

1. はじめに

近年、熱電発電が脚光を浴びている。環境負荷が小さいシリサイド系熱電材料の中でも Mg_2SnSi は中温域での特性も良く、原料が豊富である。熱電材料は通常、金属電極を介したモジュールとして使用されるが、 Mg_2SnSi は難接合材であり電極の形成が困難である。また、電極材には使用温度領域である 400°C 程度での熱安定性が求められる。そのため、加圧焼結による一体焼成での報告例が多くを占めているが、製造コスト面などの課題が残されている。簡便な電極の形成とモジュール化の方法を検討することは、製造コストを考えるに際し重要である。そこで本研究では、粉末冶金法により Mg_2SnSi 焼結体を作製し、ろう付け接合による簡便な電極の形成、及びモジュール化について検討、評価することを目的とした。

2. 実験方法

先行研究で最も性能の良かった条件^[1]で素子を作製し、モジュール化を行った。仕込み組成を p 型 $Mg_{2.02}Sn_{0.75}Si_{0.25}Ag_{0.02}$ 、n 型 $Mg_{1.98}Sn_{0.25}Si_{0.75}Al_{0.06}$ として原料粉末を秤量した。気-固相反応により反応合成し、自動乳鉢で粒径を $90[\mu\text{m}]$ 以下に粉碎した。 $300[\text{MPa}]$ で $10[\text{s}]$ プレスして圧粉体とし、Ar ガス中で p 型は $973[\text{K}]$, $3[\text{h}]$ 、n 型は $1073[\text{K}]$, $3[\text{h}]$ で焼結体を作製した。電極材に Al 板を想定し、初めに Al と素子の接合を確認するため、厚さ $11[\mu\text{m}]$ の Al 箔による接合を行った。次に電極材として厚さ $1[\text{mm}]$ の Al 板を用い、接合条件を変えて π 型モジュールを作製した。接合雰囲気は Ar ガスフローとした。直流二端子法による電氣的接合の確認と、ゼーベック係数測定によるモジュールの評価を行った。

3. 実験結果

各接合条件と接合結果を表1に示す。接合温度については電極材として使用する Al の融点 $933[\text{K}]$ 、Mg の融点 $923[\text{K}]$ と Al-Si の共晶温度 $850[\text{K}]$ を考慮して設定した^[2]。素子と Al 箔との接合実験では、接合条件を $893[\text{K}]$ として接合を行ったところ良好な接合を確認できた。Al 板との接合実験では、 $913[\text{K}]$ では Al 板が一部溶融したために素子上下の Al 板同士で導通してしまった。 $883[\text{K}]$ においては、わずかな反応はみられたが接合には至らなかった。 $893[\text{K}]$ においては Al 板の溶

融は見られず、良好な接合が確認できた。接合部における電気抵抗の急激な増加は見られず、オーミック接合が確認された。ゼーベック係数の測定結果を表 2 に示す。接合前の素子に比べ接合後のゼーベック係数は著しく低下していた。抵抗値は金属的になってしまった。原因として Al の素子への拡散が考えられる。

表 1 各接合条件と接合結果

ろう材/ 電極材	接合温度 [K]	接合時間 [min]	接合結果
Al 箔(1枚)	873	3	×
Al 箔(2枚)			
Al 箔(1枚)	893	3	○
Al 箔(2枚)			
Al 板	913	10	△
Al 板	883	10	×
Al 板	893	10	△

表 2 ゼーベック係数

	接合前	接合後
p 型	159	15
n 型	-113	-41

4. おわりに

ゼーベック係数低下の要因として、Al の過度な拡散が考えられる。その対策として Al 板と素子の間に拡散を抑制すると考えられるチタン等の金属箔を挿入した接合の検討が必要である。治具を使用せずに Al と素子の接合を行った先行研究^[3]では接合に至っておらず、今回接合に失敗した例についても固定圧力の不足が考えられる。今回使用した治具はハンドリングの再現性が取りにくいため、接合不良の要因になったと考えられる。素子と電極材の固定方法・固定圧力に差が生じないように工夫が必要とされ、新しい治具の作製などについて検討しなければならない。

文献

- [1] 井藤一輝, “ Mg_2Si 系材料の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.20-27, (2014)
- [2] T.B. Massalski, ed., “Binary Alloy Phase Diagrams 2nd Edition,” vol.1, ASM international, pp.169-170, (1990)
- [3] 辻口雅貴, “ Mg_2Si 系熱電素子の接合方法の検討,” 平成 25 年度サレジオ高専卒業論文, p.28, (2014)