

Mg₂Si 熱電素子の作製方法の検討Examination of Production Methods of Mg₂Si Thermoelectric Devices

EE28 ドウマンジュ ニコラ湧太

EE40 最上 雄太

指導教員 加藤 雅彦

1. 緒言

Mg₂Si 系熱電材料は低環境負荷、原料の潤沢さ、中温域におけるパワーファクターの大きさにおいて優れておりシリサイド系熱電材料として注目されている^[1]。しかし、原料の Mg が化学的に活性であるため合成が難しく、文献として報告されている Mg₂Si 基熱電材料はホットプレス (HP) や放電プラズマ焼結 (SPS) といった加圧焼結を行なったものが多い^{[2]-[6]}。これらの Mg₂Si 系焼結体は、パワーファクターは高いが大量生産には不向きであり、実用上大量生産が可能であるバッチ炉等を用いて作製が可能な方法での報告例は少ない。そのため、本研究では一般的な粉末冶金法をベースとした常圧焼結プロセスにおいて Mg₂Si 基熱電材料の合成を行い、その性能を評価することにより熱電材料の実用化への道筋を検討した。

2. 実験方法

原料として Mg, Si, Sn, Al, Ag, Bi, 酢酸 Na の粉末を Mg_{2-x}Si_{1-y}Sn_zM_x (M=Al, Ag, Bi, Na) の組成となるように秤量した。これらの粉末を半密閉容器内に収め、電気炉内で反応合成をした。この粉末を 90μm 以下にミリングし、220MPa で冷間プレスした。プレス体を不活性雰囲気中で焼結し、取り出した焼結体に熱電対の直接接触によるゼーベック係数、直流二端子法による比抵抗、素子両端に 300K 程度の温度差を与えた際の負荷特性を測定した。また、反応合成した粉末と焼結体に対し、X 線回折による同定を行った。

3. 結果

表 1 に本研究で作製した主な試料の性能を示す。n 型焼結体においては文献値-150μV/K 程度であるが^[6]、本研究で得られた試料のほうがゼーベック係数が高かった。Mg₂Si の p 型焼結体は一般に n 型より特性が悪いが、本研究の試料では高いパワーファクターを示した。

表 1 作製した焼結体のトップデータ

	添加物	ゼーベック係数 S [μV/K]	比抵抗 ρ [10 ⁻³ Ωm]	パワーファクター S ² ρ ⁻¹ [μW/mK ²]
n	Al	-162	0.46	57
	Bi	-131	0.95	18
p	Na	105	0.023	550
	Ag	211	0.067	630

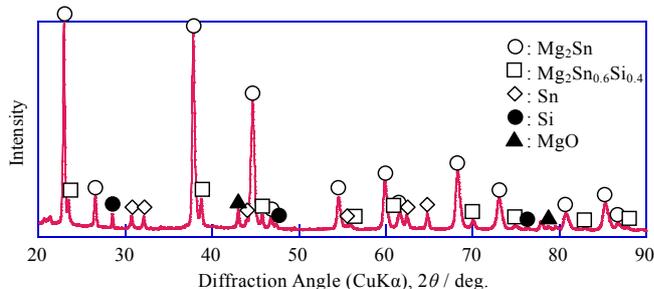


図 1 p 型常圧焼結体の X 線回折データ

図 1 に p 型常圧焼結体の X 線回折データを示す。p 型合成粉末では Mg₂Sn, Si の 2 相のみであったが、常圧焼結体では Mg₂Sn, Si に加え、Mg₂Sn_{0.6}Si_{0.4}, Sn が若干量生成し、容器内の微量に残る残留酸素と反応したと考えられる MgO のピークが見られた。また、MgO 生成に起因する Si, Sn のピークも見られた。

4. 結言・展望

本研究では安全な Mg₂Si 系粉末の作製方法、組成の調整、合成温度の調整、ミリング雰囲気、プレス雰囲気、焼結温度の調整等、粉末冶金法のプロセスを Mg₂Si 系用に拡張することにより実用可能である常圧焼結体を作製することができた。n 型試料においては熱電素子としては比抵抗が若干高いが、p 型素子においては 973K で反応合成した粉末で作製する方が安定したパワーファクターを得ることができ、973K で焼結を行なった試料が最も特性のばらつきがなく、再現性を確認できた。また、熱サイクル性に問題があったため素子表面を改質等による対策が今後の課題である。

文献

- [1] 坂田亮編, “熱電変換 基礎と応用”, 裳華房, p.87, (2005)
- [2] 永井, 磯田, 藤生, 今井, 篠原, 第 3 回日本熱電学会学術講演会論文集, pp.26-27, (2006)
- [3] 多田, 磯田, 鶴殿, 藤生, 熊谷, 篠原, 第 9 回日本熱電学会学術講演会予稿集, p.7, (2012)
- [4] 丹羽, 戸高, 梅本, 山名, 木下, 谷澤, 日本金属学会誌, Vol.72, No.9, pp.693-697, (2008)
- [5] 杉山, 小林, 松本, 尾崎, 西尾, 日本金属学会誌, Vol.63, No.9, pp.1145-1148, (1999)
- [6] 横田弘, 稲田禎一, 鶴沼英郎, “マグネシウムシリサイド粉末及び、それを用いた焼結体、熱電変換素子、それらの製造方法”, 特許公開 2012-190984, (2012)