

排熱回収向け熱電変換素子の高信頼接合技術

(株)日立製作所 東平知丈

熱電変換は温度差から発電が可能のため、排熱回収技術の一つとして期待されている。 Mg_2Si や $Mn-Si$ 等のシリサイド系や $CoSb_3$ といったスキテルダイト系等の高温向け熱電材料が存在しており、これらは $300^{\circ}C$ 以上の温度差で高い発電性能を示す。そのため、エネルギー密度の高い高温熱源での利用が期待される。しかし、熱電材料を高温環境下で使用する場合、異種材接合部の信頼性確保が課題となり、接合部におけるクラックの抑制や接合界面の安定性確保が重要である。

本研究では純 Al をインサート材として用いて熱電素子と電極を接合し、接合界面に熱的に安定な金属間化合物層を形成することで接合信頼性確保を試みた。熱電材料は Mg_2Si 素子、 $CoSb_3$ 素子の 2 種類で評価を行った。 Mg_2Si に対しては、 Mg_2Si 素子と Ni 電極の間に純 Al 箔を設置して、接合温度 $660\sim 680^{\circ}C$ 、接合圧 $0.006\text{ MPa}\sim 30\text{ MPa}$ の範囲で変化させて接合を行った。接合温度 $680^{\circ}C$ 、接合圧 30 MPa の条件で接合した場合、接合部には Al-Ni 系の反応層が形成され、接合層や素子内にクラックは生じていなかった。シェア強度は 19 MPa で、母材である熱電素子内で破壊が生じており、十分な接合強度があることを確認した。 $CoSb_3$ に対しては、 $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$ の圧粉体と Ni 電極の間に純 Al 箔を設置して一体焼結を行った。 $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$ と Ni 電極の接合部には B2 構造の Al-Co-Ni 系の反応層が優先的に形成され、 $400^{\circ}C$ 、1000 時間の熱処理後も初期の反応層厚みを維持しており、クラックやボイドの生成もみられなかった。

以上より、高温向け熱電材料として Mg_2Si 素子、 $CoSb_3$ 素子の 2 種類に対して、接合強度や熱的安定性を評価した結果、Al-Ni 系の金属間化合物層を素子と電極の接合界面に生成することによって高信頼化が期待できることがわかった。