

MnSi_{1.73} 焼結体の作製方法と電極との接合条件の検討Examination of production methods of MnSi_{1.73} sintered compacts and joining conditions to electrodesEE42 竹山 慶祐
指導教員 加藤 雅彦

1. 緒言

近年、クリーンな発電方法として熱電発電が注目されている。紡績や製造工場、ごみ焼却場などから排熱される熱エネルギーを電気エネルギーに変換できる熱電材料はエネルギー資源を効率的に利用することに繋がるためである。また、熱電材料は機械的な可動部分を必要とせず、損耗や損傷することがほとんどないため修理やメンテナンスが最小限で済むことから安定した運用が可能である。その熱電材料の中でも環境に優しい MnSi_{1.73} や FeSi₂ などがある。MnSi_{1.73} は p 型半導体で、FeSi₂ 同様に資源的に豊富な原料ながら FeSi₂ の p 型よりも比抵抗が小さいという特徴がある^[1]。MnSi_{1.73} の先行研究において熱電素子同士を繋ぐ電極との接合条件や、量産に向けた熱電素子の作製条件を検討してきた^[2]。

本研究では、第一に従来の粉末冶金法の工程を一部省き、作製コストを下げることを検討した。第二に電極との接合が十分とは言えないため接合条件の更なる検討を行った。

2. 実験方法

p 型 MnSi_{1.73} の焼結体作製を以下の方法で行った。原料である Mn と Si を MnSi_{1.83} の組成で秤量し、アーク溶解でインゴットを作製した。自動乳鉢で粉砕することで微粉末化し、 $8 \times 32.5 \text{mm}^2$ の長方形ダイスを用いて 200MPa で冷間プレスを行い、圧粉体を作製した。電気炉内に圧粉体を置き、真空状態にして焼結を行った。

先行研究では焼結密度向上による特性向上と圧粉体作製時のひび割れ防止として PVA を粉末に添加して造粒していたが、本研究ではこの工程を省き、熱電特性を大きく下げずに作製を行えるか検討した。焼結条件については、焼結温度は融点直下の付近である 1130°C、1135°C、1140°C とし、焼結時間は 3 時間と 10 時間で行った。作製した焼結体の表面を研磨し、重量と寸法を測定し密度を算出した。熱電特性の評価は、ゼーベック係数 S と比抵抗 ρ を測定し、出力因子 S^2/ρ を算出した。

MnSi_{1.73} と電極との接合実験は Ni 系ろう材 (BNi-6, BNi-7) を用いて 910°C、10 分の条件で行った。電極には導電率の高い Cu 板と化学的に安定している Ni 板の 2 種類を用い、接合部の観察を行った。

3. 実験結果

作製した焼結体の密度の比較を表 1 に、熱電特

性の比較を表 2 に示す。1130~1140°C までの焼結温度で熱電特性の差はほとんど見られなかった。

焼結時間を 3 時間と 10 時間で比較すると、10 時間の焼結体の相対密度がわずかに増えていた。出力因子では大きな差は見られないものの比抵抗の値は小さくなったことから焼結時間は長い方が特性が良くなると考えられる。しかし、先行研究で PVA を添加して作製された焼結体と比較すると、今回作製した焼結体は熱電特性が大きく低下し、出力因子が半分以下になってしまった。

表 1 MnSi_{1.73} の焼結条件と焼結体の相対密度

	焼結温度 [°C]	焼結時間 [h]	相対密度 [%]
先行研究	1130	12	94
本研究(1)	1130	3	77
本研究(2)	1135	10	82
本研究(3)	1140	3	78

表 2 MnSi_{1.73} の熱電特性

	ゼーベック係数 $\times 10^{-6}$ [V/K]	比抵抗 $\times 10^{-5}$ [Ωm]	出力因子 $\times 10^{-4}$ [W/mK ²]
先行研究	171	2.58	11.3
本研究(1)	119	3.69	3.84
本研究(2)	108	3.18	3.67
本研究(3)	112	3.57	3.51

接合実験では、電極に Cu 板を用いた場合、接合したものの少し力を加えたら剥がれてしまった。この原因として、Cu 板が銀色に変化し脆くなっていたことから、Cu 板中に素子の Si が拡散し、Cu-Si 系化合物が生成されたためと考えられる。電極に Ni 板を用いた場合は、Ni 板に変化は見られず、隙間のない良好な接合面が観察された。

4. 結言

PVA を添加せずに作製した焼結体の出力因子は、現状では PVA を添加して作製した焼結体よりも大分低かったため、粉末をより微細化して圧粉体の密度を上げるなど、作製方法を改善できる余地はまだ残っている。

MnSi_{1.73} と電極との拡散接合は、電極に Ni を用いるのが有効であることが分かった。

文献

- [1] 坂田亮, “熱電変換工学-基礎と応用-,” リアライズ社, p.231, (2001)
- [2] 高橋拓人, 稲葉将之, “MnSi_{1.73}-FeSi₂ 熱電素子の接合条件の検討,” 平成 23 年度サレジオ高専卒業論文, pp.51-57, (2012)