

1. 緒言

工場やエンジンまた発電所などから出る排熱を電気エネルギーとしてリサイクルすることができれば、限りあるエネルギーを効率良く使用することができる。熱は蓄積や運搬が困難である。そのため、熱エネルギーを電気エネルギーに変換することができる熱電素子が注目されている。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いため安定したエネルギー供給が可能である。熱電素子の作製に使われる代表的な材料は、耐熱・耐食性半導体の FeSi₂ である。Fe と Si は資源的にも豊富で環境にやさしい原料を構成要素としており、特徴としては低純度の工業用原料を使用しても優れた熱電特性を示し原料の高純度に費やすエネルギーも少ない。また、FeSi₂ に Mn を添加すると p 型になり、Co を添加すると n 型の半導体になる。だが、ここで欠点がある。それは FeSi₂ の p 型は n 型に比べて比抵抗が約 10 倍大きいいため特性が小さくなってしまふ。そこで MnSi_{1.73} は p 型の伝導型、電動機構を示し FeSi₂ と使用温度が近く、比抵抗が FeSi₂ よりも小さいので、p 型の FeSi₂ を MnSi_{1.73} と置き換えることができれば、特性を向上させ、優れた素子の作製が可能だと考えられる。

本研究では、MnSi_{1.73}-FeSi₂ 熱電素子の接合条件の検討を目的とした。去年までの研究では接合方法として銅板での接合が成功している。だが接合条件によっては今まで以上の特性が得られると考え、より特性を良くする接合条件の模索を行なった。また Cu 板以外に Cu 箔、Ni/Cu/Ni、Zr/Cu/Zr による接合方法を検討した。

2. 実験方法

[1]焼結体の作製

原料を n 型: Fe_{0.96}Co_{0.04}Si_{2.1}+1wt%Cu、p 型: MnSi_{1.83} の仕組み組成で秤量した。秤量した原料をアーク溶解してボタン状インゴットを作製した。作製したインゴットを鉄製乳鉢を用いて砕き、さらに自動乳鉢で 3[μm]以下の粒径にした。そこに 3wt%濃度の PVA 水溶液を加え、PVA 濃度が 1wt%になるように添加し、ホットプレートで粉末の水分を飛ばした後、仮プレスで 50[MPa]で行い圧粉体を砕いて篩いにかけて粒径を 180~355[μm]に揃えた。粉末を角状ダイス(8[mm]×32.5[mm])に充填し 380[MPa]で 10 秒間プレスし圧粉体を作製した。圧粉体を電気炉に入れ MnSi_{1.73} は 1135[°C]、FeSi₂ は 1140[°C]

で 3 時間、真空中で焼結を行った。

[2]接合実験

焼結が完了した焼結体の表面を、回転研磨機を用いて耐水研磨紙#320、#600 を使用して表面に金属光沢が出るまで研磨した。接合材には厚さ 1[mm]の Cu 板、Cu 箔、Ni 箔/Cu 板/Ni 箔、Zr 箔/Cu 板/Zr 箔をそれぞれ挟み Ni 線で固定して電気炉を使用し 1010[°C]で真空加熱処理を行った。

3. 結果

Cu 板による接合は成功したものの、過去の結果と比べると低い熱電特性であった。これは SEM による観察結果から銅の拡散により抵抗値が大きくなってしまったと考えられる。Cu の拡散を少なくするため Cu 板から Cu 箔に代えて接合を試みたが、Cu 箔が溶けきってしまうため接合出来なかった。Ni/Cu/Ni は Ni 箔が FeSi₂ と反応しにくく、逆に MnSi_{1.73} は接合されたが、Cu からの拡散は抑えられなかった。Zr/Cu/Zr は MnSi_{1.73} との接合に成功していたが、FeSi₂ とは接合していなかった。

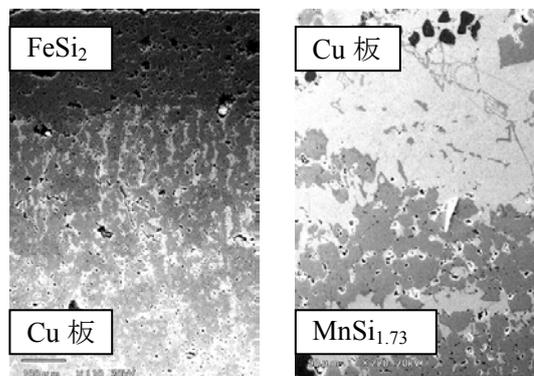


図 1 SEM 観察結果

4. 結言

Cu を用いた接合実験では、Cu 箔による接合はできず Cu 板を使用した接合方法を検討しなければならないと考えられる。Ni/Cu/Ni 接合実験では MnSi_{1.73} とは接合しやすいため、Ni 箔の枚数をふやせば銅の拡散を抑えられるのではないかと考えられる。Zr/Cu/Zr 接合実験では Cu 板が銀色に変色し脆くなってしまった。しかし MnSi_{1.73} とは接合に成功していたため、温度によっては Cu 板と Zr 箔の反応が少なく接合できるのではないかと考えられる。