KCl 混合法による PbTe 系多孔質熱電材料の作製

安田 秀幸 大中 逸雄
矢野 哲也[†] 梶浦 英亮[†]

大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 11 (1999), pp. 1468-1474
Special Issue on Thermoelectric Energy Conversion Materials

Fabrication of PbTe Porous Thermoelectric Materials by KCl-mixing

Hideyuki Yasuda, Itsuo Ohnaka,
Tetsuya Yano and Hideaki Kaziura

Department of Adaptive Machine Systems, Osaka University Suita, Osaka 565-0871

A novel sintering process has been developed for porous thermoelectric devices such as gas-combustion-type and heat-exchange-type devices. Mixture of PbTe and KCl particles with a certain particle diameter and volume fraction of KCl was sintered at 973 K, 7.2 ks, 35 MPa. The KCl particles were removed by water and porous PbTe was obtained. Porosity ratio, specific surface area and permeability of gas were controlled by changing volume fraction of KCl and diameter of PbTe particles. Addition of KCl during sintering did not affect the Seebeck coefficient of PbTe. Therefore, this process can be applied to production of porous PbTe thermoelectric devices.

(Received April 20, 1999; In Final Form August 16, 1999)

Keywords: thermoelectric materials, thermoelectric device, porous medium, energy conversion, heat exchange

I. はじめに

熱エネルギーを電気エネルギー、あるいは電気エネルギーを熱エネルギーに変換する熱電変換では、変換効率を高めるための研究が多くなされている。熱電現象のみに注目すると、エネルギー変換の効率は、材料の熱電特性(熱電能、電気伝導率、熱伝導率)、素子両端の温度および外部抵抗の大きさにより決定される⁽¹⁾。動作温度が決まり、外部抵抗の大きさが最適化されると、変換効率は性能指数 Z のみに依存する。したがって、熱電現象としてのエネルギー変換効率を向上させるためには、性能指数 Z の向上が望まれる。

性能指数 Z の向上には、性能指数の高い物質の発見は無論のこと、ドーピングによる熱電能・電気伝導率といった特性の最適化が図られる⁽²⁾。さらに、電気伝導率、熱伝導率は材料の組成・結晶構造だけでなく、材料組織に依存する。より性能指数の大きな値を示すように、結晶粒の微細化などの組織制御や固溶体化による格子の熱伝導率の低下などが行われている⁽³⁾。

一方、熱電材料の開発、熱電現象に関連する物性の向上だけでなく、熱電素子や熱電システムの開発も熱電変換を進展

させる上で重要である。従来の熱電材料はバルク状の熱電材料を用いているが、越後らは多孔質体熱電素子を用いた発電、加熱・冷却システムを提案している⁽⁴⁾⁽⁵⁾。熱流体力学に基づいて熱的な条件を最適にすることを主眼とし、ガスの燃焼を熱源としている。この多孔質熱電素子(以下、ガス燃焼型多孔質熱電素子)では、多孔質体一端から流入する可燃性ガスが多孔質中で燃焼し、熱を素子に供給するシステムである。多孔質中を通過するガスは多孔質素子を冷却しながら、熱を高温側に輸送するので、冷却装置なしに素子の両端に大きな温度差が生じる特徴がある。熱電素子の出力は、熱電材料の出力因子、素子の両端の温度差の2乗、素子厚さの逆数の積であり、大きな温度勾配は素子の出力を増加させる。また、多孔質体はガスの燃焼に対して触媒の役割を果たすため、均一な燃焼が行える利点もある。

ガス燃焼型多孔質素子以外には、熱源と素子との熱交換効率に注目した多孔質体を利用した素子(以下、熱交換型多孔質素子)が提案されている⁽⁶⁾。一般に水などの液体に比べて熱伝導率が低いガスを加熱、冷却の流体として用いる場合、ガス/素子間の熱伝達係数は低くなる。そのため、素子の両端間の温度差を流体の温度差に近づけるためには、素子の厚さを増し、ガス/素子間の熱抵抗に対して相対的に素子自身の熱抵抗を増加させる必要がある。素子の厚さを増加すると、素子のエネルギー変換効率は熱電材料の性能指数 Z 、動

[†] 大阪大学大学院生 (Graduate Student, Osaka University)

作温度、外部抵抗のみから決定される熱電現象の変換効率に近づく。しかし、素子の内部抵抗の増加にともない発電出力は低下する問題がある。熱交換部分が多孔質体である場合、熱交換の界面積の増加および多孔質体内の固体/流体間の熱伝達係数の増加により、流体/素子間の熱抵抗が減少する。流体/素子間の熱抵抗の減少により、素子の厚さを減少させても熱電材料の両端の温度は流体に近い温度に保つことができる。その結果、素子を通過する熱量が増加するため、素子の断面積当たりの発電出力が増加する。FeSi₂の物性値を用いたモデル計算では、流体のガスを用いた場合、熱交換型多孔質素子の単位面積当たりの出力が、バルクのみから構成される素子に比べて数倍から10倍程度増加することが示されている⁽⁶⁾。

バルク素子、ガス燃焼型多孔質素子、熱交換型多孔質素子の比較は、素子中の熱および流体の移動に注目する必要がある。従来のバルクを用いた熱電素子では、高温側から低温側に熱が輸送され、熱電変換後の高温流体と低温流体の温度差が減少する。一方、ガス燃焼型多孔質熱電素子では、流体も熱も高温側に排出される。熱交換型多孔質素子では素子の熱抵抗が小さいため、熱交換の効率は向上し、熱交換器の高温・低温流体の熱交換部分に使用する応用も考えられる。したがって、素子の変換効率のみでなく、熱・流体の移動の観点から熱源を有効に利用する素子・システムの選択が重要である。

多孔質体を用いた熱電素子を実験的に検討することは重要であるが、熱電素子を対象とした多孔質形成プロセスに関する研究は限られている。これまでに、アルメル/クロメル多孔質接合体が焼結法により作製でき、その接合体の力学的強度、電気抵抗、熱伝導率が報告されている⁽⁷⁾。また、FeSi₂、PbTe、(Bi, Sb)₂Te₃における多孔質体の形成についての報告⁽⁸⁾や傾斜機能化による効率の向上の可能性について報告されている⁽⁹⁾。しかし、多孔質形成のための条件や多孔質の特性、作製プロセスが熱電能に与える影響などの検討は十分ではない。

熱電素子に用いる多孔質体では、ガスの圧力損失の許容範囲、ガス流量の条件に合わせて、気孔率、比表面積、透過率といった気孔特性を最適化する必要がある⁽⁸⁾⁽⁹⁾。気孔特性の制御された素子は、ガス燃焼型多孔質熱電素子や部分的に多孔質体を用いた熱交換型熱電素子の特性評価、熱電システムの応用の検討に必要である。したがって、多孔質体を形成するだけでなく、気孔特性が制御できることが多孔質形成プロセスには求められる。

従来の焼結法では、多くが脆性を示す熱電半導体の多孔質化や気孔率の制御が困難である。例えば、焼結圧力は低い場合にはネック形成が不十分になり、焼結圧力を増加させると粒子の粉碎・気孔率の低下などの問題がある。そこで、本研究では中温度領域で良好な熱電特性を示すPbTe⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾を対象として、塩と化合物粒子の混合・焼結、塩の除去による多孔質体形成の条件、多孔質体の気孔特性について報告し、多

孔質素子の作製プロセスへの適用を検討する。

II. 実験方法

母合金は、Pb(99.99%)、Te(99.99%)、Ag(99.99%)を化学量論組成で(Pb_{0.48}Te_{0.52})_{0.995}(Ag_{0.66}Te_{0.33})_{0.005}となるように混合し、石英管にアルゴン雰囲気下(100 mmHg)で封入した。1423 Kで216 ksの間溶解・保持した後、1173 Kで86.4 ks均一化を行った。母合金を乳鉢で粉碎し、得られた粉末をステンレス製のふるいで300~420, 420~590, 590~710, 710~850, 850~1000 μmに分級した。以下、分級された粒子は平均粒径を用いて、それぞれ360, 505, 650, 780, 925 μmとする。PbTe粒子と混合する粒子には、化学的に安定であり、水に対する溶解度の大きいKCl粒子を用いた。KCl粒子もPbTe粒子と同様に、乳鉢で粉碎の後、粒径による分級を行った。使用したPbTe, KCl粒子をFig. 1に示す。

Fig. 2は、PbTe, KCl粒子の焼結を模式的に示した図である。一定の体積比で混合されたPbTe, KCl粒子を、数回に分けてカーボンダイスに挿入し、粒子の偏在をできる限り抑えている。このとき、ほぼ同じ平均粒径を有するPbTe, KCl粒子を混合している。KClとPbTeの量による多孔質体の気孔率の制御の可能性を示すため、KClの体積分率を10~40%の範囲で変化させた。焼結条件は、焼結温度873 K, 973 K, 1023 K, 焼結時間7.2 ks, 圧力35 MPaである。雰囲気は10 Pa程度の真空である。焼結体の大きさは直径15 mm, 高さが5~15 mmである。数百μmの粒子の混合体を加圧するため焼結初期に大きな体積変化が生じるが、ガスシリンダーを用いた焼結装置において、ガス圧を一定に保つことにより焼結中の圧力を一定に保った。

多孔質の気孔率は、多孔質体の断面を切断し、断面に占めるPbTeの面積率を7箇所程度の断面で測定し、各断面の気孔率の平均を気孔率とした。また、同じ断面においてPbTe粒子と気孔の界面の長さから、比表面積を評価した。

Fig. 1 Particles used in a novel hot press method for porous PbTe. (a) PbTe particles with average diameter of 650 μm, and (b) KCl particles with average diameter of 650 μm.

ガスの透過率は室温の窒素ガスを用いて、次式から評価した。

$$\Delta P = \frac{\mu L}{K} U + \frac{L \rho}{\beta} U^2 \quad (1)$$

ここで、 ΔP は多孔質体中での圧力損失、 μ はガスの粘度、 U はガスの空塔速度、 L は多孔質体の長さ、 ρ はガスの密度、 β は慣性係数である⁽¹²⁾。窒素の密度 ρ と動粘度 μ はそれぞれ 1.25 kg/m^3 , $1.76 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ とした。多孔質体の見かけの比抵抗の測定は四端子法を用いた。空隙の存在を無視し、多孔質体の断面積・長さからバルクと同様な方法で比抵抗を評価しているので、見かけの比抵抗と定義した。熱電能は素子の両端の温度差と起電力から評価し、熱電能の温度変化を測定した。

度、 β は慣性係数である⁽¹²⁾。窒素の密度 ρ と動粘度 μ はそれぞれ 1.25 kg/m^3 , $1.76 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ とした。多孔質体の見かけの比抵抗の測定は四端子法を用いた。空隙の存在を無視し、多孔質体の断面積・長さからバルクと同様な方法で比抵抗を評価しているので、見かけの比抵抗と定義した。熱電能は素子の両端の温度差と起電力から評価し、熱電能の温度変化を測定した。

III. 結果および考察

1. 多孔質体の形成条件

粒径を揃えていない KCl 粒子を PbTe 粒子と混合した場合、透過率、電気抵抗などの測定が可能な多孔質体が形成できないか、KCl と PbTe の混合が不均一になり、均一な多孔質が形成されなかった。

焼結圧力 35 MPa、焼結時間 7.2 ks の条件では、焼結温度が 873 K の場合、PbTe 粒子間のネックが十分に形成されず、気孔率などの特性値が測定できる強度を有した多孔質体を作製することはできなかった。多孔質体の形成は焼結温度 973 K, 1023 K、焼結時間 7.2 ks、圧力 35 MPa の条件で確認された。多孔質体が形成できる温度、時間、圧力の条件においても、KCl の体積率が 40% 以上では、気孔特性、電気抵抗の測定が十分に可能な強度を有した多孔質体は形成されなかった。

Fig. 3 に焼結温度 973 K, 1023 K の場合の多孔質 PbTe の断面写真を示す。973 K で焼結した場合、Fig. 3(a), (b)

Fig. 2 Schematic chart of the hot press for porous PbTe.

Fig. 3 Cross sections of porous PbTe.

のように PbTe の粒子形状は焼結前の形状が保持されており、粒子径の違いが明瞭に観察される。また、Fig. 3(c)に示すように KCl の体積比が増加するにともない気孔が多くなる傾向も明瞭に観察される。

Fig. 3(d), (e)に示めすように 1023 K の焼結温度で焼結した場合、Fig. 3(a), (b)のように焼結前の粒子径の違いは、焼結後の組織では観察されない。気孔の大きさは 500~1000 μm 程度であり、それぞれの気孔の間隔は焼結前の PbTe 粒子径に比べて大きい。Fig. 3(f)に示すように KCl の体積分率が増加した時、気孔率の増加は観察されるが、焼結前の PbTe 粒子の形状は保持されておらず、気孔の大きさは Fig. 3(d), (e)と同程度である。

PbTe, KCl の融点はそれぞれ 1197 K, 1043 K であり、1023 K の焼結温度は、KCl の融点に比べて 20 K の差である。1023 K で焼結した場合、界面エネルギーが減少するように焼結中に PbTe, KCl の変形および合体が進行するため、PbTe, KCl の粒子形状は保持されないと考えられる。したがって、初期粒径を保った多孔質体を形成する条件は、与えられた焼結時間に対して、ネックが形成できる温度以上、かつ、PbTe, KCl 粒子の変形が顕著に起こらない温度以下で焼結を行うことである。すなわち、PbTe 系では、焼結温度 973 K, 焼結時間 7.2 ks, 焼結圧力 35 MPa の条件が初期粒子径が保持されている多孔質体の形成に適していた。

また、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 系熱電材料についても、KCl 粒子を用いて同じ方法で多孔質体が得られている⁽⁹⁾。水溶性の粒子と熱電材料の粒子を混合・焼結することで多孔質体を形成する本手法は、対象とする熱電材料と化学的な反応が起こらない粒子を用いること、混合する粒子の融点が焼結温度以上である条件を満たせば、他の系にも適応できる。したがって、多孔質素子の形成に対して一般性のあるプロセスであると考えられる。

2. 多孔質 PbTe の気孔の性質

Fig. 4 に多孔質 PbTe の気孔率と焼結時に添加した KCl の体積率の関係を示す。Fig. 4(a)は 975 K, 7.2 ks の焼結を行った場合であり、図中の数字は PbTe の平均粒径を示している。気孔率は混合した KCl の体積率と等しく、焼結時に KCl が存在した部分が PbTe 粒子間の気孔を構成している。一方、1023 K で焼結した場合においても、気孔率と焼結時に混合した KCl 体積分率は比例している。PbTe, KCl 粒子が焼結時に変形しているが、体積分率が焼結中に変化しないため、1023 K においても気孔率と KCl の体積分率には明瞭な比例関係がある。

比表面積の測定結果を Fig. 5 に示す。973 K の焼結温度の場合、平均粒径が 360 μm の多孔質体は 6000 m^{-1} 程度の比表面積であるが、平均粒径が 925 μm の多孔質体では 2000 m^{-1} であり、1/3 程度に減少している。PbTe の粒径が増加するにつれて、比表面積が減少する傾向が見られ、これは焼結前の PbTe 粒子の表面積に対応している。Fig. 3 に

Fig. 4 Porosity ratio of the porous PbTe as a function of volume fraction KCl particles. (a) 973 K, 7.2 ks, 35 MPa and (b) 1023 K, 7.2 ks, 35 MPa. Numbers indicated in the figures indicate average particle diameter.

示したように焼結温度 973 K の場合、多孔質体を形成する PbTe は焼結前の粒径形状を保持しており、PbTe 粒子径と比表面積の関係が明瞭に見られた。

一方、焼結温度が 1023 K の場合、比表面積の PbTe 粒子径依存性は見られない。比表面積の大きさは、PbTe の粒径に依らず 2000 m^{-1} 程度である。Fig. 3 の焼結体の断面組織において、PbTe の初期粒径に関係ない多孔質体が焼結温度 1023 K において形成されていることと一致している。1023 K において焼結した多孔質体の方が、973 K における多孔質体と比べてネックが太く形成されているため強度は高いが、初期粒子径による比表面積制御ができない。したがって、熱電素子に用いる多孔質の作成には、973 K における焼結が適している。

Fig. 6 に、973 K の焼結温度で形成された多孔質体の透過率と KCl の体積率の関係を示す。KCl の体積率が増加す

Fig. 5 Specific surface area as a function of average particle diameter. (a) 973 K, 7.2 ks, 35 MPa and (b) 1023 K, 7.2 ks, 35 MPa. Numbers indicated in the figures indicate volume fraction of KCl.

るにともない、透過率が増加する傾向が見られた。透過率の大きさはいずれの試料でもほぼ 10^{-10} m^2 のオーダーであった。また、Fig. 6 中の数字は PbTe の平均粒径を示しているが、透過率の粒径に対する依存性は確認ではなかった。

3. 多孔質 PbTe の電気的性質

973 K で焼結した PbTe の見かけの比抵抗と焼結時の KCl の体積率の関係を Fig. 7 に示す。見かけの比抵抗は同一の多孔質体において30%のばらつきがあり、プロットした点は平均値である。気孔率が20%以下では見かけの比抵抗は $10^{-5} \Omega\text{m}$ のオーダーであり、気孔率が25~30%の領域で $10^{-4} \Omega\text{m}$ のオーダーに増加した。気孔率の増加にともない PbTe 粒子間のネックが少なくなり、気孔率の増加以上に見かけの比抵抗が急激に増加している。

KCl と PbTe の混合体のホットプレス法では、焼結中に KCl が PbTe の熱電能に悪影響しないことが、多孔質熱電

Fig. 6 Permeability of the porous PbTe produced by 973 K, 7.2 ks, 35 MPa, as a function of volume fraction of KCl.

Fig. 7 Electrical resistivity of the porous PbTe as a function of volume fraction of KCl.

素子の作成では求められる。Fig. 8 は多孔質 PbTe と同じ PbTe 粉末粒子を用いてホットプレス法により作成されたバルク PbTe と KCl 添加により作成された多孔質 PbTe の熱電能の温度変化である。本方法で作製した多孔質 PbTe およびホットプレスにより作成されたバルク PbTe の熱電能を比較すると、室温から 700 K の温度範囲では多孔質とバルクの熱電能の差は10%以内であった。同じ粒子を用いて作成した PbTe の室温における熱電能のばらつきを考慮すると、KCl 粒子と混合した状態で焼結した多孔質体において、KCl が熱電能に与える影響は見いだせなかった。

Fig. 8 Temperature dependence of the Seebeck coefficient for the porous PbTe and the bulk PbTe.

4. プロセスの多孔質熱電素子作製への適用

多孔質熱電素子の特性は、熱電能、電気伝導率、熱伝導率だけでなく、多孔質の特性である気孔率、比表面積、透過率の制御が重要である。多孔質体にする目的は固体と流体との熱交換の面積の増加であるが、許容されるガスの圧力損失、ガスの流量により、多孔質の特性を最適化する必要がある⁽⁸⁾。また、電極部分を多孔質化した熱電素子においても、比表面積は素子の熱抵抗に密接に関係している。ガスの多孔質体を通過する際の圧力損失が許容される範囲で大きな比表面積を有することが、単位面積当たりの出力を増加させるために重要である⁽⁶⁾。

空隙率の制御に注目すると、PbTe と KCl 粒子を混合・焼結する方法を用いることにより、37%までの気孔率の範囲では本方法により制御できることが明らかになった。さらに、973 K の焼結温度を選択することにより、PbTe, KCl 粒子の粒子径をパラメータとして比表面積を制御することも明らかになった。

本実験で得られた PbTe 多孔質体のガスの透過率は、 10^{-10} m^2 オーダーであった。部分的に多孔質体を用いた熱交換型多孔質熱電素子で、単位面積当たりの出力が、バルクのみ素子に比べて増加する可能性が指摘されており⁽⁶⁾、モデルに用いられたガスの透過率は本実験結果と同程度であり、モデル計算の条件に対応する多孔質熱電素子として使用できる透過率である。

透過率の制御範囲、気孔率が30%付近における見かけの比抵抗の急激な増加はあるが、気孔特性はモデル計算で出力の増加が示唆された気孔特性の値に対応する範囲で制御できている。また、KCl の混合は熱電能には影響せず、バルクと同じ熱電能を有する多孔質 PbTe を作製することも確認された。したがって、多孔質熱電素子の製造に応用できると考えられ、多孔質熱電素子・システムの実証的な評価に寄

与できると考えられる。

一方、本方法で得られた PbTe 多孔質体の透過率の制御範囲は 10^{-10} m^2 のオーダーであり、可変範囲は小さかった。透過率はガスが多孔質体の気孔を通過するときの粘性抵抗に対応しており、気孔の大きさ・長さ・形状に関係している。ガスが透過する気孔大きさが PbTe, KCl の初期粒径に対応していると仮定すると、粒径の減少にともない気孔の大きさが減少するので、透過率も減少することが予想される。しかし、本実験結果では、透過率の粒子径依存性は見られず、KCl の体積率依存性のみ確認された。Fig. 3 に示すように、973 K で焼結した多孔質体では PbTe の初期形状は保持されているが、気孔の大きさは均一ではなく、KCl の初期粒径に対応していない。例えば、平均粒径が $360 \mu\text{m}$ の場合においても、一辺の長さが $500 \mu\text{m}$ 以上の気孔断面が観察される。気孔の大きさが初期粒径に対応せず、不均一であり、組織観察の結果は透過率の粒子径依存性が観察されないことと一致している。Fig. 3(c) に示すように KCl の体積率を増加させると、比較的大きな気孔が増加している。KCl の体積率の増加は気孔を大きくするため、気孔中のガスの受ける粘性抵抗が減少し、透過率が増加したと考えられる。したがって、気孔の大きさをより制御することで、透過率の制御ができるようになると考えられ、気孔の大きさの制御は課題である。

Fig. 3 に見られるように、気孔率の増加は PbTe 粒子間のネック数の減少をともなっている。そのため、気孔率が10%から30%に増加するにともない比抵抗が10倍程度増加したと考えられる。急激な見かけの比抵抗の増加を抑制するためには、電流が流れる方向の粒子間のネックが十分に形成された多孔質体が望まれる。アスペクト比の高い形状の PbTe, KCl 粒子を配列した状態で焼結することにより、気孔が配列した多孔質体が考えられる。

本実験で行った PbTe と KCl の混合体の焼結では、初期粒径・KCl の体積率がプロセスのパラメータであり、気孔率・比表面積・透過率の3種類が制御すべき気孔特性であった。3つの気孔特性はそれぞれ密接に関係しており、初期粒径と KCl の体積率の2つのパラメータで、2種類の特性を独立して制御することは困難であった。アスペクト比の大きな PbTe, KCl 粒子の配向・焼結により、気孔率・透過率・電気抵抗の異方性がある多孔質体を作製することにより、同じ気孔率を有した多孔質体においても、透過率・電気抵抗の制御範囲が拡大すると考えられる。したがって、今後、多孔質熱電素子の気孔特性の制御には異方性のある多孔質体も検討されるべきである。

IV. ま と め

脆性のため通常の焼結法では多孔質体得不 PbTe 化合物を対象として、PbTe 粒子と KCl 粒子の混合体を焼結し、水により KCl を除去する方法を用い、焼結温度 973

K, 焼結時間 7.2 ks, 焼結圧力 35 MPa の条件で 37% 以下の気孔率の多孔質体が形成できた. KCl の体積率, PbTe の粒子径により, 気孔率, 比表面積, 透過率の制御が可能であった. また, KCl 粒子の添加は PbTe の熱電能に影響しないことも確認され, 多孔質熱電素子の製造プロセスとして応用できると考えられる.

本研究には, 文部省科学研究費重点領域研究「傾斜機能材料の物理と化学」の成果が含まれている.

文 献

- (1) H. J. Goldsmid: *CRC Handbook of THERMOELECTRICS*, ed. by D. M. Rowe, CRC press, (1994), pp. 19-25.
- (2) C. M. Bhandari and D. M. Rowe: *CRC Handbook of THERMOELECTRICS*, ed. by D. M. Rowe, CRC press, (1994), pp. 43-53.
- (3) C. M. Bhandari: *CRC Handbook of THERMOELECTRICS*, ed. by D. M. Rowe, CRC press, (1994), pp. 55+65.
- (4) R. Echigo: J. Japan Mech. Soc., **96** (1993), 204-209.
- (5) K. Hanamura, R. Echigo and S. A. Zhdanok: Int. J. Heat Mass Trans., **36** (1993), 3201-3209.
- (6) H. Yasuda, I. Ohnaka and Y. Inada: Mater. Trans., JIM., **40** (1999), 447-450.
- (7) W. S. Cho, T. Maiyazaki, Y. Doi and K. Hayashi: J. Japan Inst. Metals, **60** (1996), 311-317.
- (8) H. Yasuda, I. Ohnaka, H. Kaziura and T. Yano: Proc. 17th Int. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, (1998), p. 502-509.
- (9) H. Yasuda, I. Ohnaka, H. Kaziura and T. Yano: Materials Science Forum, **308-311** (1999), 736-741.
- (10) R. S. Allgaier: J. Appl. Phys., **32** (1961), 2185-2189.
- (11) V. Fano: *CRC Handbook of THERMOELECTRICS*, ed. by D. M. Rowe, CRC press, (1994), pp. 257-266.
- (12) R. M. German: *Powder Metallurgy Science*, Metal Powder Industry Federation, (1994), pp. 368-397.