

## 1. はじめに

先行研究により大量生産に適した常圧焼結法による Mg<sub>2</sub>SnSi 熱電素子の作製に成功し、p 型素子は加圧焼結法で作製したものに近い性能を示した。n 型素子は昨年度の研究で Al の添加量を調整することで性能の目安となるパワーファクターを大きく向上させることができたが、p 型素子の性能にはまだほど遠い。n 型素子の低い性能の原因として、焼結体作製時に Mg<sub>2</sub>SnSi 単相とならず Mg<sub>2</sub>Sn 相と Mg<sub>2</sub>Si 相に分離してしまうことがわかっており、焼結体の単相化を目指した検討が必要である。

本研究では、原料の合成条件や焼結条件を変えて複数の素子を作製し、合成粉末や焼結体の生成相の観察や焼結体の熱電特性の評価を行い、最適な作製条件の検討を行うことを目的とした。

## 2. 実験方法

原料は Mg、Sn、Si、Al の粒状のものを使用し、昨年度の研究で性能のトップデータ<sup>[1]</sup>を示した Mg<sub>1.94</sub>Sn<sub>0.25</sub>Si<sub>0.75</sub>Al<sub>0.06</sub> の組成に合わせて秤量した。次にデシケータ内を Ar ガスで置換しながら炭素容器に封入し、Ar ガス雰囲気を保った電気炉内で熱処理し反応合成を行った。合成試料を自動乳鉢で粉末化した。これを合成粉末と呼ぶ。合成粉末を Ar ガス中で 33mm×8mm の長方形ダイスに充填し 300MPa で冷間プレスを行った。プレス体を炭素容器に Ar ガス中で封入し、Ar ガス雰囲気を保った電気炉内に炭素容器を置き焼結を行った。

(実験 1) 長時間反応合成による単相化の検討

反応合成を 10h とした場合と 44h と延ばした場合の合成粉末を作製し、X 線回折により単相化への影響を観察した。さらにこれら 2 つの条件の合成粉末を 860°C で 3h 焼結し、焼結体の X 線回折による生成相の観察を行った。

(実験 2) 低温・長時間焼結による単相化の検討

焼結温度 860°C が高過ぎるために単相化が進まないのではないかと考え、ホットプレス法の焼結温度 700°C での常圧焼結を検討した。しかし、焼結時間 3h では焼結を行うことができなかったため、さらに長時間の焼結を試みた。合成粉末は 700°C で 44h 合成したものを使用した。

(実験 3) 焼結温度調整による単相化の検討

焼結温度による生成相の影響を検討するために焼結温度を 860°C、800°C、750°C と段階的に下げていき、焼結体の X 線回折結果や密度を比較した。

合成粉末は 700°C で 48h 合成したものを使用した。

## 3. 実験結果

(実験 1) X 線回折の結果、反応合成時間を延ばすと合成粉末の単相化が進むことがわかった。しかし、この粉末を用いて焼結体を作製すると、合成時間 10h、44h とともに相分離を起こしてしまった。

(実験 2) 焼結条件を 700°C、3h とした場合、試料は焼結されておらず、形が崩れてしまっていた。焼結時間を 21h、44h と延ばした場合も焼結することができなかった。

(実験 3) 焼結温度を 860°C、800°C、750°C と下げると焼結密度が下がっていった。結果を表 1 に示す。D は見かけの密度で D<sub>r</sub> は組成から計算した密度を 1 とした時の相対密度である。860°C では実用上問題ないとされる相対密度 90% にかなり近づけることができた。860°C、800°C では X 線回折のピーク角度や強度の違いはあまり見られず、単相化はしていなかった。750°C においてもピーク角度はほぼ同じであり単相化もしていなかったが、Mg<sub>2</sub>Si 相の強度が高かった。また、750°C で焼結した焼結体は研磨しても光沢を確認できなかった。

表1 焼結温度と密度の関係

焼結温度	D[g/cm <sup>3</sup> ]	D <sub>r</sub>
860°C	2.13	0.873
800°C	1.84	0.754
750°C	1.78	0.729

## 4. まとめ

常圧での Mg<sub>2</sub>SnSi 熱電材料の焼結最低温度は 750°C 付近で、焼結温度を上げることで焼結体の密度を向上できることが分かった。焼結温度は焼結密度や強度の観点から 860°C 程度が望ましいと考えられる。

合成粉末は反応合成時間を延ばすことで単相化が進むことが分かった。しかし、焼結体を作製すると相分離を起こしてしまった。焼結時間、焼結温度による調整では相分離を抑えることができず、更なる検討が必要である。

## 文献

- [1] 井藤一輝, “Mg<sub>2</sub>Si 系熱電特性向上のための作製方法の検討,” 平成 25 年度サレジオ高専卒業論文, pp.20-21, (2014)