

1. はじめに

工場や発電所から出る排熱を電気エネルギーとしてリサイクルすれば、限りあるエネルギーを効率よく使用することができる。熱は蓄積・運搬が困難である。そのため、熱エネルギーをそのまま電気エネルギーに変換することができる熱電半導体が注目されている。機械的構造を必要としないため、損耗・損傷することがほとんどなく、安定したエネルギー供給が可能である。FeSi₂はn型とp型と両方あるが、p型はn型に比べて比抵抗が大きく特性が小さくなる。そこでp型FeSi₂より比抵抗が小さく、使用温度がn型に近いMnSi_{1.73}と置き換えられれば、優れた素子の作製が可能だと考えられる。昨年度まではMnSi_{1.73}とFeSi₂の間に厚さ1[mm]の銅板を挟んでいたが、接合温度が銅板の融点に近いため銅板が融解してしまい、接合面がずれてしまうことが問題点であった。昨年度の研究で銅板ではなく接合温度に耐えられるチタン板を用いて実験を行った。結果は、チタンのみでは接合ができなかった。そのためジルコニウムと合わせて接合実験を試み、反応はよくなったが接合はできなかった。

本研究では、チタンを主体にしてジルコニウム以外の別の金属を組み合わせる MnSi_{1.73} と FeSi₂ の接合を試み、銅板を用いて接合させた素子の熱電特性との比較・評価を行うことを目的とした。

2. 実験方法

[1]焼結体作製

n型FeSi₂はFe_{0.96}Co_{0.04}Si_{2.1}+1wt%Cu、p型MnSi_{1.73}はMnSi_{1.83}の仕組み組成で原料を秤量し、アーク溶解しボタン状インゴットを作製した。インゴットは鉄製乳鉢と自動乳鉢を使用して3[μm]以下の粒径にし、3wt%PVA水溶液を粉末の重量に対してPVAが1wt%になるように加えた。ホットプレートで粉末の水分を蒸発した後、50[MPa]で粉末を仮プレスし、それを軽く砕きふるいを用いて粒径を180~355[μm]に揃えた。8[mm]×32.5[mm]のダイスに充填し、380[MPa]でプレスして圧粉体に成型した。圧粉体を電気炉に入れ、焼結温度をFeSi₂は1140[°C]、MnSi_{1.73}は1125[°C]とし、真空中で3時間焼結を行った。

[2]接合実験

焼結体の表面を回転研磨機で光沢が出るまで研磨した。銅板は厚さ1[mm]のものを使用し、n型とp

型試料の間に挟み1011[°C]で真空加熱処理を行った。もう一方は、Ni/Ti/Niクラッド箔を使用して同様に1000[°C]で真空加熱処理を行った。また、Ti箔とCu箔を重ねたTi/Cu/Ti箔およびCu/Ti/Cu箔を使用して950[°C]で真空加熱処理を行った。

3. 結果

銅板での接合は成功した。Ni/Ti/Ni箔での接合実験は、FeSi₂とMnSi_{1.73}の間にNi/Ti/Ni箔を挟み、電気炉に入れ温度が1000[°C]に達してから4分間真空加熱処理を行った。だが箔が少し酸化している様であった。結果は接合面がずれてしまったが、接合には成功し、負荷特性を測定した結果、図1の様に銅板接合素子より高い熱電特性が得られた。Ti/Cu/Ti箔での接合実験は、MnSi_{1.73}には接合したがFeSi₂には接合せず、加熱温度940[°C]でも接合を試みたが、どちらの試料にも接合しなかった。次にCu/Ti/Cu箔で950[°C]で接合を試みた結果、Cu箔は粉々になりTi箔はFeSi₂に接合したが、収縮して接合面全体には接合していなかった。

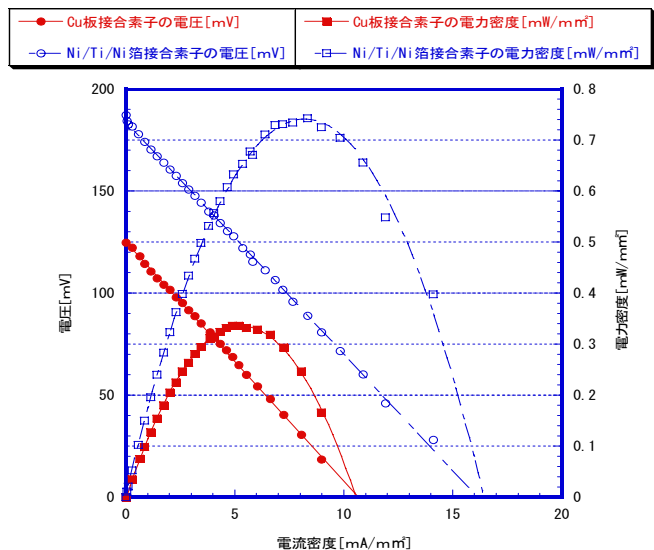


図1 銅板時とNi/Ti/Ni箔時の負荷特性比較

4. まとめ

Ni/Ti/Niクラッド箔で接合したMnSi_{1.73}-FeSi₂素子は銅板で接合した素子よりも高い熱電特性が得られた。箔が酸化している様子が見受けられたので、酸化を防ぐ方法で作製すればさらに高い熱電特性が得られると考えられる。