真を示す。メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末は放電プラズマ焼結法により直径 10mm、厚さ 12.5mm の Fe-Si 焼結体へと成形できることがわかった。その後、得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施して Fe-Si 熱電材料を作製した。

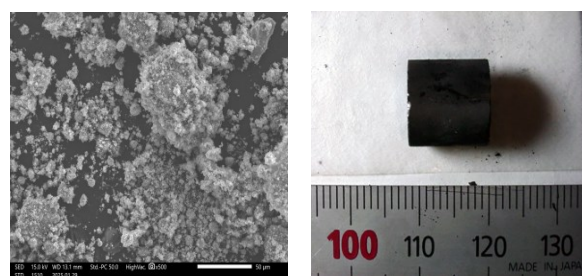


図3 メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末(左)とメカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体(右)の外観写真

図4にメカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末およびメカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体と得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料の X 線回折図を示す。メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体の X 線回折図には Fe_2Si_5 相と FeSi 相の回折ピークが見られるが、メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末の X 線回折図に見られる α -Fe 相の回折ピークは見られない。このことより、メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体では放電プラズマ焼結中に反応が進行し、Fe-Si 系金属間化合物が生成していることがわかった。しかし、メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体は目標とする FeSi_2 相を含まないこともわかった。それに対して、得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料の X 線回折図には、 FeSi_2 相の鋭い回折ピークが見られるが、 Fe_2Si_5 相と FeSi 相の回折ピークは見られない。このことより、メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体は Fe_2Si_5 相と FeSi 相からなるが、得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料は FeSi_2 相からなることがわかった。

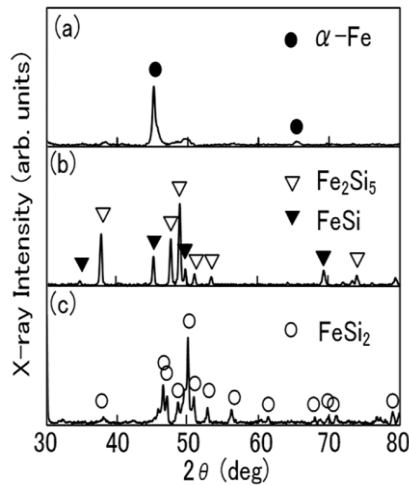


図4 (a)メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金, (b)メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体, (c)得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料の X 線回折図

次に、メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体と得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料の熱電特性を調べた。なお、熱電特性の測定は 300K から 600K の温度範囲で行った。

熱電材料では熱電能（ゼーベック係数）が大きいことが非常に重要である。図5にメカニカルアロイングで作製した Fe-Si 熱電材料のゼーベック係数を示す。メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体はほとんどゼーベック係数を示さないが、得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体と得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料は非常に大きい高いゼーベック係数を有することがわかった。これは、得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料が FeSi₂相からなるためである。

また、熱電材料では電気伝導度が高いこと、すなわち電気抵抗が小さいことが非常に重要である。図6にメカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体と得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料の電気抵抗を示す。メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体は小さな電気抵抗を示すが、得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料は非常に大きい電気抵抗を示すことがわかった。また、その電気抵抗の温度特性が半導体的（温度上昇とともに電気抵抗が低下）することがわかった。このことより、得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料の FeSi₂ 相は半導体であることがわかった。そのため、得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料は高い

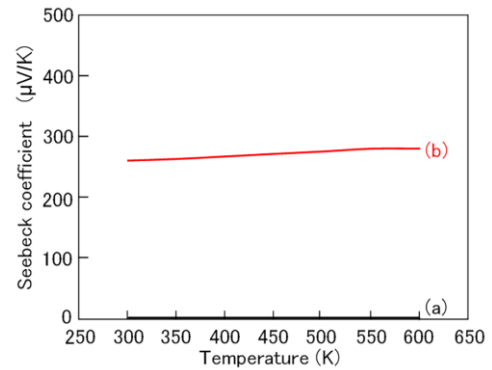


図5 (a)メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体および(b)得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料のゼーベック係数

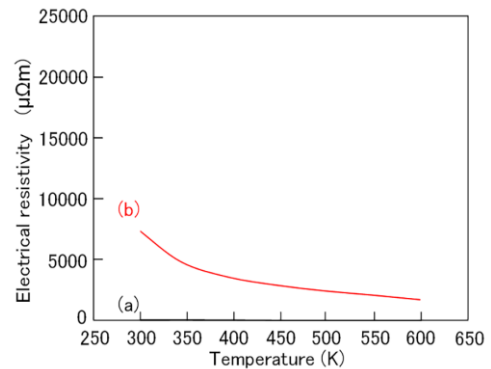


図6 (a)メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体および(b)得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料の電気抵抗

ゼーベック係数を示すものと思われる。

図7にメカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体と得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料のパワーファクターを示す。このパワーファクターはゼーベック係数と電気抵抗から求められる熱電材料の性能指数であり、パワーファクターが大きいほど熱電材料としては優れている。メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体より得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料のパワーファクターは大きい、それでもその値は $50 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ と小さい。これは得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料は大きなゼーベック係数を有するが、電気抵抗も大きいのでパワーファクターが小さいものと思われる。そのため、Fe-Si 熱電材料の実用化には電気抵抗の低下が求められる。

3・3 熱間塑性加工で作製した Fe-Si 系熱電材料

現在、Fe-Si 熱電材料の高性能化として FeSi₂ 相の磁気異方性を利用した Fe-Si 熱電材料の配向に関する研究が

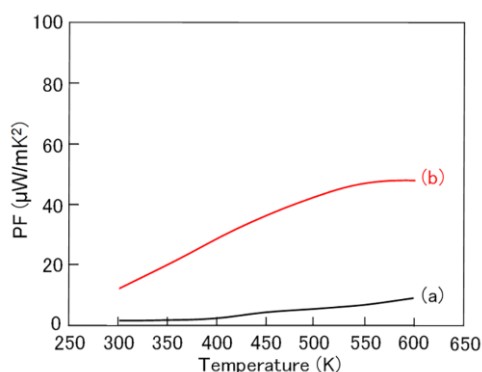


図7 (a) メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体および(b) 得られた Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料のパワーファクター

行われている。しかし、磁界による Fe-Si 熱電材料の配向には超電導磁石による非常に大きな磁界 (10T) が必要とされるうえ、磁界による Fe-Si 熱電材料の方向はそれほど大きくない。そこで本研究では、熱間塑性加工による Fe-Si 熱電材料を試みた。放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体に熱間塑性加工が可能か、もし熱間塑性加工が可能だとしたら、得られた Fe-Si 熱電材料の FeSi_2 相は配向しているか、またその熱電特性は向上しているのかについて検討した。

まず、放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体の熱間塑性加工条件を検討したところ、熱間塑性加工が可能であることがわかった。図8に放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体と熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料の外観写真示す。放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体は直径 20mm、厚さ 2.5mm まで熱間塑性加工できることがわかったが、それほどスムーズに熱間塑性加工ができず、周囲に大きな割れを生じることもわかった。

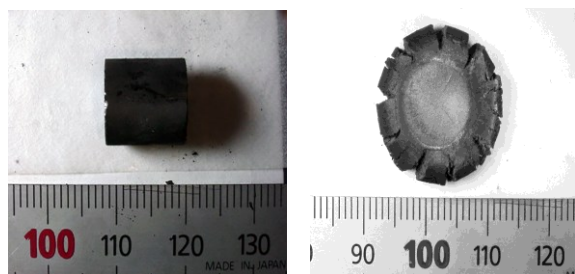


図8 放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 熱電材料(左)と熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料(右)の外観写真

図9に放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料と熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料の X 線回折図を示す。熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料の X 線回折図には放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料と同様に FeSi_2 相の回折ピークしか見られない。このことから、熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料は放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料と同様に FeSi_2 相からなり、この FeSi_2 相が熱間塑性加工中に分解しないことがわかった。しかし、熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料中の FeSi_2 相には顕著な方向が見られないこともわかった。熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料中の FeSi_2 相を十分に配向するには、割れなどが生じない条件でスムーズに変形させる必要があると思われる。今度も熱間塑性加工条件については引き続き検討を続けていく予定である。

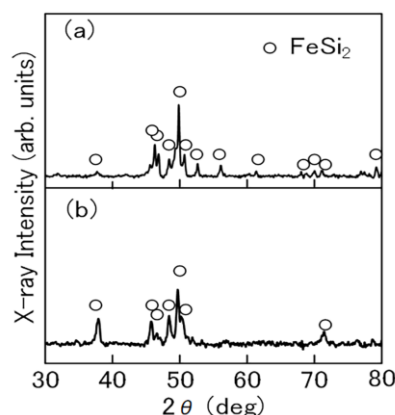


図9 (a)放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料と(b)熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料の X 線回折図

図10、図11 および図12 に熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料の熱電特性を放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料と比較して示す。熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料の電気抵抗は放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料とほぼ同じであるが、ゼーベック係数は少し向上していることが、またその結果パワーファクターが少し向上することがわかった。熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料は大きなゼーベック係数を有するが、電気抵抗も大きいためパワーファクターがそれほど大きくないことがわかった。今後は、Fe-Si 熱電材料の実用化のため添加元素について検討し、電気抵抗の低下とパワーファクターの向上を目指して、引き続き検討を続けていきたい。

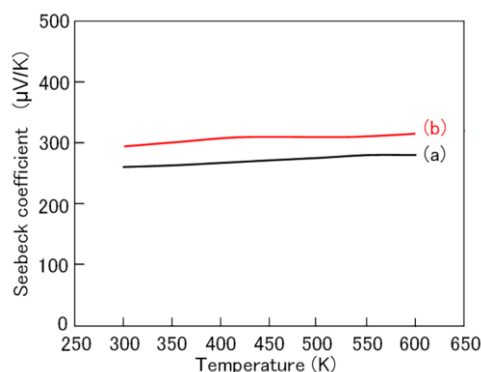


図 10 (a)放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料および(b)熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料のゼーベック係数

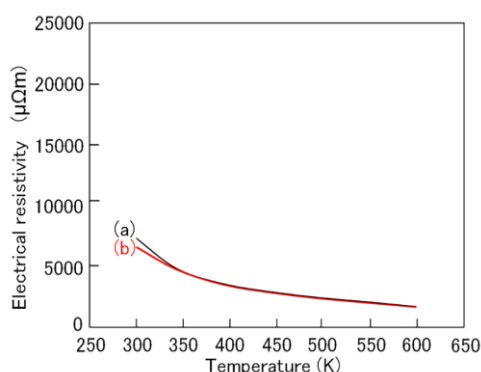


図 11 (a)放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料および(b)熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料の電気抵抗

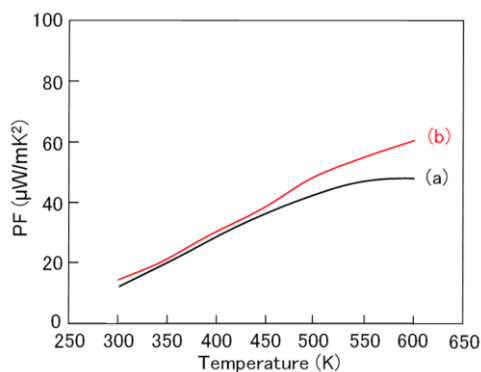


図 12 (a)放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料および(b)熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料のパワーファクター

4. 結言

本研究では、メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料および熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料の構造と熱電特性について調べた。メカニカルアロイングで作製した Fe-Si 合金粉末より放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体は熱電特性を示さないが、放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料は FeSi_2 相からなり、大きなゼーベック係数を示すことがわかった。また、さらに熱間塑性加工を施すと Fe-Si 熱電材料のゼーベック係数は向上することもわかった。しかし、放電プラズマ焼結法で作製した Fe-Si 焼結体に熱処理を施した Fe-Si 熱電材料および熱間塑性加工を施した Fe-Si 熱電材料の電気抵抗は大きく、そのためパワーファクターと呼ばれる性能指数は小さいこともわかった。今後は、Fe-Si 熱電材料の電気抵抗を下げる添加元素等について検討していきたい。

5. 成果発表

- 1) 齋藤哲治, 浅川遼光: “放電プラズマ焼結法による FeSi_2 系熱電材料の作製,” 日本金属学会春季大会概要集 (2023) P.74.
- 2) T. Saito: “Production of FeSi_2 compounds by the mechanical alloying and subsequent spark plasma sintering,” Abstract of Sintering 2023, (2023) 1P-09.
- 3) T. Saito and R. Asakawa: “Production of $(\text{Fe}, \text{Co})\text{Si}_2$ and $\text{Fe}(\text{Mn})\text{Si}_2$ thermoelectric materials by spark plasma sintering,” Crystals, 14 (2024) 56.

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団 2021 年度一般研究開発助成(AF-2021016-B3)の助成を受けたものです。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) I. Nishida: Phys. Rev. B, 2710-2713 (1973) 7.
- 2) T. Kojima: Phys. Stat. Sol. A, 233-242 (1989) 111.
- 3) F. Dąbrowski, Ł. Ciupiński, J. Zdunek, J. Kruszewski, R. Zybala, A. Michalski and K. Jan Kurzydłowski, Mater.Today: Proc., 531- 539 (2019) 8.
- 4) X. Qu, S. Lü, J. Hu, and Q. Meng, J. Alloys Compd. 10217-10221 (2011) 509.
- 5) T. Pandey, D.J. Singh, D. Parker, A.K. Singh, J. Appl. Phys. 153704 (2013) 114.
- 6) O. Kubaschewski, Iron-Binary Phase Diagram; Springer: New York, NY, USA, 136-137 (1982).