研 究

HIP 法による PbTe 粉末の焼結と熱電特性

飯塚 光宏, 杉原 淳

湘南工科大学工学部材料工学科, 〒251 藤沢市辻堂西海岸1-1-25.

Sintering of PbTe Powders Using HIP Method and Thermoelectrical Properties

Mitsuhiro Iizuka and Sunao Sugihara

Department of Materials Science and Ceramic Technology, Shonan Institute of Technology, 1-1-25 Nishikaigan
Tsujiido, Fujisawa 251.

Received July 1, 1994

SYNOPSIS

The sintered PbTe compacts were prepared by HIP 2hour at 800°C under 22.5MPa in Ar atmosphere. The relative density of sample were 92~94%.

The grain sizes of HIPed specimen were a little smaller than those of normal sintered specimen. The Seebeck coefficient of HIPed specimen were a value of 440 μ V/K at 220°C. The specimens behave n-type semiconductor at more than 320°C, although this specimen is p-type semiconductor. This behavior seems to be due to the oxidation of dopant. The electrical resistivities of HIPed specimen were larger than those of normal sintered specimen. The thermal conductivity of HIPed specimen was a value of 2.657 W/mK at 70°C. Figure of merit for HIPed specimen was calculated smaller than that of normal sintered specimen.

KEY WORDS

PbTe, sintering, HIP, microstructure.

1 緒 言

PbTeは中温域での熱電材料として知られる。熱電素子を焼結法によって作成し、素子の性能を向上させる研究は河本による粒内欠陥の影響¹⁾や、梶川らによる新しいプロセス技術であるPIES法²⁾等、さまざまな報告がされている。本研究では焼結法にHIP法と一般の雰囲気焼結法の2種類を用い、熱電に関する諸特性がどのように変化するか、また焼結方法の違いによる諸特性の変化について比較検討を行った。

2 実験方法

原料はp型PbTe粉末(サーモボニックス社製)を使用した。この粉末を金型により圧力196MPaで一軸加圧成形した後、CIPにより245MPaの冷間等方圧を加え、密度の向上を計った。こうして得られた試料をAr雰囲気中で2時間の焼結を行った。通常の雰囲気焼結は管状炉を用い、焼結温度を700°C、純度が99.999%のArを流量0.2l/minで炉内に導入した。HIPは焼結温度を800°C、雰囲気は通常焼結と同じ純度のArを用い、処理中の圧力を98MPa, 49MPa, 22.5

MPaの条件でcapsule freeの状態で焼結を行った。

こうして得られた試料についてSEMによる微細構造観察、密度及び熱電特性の測定を行った。試料の熱電特性の測定にはFig. 1に示す装置を用い、試料の上面と下面の温度差が10℃一定になるように制御しながら各温度におけるゼーベック係数と抵抗率を測定した。

Fig. 1 Schematic representation for measuring thermoelectric properties.

3 結果

圧力98MPaでHIP処理された試料は、減圧後試料が破壊されてしまった。49MPaで処理された試料についても、研磨の最中に角が砕けてしまう等強度的な問題が生じた。これらは高圧下での焼結により開空孔が閉空孔となったり、元々の閉気孔が圧力により圧縮される等の原因で、内圧の高い気孔が試料内に生じたためであると考えられる。

通常焼結で得られた試料と、圧力22.5MPaでHIP処理された試料の密度をTable 1に示す。

HIP処理された試料は通常の方法で焼結された試料よりも密度が高くなっているが、処理圧が低いためかそれほど大きな変化はない。また、理論密度との比を見ても92~94%と全体的に密度は低めである。

通常焼結、HIPによる各試料の破断面のSEM写真をFig. 2に示す。HIPによる試料は通常焼結に比べて気孔の径が小さい。また、通常焼結による試料では気孔は粒界に目立つ。粒子径についてもHIPによる試料は通常焼結に比べてわずかに小さい。

ゼーベック係数の測定結果をFig. 3とFig. 4に示す。ゼーベック係数のピークの温度は通常焼結、HIP共に220℃付近でその値はそれぞれ380、440程度である。また、320℃付近からゼーベック係数の値が負になっており、高温域ではn型の特性を示している事がわかる。これは試料中のドーパントが酸化されたためであると考えられる。全体的なゼーベック係数の値はHIPによる試料の方が若干高い値となっている。抵抗率についてはHIPで得られた試料は通常焼結で得られた試料に比べて抵抗率が高かった。

Fig. 4において、130℃付近から抵抗率が増大する温度付近までの範囲において活性化エネルギーを求めると、HIP処理した試料では0.47eV、通常焼結した試料では0.29eVであった。このことからHIP処理した試料は結晶粒径が小さいため、電子の散乱が大きくなっているものと推測される。河本らのポーラスSiC焼結体の熱電特性の報告³⁾では、Parrottのフォノン・ドラッグによるゼーベック係数の式から粒界でのフォノン散乱が主であるとして次式を導き、音響フォノンと光学フォノンの2種類について言及している。

Table 1 Density of PbTe (g/cm³)

Sample No.	before sintering	after sintering (relative density)
Normal sintering (1)	7. 3 9 9	7. 5 9 6 (0. 9 1 8)
Normal sintering (2)	7. 4 1 0	7. 6 3 3 (0. 9 2 3)
HIPed method (1)	7. 3 7 4	7. 7 0 3 (0. 9 3 1)
HIPed method (2)	7. 3 8 8	7. 7 1 6 (0. 9 3 3)
HIPed method (3)	7. 4 2 4	7. 7 7 7 (0. 9 4 0)

$$A_p = L^* \cdot S / U_0 \cdot T$$

ここで, A_p : フォノン・ドラッグによるゼーベック係数, L^* : 熱拡散の計算値, S : キャリア速度, U_0 : キャリア移動度, T : 絶対温度

Fig.2 SEM photographs of PbTe-p.
(a)HIPed specimen,
(b)normal sintered specimen

結晶粒径が小さければ, 粒界が多くなり散乱の可能性が増大する. さらに, 2種類のフォノン結晶中のマトリックスと空孔中では異なることが考えられるから, バルク的な結晶密度よりも結晶粒径及び空孔の大きさを制御することが熱電特性の向上には有効であると考えられる.

これらの試料の熱伝導率を測定した結果, 70℃における熱伝導率はHIP処理した試料が2.657W/mK, 通常焼結した試料が1.654W/mKという値が得られた.

Fig.3 Seebeck coefficient of PbTe-p.

Fig.4 Electrical resistivity of PbTe-p.

この結果から熱伝導率の温度特性はフォノンに依存しないと仮定してウィーデマン・フランツ則でその温度曲線を近似し, 得られた値から各試料の性能指数 Z を算出した. その結果をFig.5に示す. HIPにより得られた試料は, 通常焼結で得られた試料に比べてゼーベック係数では高い値をとっているものの, 抵抗率が大きいため, 総合的な性能としては通常焼結により得られた試料よりも劣っているという結果が得られた.

4 結 論

1. PbTeの粉末を加圧成形し, 通常焼結法, HIP法の2種類の方法からPbTeの焼結体を得られた.
2. 高い圧力でHIP処理を行うと内圧の高い空孔が生じる.
3. 得られた試料の密度は理論密度の92~94%と全体

Fig.5 Figure of merit(Z) of PbTe-p.

的に低めである。

4. HIPにより得られた試料はゼーベック係数が高いものの、電気抵抗も高く、総合的な性能では通常

焼結法により得られた試料よりも低い値となった。これは結晶粒径や空孔などの微細構造の影響によるものであると考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、熱電特性の測定に御協力頂いた湘南工科大学電気工学科梶川武信教授及び勝部泉氏に感謝いたします。

文 献

- 1)河本邦仁：エネルギー・資源, 14(1993)295.
- 2)T. Kajikawa, T. Ohta, T. Uesugi, T. tokiai, N. Nosaka: 8th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, (1989)7.
- 3)K. Koumoto, M. Shimohigoshi, S. Takeda, H. Yanagida: Ceramic Transaction, 2(1989)501.