

1. 緒言

近年クリーンな発電の需要の高まりの中で熱電発電に注目が集まっている。しかしながら熱電モジュールは製造過程において接合性向上を目的とした電極と熱電素子を接合する際に Ti メタライズや無電解メッキ^[1]、一体焼結^[2]といった特殊な設備を用いる方法が必要なため、価格が高止まりしている。そこで我々は、電極と環境負荷の小さい FeSi₂ 熱電素子を金属ろうを用い直接接合を行うことでコストの低減が出来ると考えた^[3]。本研究では金属ろう付け法を用いた電極と FeSi₂ の接合性の検討と評価を行う。

2. 実験方法

FeSi₂ 熱電変換素子は n 型 Fe_{0.96}Si_{2.0}Co_{0.04}、p 型 Fe_{0.92}Si_{2.0}Mn_{0.08} になるよう原料を秤量し 0.05wt% Cu を添加した。その後アーク溶解法によりインゴットを作製し、微粉碎した。これを圧力 300MPa で大気中において冷間プレスした。圧粉体を 1170°C で 4h 焼結し 800°C で 25h 半導体化処理を行った。得られた焼結体にニッケルろう BNi-6 (89Ni-11P)^[3]、活性金属ろう TB-608T (78Ag-20Cu-2Ti) を用いて電極には厚さ 1.0mm の Ni と Cu 板を用い厚さ 0.05mm の Ni 箔、絶縁基盤として厚さ 1.0mm の Al₂O₃ を用い接合試験を行った。Cu 電極との接合には Ni を表面に溶射した FeSi₂ 熱電素子を用いた。BNi-6 ろうは温度 910°C、5 および 10min 保持し炉内雰囲気 Ar または真空 1.0Pa とした。TB-608T ろうは温度 820 及び 875°C、10min 保持し炉内雰囲気を Ar または真空 1.0 および 10⁻²Pa で接合を行った。接合に成功した試料に対し 600°C 30h の耐熱試験を行い機械的破損の有無、接合界面の観察を行った。

3. 結果

FeSi₂ 熱電素子と電極または絶縁基板との接合結果を表 1 に示す。表中の結果は○が良好な接合、△が耐熱試験後に剥離、×が接合に失敗した結果を示す。

Ni 溶射 FeSi₂ と Cu 電極の接合実験は Ar 雰囲気中で接合が確認出来た。結果を表 2 に示す。Ni 溶射 FeSi₂ 熱電素子に対して耐熱試験を実施した結果、Ni 溶射面が剥離し機械的強度の確保出来ないことがわかった。

BNi-6 ろうを用いた接合実験では、Ni 板との接

合には成功したものの割れが生じた。これはろう材が固まる際の熱応力に起因すると考えられる。TB-608T を用いた場合、Ni 板とは 875°C で接合した試料は何れも電極が剥離した。接合温度を下げ 820°C で接合を行った場合良好な結果が得られた。Al₂O₃ 絶縁基板との接合は全ての条件でろう材の酸化が原因と考えられる剥離と著しい電気伝導性の劣化が確認され機械的強度の確保ができなかった。

表 1 FeSi₂ 素子の接合結果

ろう材	電極/ 絶縁板	温度 [°C]	雰囲気	結果
BNi-6	Ni	910	Ar	△
TB-608T	Ni	875	Ar	×
		820	Ar	○
	Al ₂ O ₃	875	Ar	×
		820	10 ⁻² Pa	×
		820	Ar	×

表 2 Ni 溶射 FeSi₂ 素子の接合結果

ろう材	電極/ 絶縁板	温度 [°C]	雰囲気	結果
BNi-6	Cu	910	1.0Pa	×
	Cu	910	Ar	△

4. 結言

Ni 電極を TB-608T ろうで接合した素子を耐熱試験にかけ、接合界面を観察した結果、電極の剥離や素子の亀裂等はなく良好な熱安定性が確認された。本実験で行った耐熱試験の条件はまだ不十分であるため更に長時間の試験を行い検討していく必要がある。

文献

- [1] 中村倫之, 畠山和也, 箕輪昌啓, 水戸洋彦, 飯田努, 西尾圭史, 昭和電線レビュー, 60(2014), 5-9.
- [2] 大西恭平, 大瀧倫卓, 第 5 回日本熱電学会学術講演会予稿集, (2008), 51.
- [3] 山本潤一, 小池透, 小松豊, 清水保雄, 山崎政浩, 加藤誠司, 長野県工技センター研報, 2(2007), M12-M17.