

MnSi_{1.73}-FeSi₂ 熱電素子の接合条件の検討Examination of Joining Conditions of MnSi_{1.73}-FeSi₂ ThermoelementsEE12 小川中也
指導教員 加藤雅彦

1. 緒言

排熱とは別の目的で利用した熱のあまりのことを言い、工場や焼却炉など様々な場所で発生している。これらの排熱を他のエネルギーとして再利用することができれば地球温暖化の防止にも貢献することが出来ると考えられる。熱電素子とはゼーベック効果やペルチェ効果を利用して発電、発熱を行うことができる素子で、この素子を使うことによって排熱を再利用することができる。

FeSi₂ 熱電素子は資源が豊富な Fe と Si を主成分とし、環境にも優しい材料である。FeSi₂ に Mn を添加すると p 型になり、Co を添加すると n 型になる。しかし p 型の FeSi₂ は比抵抗が n 型よりも高いという欠点がある。p 型の MnSi_{1.73} は比抵抗が小さく FeSi₂ と使用温度も近い^[1]、p 型 FeSi₂ を MnSi_{1.73} に置き換えることができればより良い特性が得られると考えられる。しかし異種金属であるために直接接合は難しい。

そこで本研究では p 型 MnSi_{1.73} と n 型 FeSi₂ のろう材による接合を目的とし、接合条件の検討を行なった。

2. 実験方法

原料には電解 Fe(純度 3N)、多結晶 Si(6N)、電解 Mn(3N)、電解 Co(3N)、無酸素 Cu(4N)を用いた。n 型は Fe_{0.96}Co_{0.04}Si_{2.1}、p 型は MnSi_{1.83} となるように秤量した FeSi₂ においては、半導体相を生成するための熱処理時間を短縮するために Cu を添加した。原料をアーク溶解しボタン状インゴットを作製し、インゴットを鉄鉢と自動乳鉢を用いて粉末にした後 PVA を添加した。50MPa で仮プレスした粉末をふるいにかけて粒径を 180~355 μ m に揃えた。造粒した粉末を大気中と Ar ガス中の 2 種類の雰囲気に分け、380MPa で本プレスを行なった。電気炉にて空気送風をしながら 400 $^{\circ}$ C まで昇温することで圧粉体から PVA を除去し、その後ロータリーポンプの真空中で焼結を行なった。添加 FeSi₂ は 1165 $^{\circ}$ C にて 3 時間焼結後 800 $^{\circ}$ C にて 12 時間半導体化処理を施した。MnSi_{1.73} は 1130 $^{\circ}$ C にて 3 時間焼結した後炉冷した。焼結体は表面を研磨し、室温でゼーベック係数、比抵抗を測定した。FeSi₂ および MnSi_{1.73} と銅板の接合に用いるろう材には Ni/Ti/Ni 箔を使用し、Cu の拡散防止層として Ni 箔を用いた^[2]。銅板の上に Ni 箔、Ni/Ti/Ni 箔、p 型 MnSi_{1.73} および n 型 FeSi₂ 焼結体の順にのせ Ni 線で固定した後、 2×10^{-3} Pa の真空中、1000 $^{\circ}$ C で 3 分加熱した。

3. 結果

素子単体の熱電特性を測定した結果、MnSi_{1.73}、FeSi₂ ともに Ar 中でプレスした素子のほうがゼーベック係数、比抵抗ともに良い特性になった。これは Ar 中でプレスしたことによって試料内部の酸化物がなくなり、酸化を抑えることができたためだと考えられる。

FeSi₂ と MnSi_{1.73} の間に Ni/Ti/Ni 箔を挟み拡散防止層として Ni 箔を挟んだ状態で 1000 $^{\circ}$ C 3 分で接合した結果、FeSi₂ 側は接合することが出来たが、MnSi_{1.73} 側は少し力を入れるとはがれてしまい接合できていなかった。同条件で MnSi_{1.73} 側に Cu 箔を一枚追加して接合を行なったが同じく MnSi_{1.73} 側が剥がれてしまった。加熱時間が足りないと考え 1000 $^{\circ}$ C 4 分に加熱時間を増やして再度接合を行なったが同様に MnSi_{1.73} 側が剥がれてしまった。

条件を変え接合材として銀ろうを用いて接合をした。試料、銀ろう、銅板の順番に挟み 800 $^{\circ}$ C で 3 分間焼結した結果、MnSi_{1.73} が接合できておらず剥がれてしまった。830 $^{\circ}$ C 4 分で接合した結果、接合できているように見えた。小型電気炉に入れ特性を測定してみると性能が低く接触していただけであったことが分かったが、温度が上がると銀ろうが溶解し接合した状態になり従来の FeSi₂ よりも高い特性が得られた。冷却すると試料は剥がれてしまった。

表 1 MnSi_{1.73} の熱電特性

プレス雰囲気	大気中	Ar 中
ゼーベック係数 [μ V/K]	115	137
比抵抗 [$\times 10^{-3}$ Ω m]	0.036	0.031

表 2 FeSi₂ の熱電特性

プレス雰囲気	大気中	Ar 中
ゼーベック係数 [μ V/K]	-135	-139
比抵抗 [$\times 10^{-3}$ Ω m]	0.15	0.11

4. 結言

Ar 中でプレスし試料を作製することで試料内部の酸化物の生成を抑制することができ特性を向上させることが出来た。いくつかの条件で接合をした結果、MnSi_{1.73} を接合させることは出来なかった。

文 献

- [1] 坂田亮編, “熱電変換工学 基礎と応用”, リアライズ社, pp.230-241, (2001)
- [2] 正木達也, 加藤雅彦, 中村恭之, 大杉功, 塩田一路, 磯田幸宏, 第 8 回日本熱電学会学術講演会予稿集, p.60, (2011)