

熱電材料 Mg_2Si の作製

(山口大工)有田直樹、櫻井俊爾、栗巢普揮、山本節夫、松浦 満

1.はじめに

シリサイド系熱電材料は、資源が豊富な元素を用いるため材料自体の価格が低く経済的である。また、毒性を有する元素を用いないため、地球環境に与える負荷が小さく、リサイクル性に優れているなど、近年の地球環境保護の視点からも注目できる材料である。これらのような時代的背景を受け、シリサイド系熱電材料に着目し、 Mg_2Si の研究を行なっている。

本研究では、高温域用熱電モジュールに活用可能な機能と性能を併せ持つ Mg_2Si の作製と、高能率な作製プロセスを確立することを目的としている。焼結体の作製には放電プラズマ焼結(SPS)法を用い、X線回折測定、熱電特性測定、SEM による破断面観察を行った。ここでは、これまで行ってきた予備的実験の結果を報告する。

2.実験方法

[原料粉末の準備]

出発原料として Mg(純度 3N、粒径 $180\mu m$ 以下)と Si(純度 5N、破砕状)を用いた。まず、Si を乳鉢にて $250\mu m$ 以下に粉砕し、ボールミル(アルミナボール、球径 $10mm$)により、Ar 雰囲気中で 48 時間粉砕した。各々の粉末原料を Mg :Si=2:1 (モル比)となるように秤量し、混合した。その後、 $550^\circ C$ 、4 時間、Ar 雰囲気中にて固相反応を行った。固相反応で得られた粉末を下記の条件でミリングし、2 種類の原料粉末を準備した。

(1) 球径 $10mm$ のボール(アルミナ製)を用いて Ar 雰囲気中で 48 時間ミリングした。

(2) 球径 $3.2mm$ のボール(SUS 製)を用いて Ar 雰囲気中で 48 時間ミリングした。

[焼結]

ミリングした 2 つの粉末を用いて放電プラズマ焼結装置にて焼結体を作製した。条件(1)のミリング粉末の焼結条件は、焼結温度 $700^\circ C$ 、 $800^\circ C$ 、 $840^\circ C$ で条件(2)のミリング粉末は、焼結温度 $800^\circ C$ 、 $840^\circ C$ で、これ以外は、ともに保持時間 30 分、加圧 $78MPa$ 、真空雰囲気中の条件で焼結を行った。

[測定]

熱電特性評価のため、ゼーベック係数 S と電気伝導率 σ の測定を行った。この結果を用いて、power factor $PF=S^2\sigma$ を計算した。また、結晶相を同定する

ために X 線回折測定を行い、粉体や焼結体の微細組織観察のため、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

また、これらの結果をこれまでの研究で良い結果である小松グループ¹⁾のデータと比較した。小松グループでは、原材料を熔融反応し、粉砕後、放電プラズマ焼結 (SPS) 法を用いて焼結体を作製している。

3.結果と考察

条件(1)のミリング粉末の $840^\circ C$ の焼結体は、亀裂が入っていたため、測定を行っていない。

それぞれの焼結密度は、条件(1)のミリング粉末の $700^\circ C$ の焼結体が理論値 ($2.002g/cm^3$) の 74.4% ($1.49g/cm^3$)、条件(1)のミリング粉末の $800^\circ C$ の焼結体が理論値の 86.1% ($1.72g/cm^3$)、条件(2)のミリング粉末の $800^\circ C$ の焼結体が理論値の 85.9% ($1.72g/cm^3$)、条件(2)のミリング粉末の $840^\circ C$ の焼結体が理論値の 93.5% ($1.87g/cm^3$) であった。また、小松グループで作製されたものは、理論値の約 100% である。

SEM を用いて、焼結体の破断面観察を行った。条件(1)、(2)ミリング粉末の SEM 像を比較すると、条件(2)の方がより微細化されていることがわかった。次に、焼結後の破断面を観察したところ、条件(1)ミリング粉末の $700^\circ C$ の焼結体はほぼ粉末の状態のままであり、焼結がほとんど進んでいなかった。条件(1)ミリング粉末の $800^\circ C$ の焼結体と条件(2)ミリング粉末の $800^\circ C$ の焼結体は、焼結が進んでいるが、空孔ならびに粒

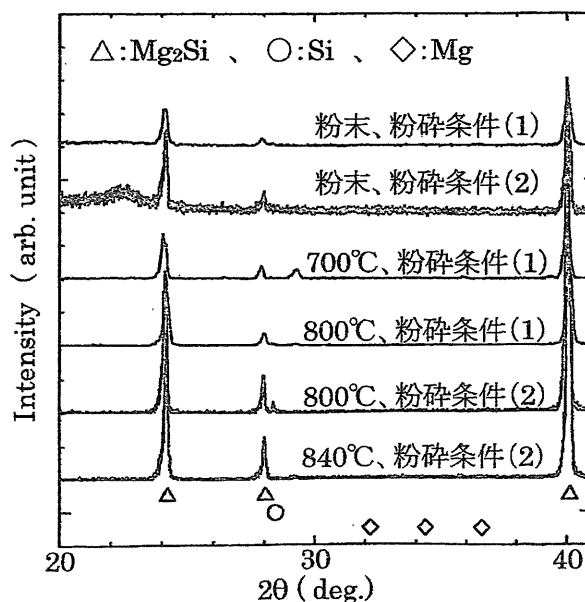


図1 X線回折測定結果

界面が多数存在している状態であった。条件(2)ミリング粉末の 840°Cの焼結体は、空孔ならびに粒界面が見られず、焼結がよく進行していることがわかった。

図 1 に X 線回折測定結果を示す。条件(1)、(2)ミリング粉末、条件(1)ミリング粉末の 700°C、800°Cの焼結体、条件(2)ミリング粉末の 800°C、840°Cの焼結体、全てにおいて、 Mg_2Si を示すピークが観察され、Si のピークがわずかに観測された。この結果、 Mg_2Si の粉末、焼結体を作製することができたことがわかった。

図 2、3 に作製した各々の試料のゼーベック係数、電気伝導率の温度特性を示した。

ゼーベック係数は、温度上昇と共に増加し、ピークを迎え、その後減少する傾向を示した。また、密度の増加と共に最大値が減少する傾向を示し、最大値を取る温度が高温側に遷移する傾向を示した。

電気伝導率は温度上昇と共に、低密度の焼結体では増加していき、高密度のものは、緩やかな減少傾向を示した。また、密度の増加と共に、増加する傾向を示した。これは、空孔ならびに粒界面が減少したためであると考えられる。

図 4 に Power factor の温度特性を示した。Power factor は、温度上昇と共に電気伝導率と同様の傾向を示した。また、密度によるゼーベック係数の減少よりも、電気伝導率の増加の方が大きく、高密度のものほど大きい値をとっている。小松グループの値と比べると、高密度のものでは、同程度の値を示した。

5.まとめ

焼結に用いる粉末の粒径を小さくすることにより、より高温での焼結が容易に行うことができることがわかった。ゼーベック係数は、密度の増加と共に、減少する傾向を示した。電気伝導率は密度の増加と共に、増加する傾向を示した。Power factor は、高密度のものほど大きい値を示し、小松グループの値と同程度の値を示した。

参考文献

- 1) (株)小松製作所, 国際共同研究提案公募事業「低環境負荷型熱発電システム開発」成果報告書, (2002).

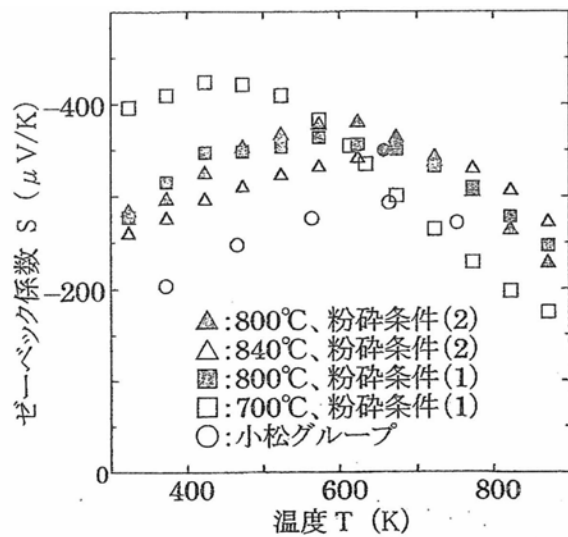


図 2 ゼーベック係数 S の温度特性

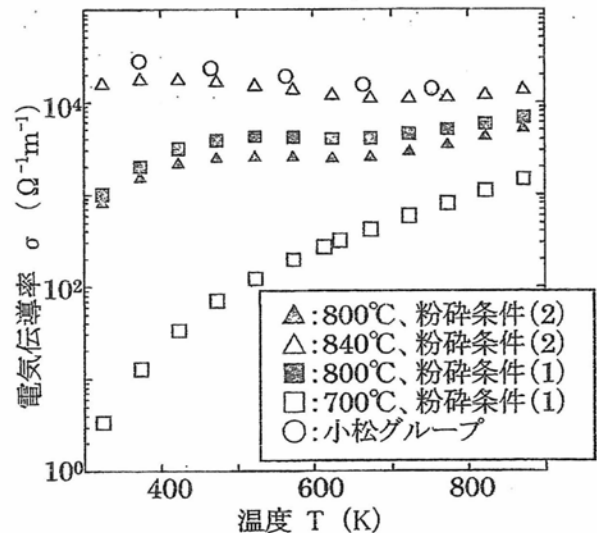


図 3 電気伝導率 σ の温度特性

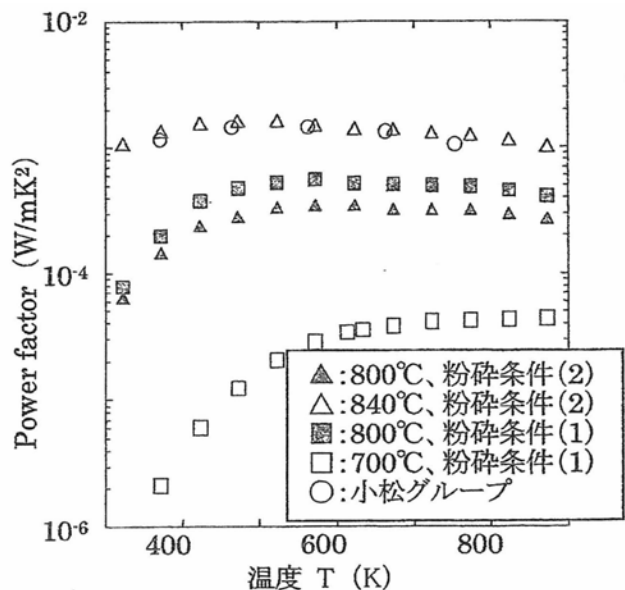


図 4 Power factor (=S²σ) の温度特性