

アーカイブ 6

粉末冶金法による熱電冷却素子について

京谷 益次

粉体および粉末冶金 14 (1967) 28-37.

「粉末冶金法による熱電冷却素子について」に寄せて

名古屋大学
伊藤 孝至

本論文の著者である住友電気工業株式会社の京谷益次氏は、京都大学理学部化学教室金相学研究室の岩瀬慶三教授のもとで1957年に博士論文「亜鉛の性状におよぼす純度の影響に関する研究」で理学博士の学位を取得し、本協会誌での初めての研究論文として「銅焼結体の再結晶について」(粉体および粉末冶金, 7[3] (1960), 99-105)を發表した研究者である。

日本における熱電研究が本格的にスタートしたのは、1960年代初頭である。本論文の研究はそのような日本の熱電研究の黎明期である1962年頃に行われ、その内容をまとめた本論文が1967年に本協会誌に發表された。粉末冶金技術の一つであるホットプレス法を用いて Bi_2Te_3 系熱電素子の焼結固化を実施してその熱電特性を明らかにした大変興味深い論文で、量産に適した経済的な製法である粉末冶金法による熱電冷却素子の作製条件、熔融法素子と比較した焼結素子の特長について粉末冶金学的見地も交えて検討を行っている。現在では、粉末冶金技術は熱電変換材料製造において欠くことができない技術になっている。今後も、既存および新規の粉末冶金技術が、冷却や発電に用いる熱電素子の製造に大いに貢献することを期待してやまない。

粉末冶金法による熱電冷却素子について*

京 谷 益 次**

Masuji Kyotani: Thermoelectric Cooling Elements in Powder Metallurgy.

The thermoelectric properties of Bi-Te binary and $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ ternary alloys with some additional elements, prepared by powder metallurgy has been studied. The effects of particle size, compacting pressure, sintering condition, and an anisotropy of the thermoelectric elements was experimented. The results show that the specimens prepared by powder metallurgy has the figure of merit Z values almost equal to those of specimen of same composition prepared by melting method. The sintered thermoelement has higher ρ value than the melted element, and is therefore suitable for the objects used by low optimum current. (Received July 23, 1966)

I 緒 言

ペルチェ効果を利用した熱電冷却の研究はエレクトロニクスの一分野として、一時の過熱の状態を脱して逐次現在の性能と対応して熱電冷却の特徴を発揮出来る用途範囲も明らかになり、その線に沿って各所で着実に研究が進められている。熱電冷却は素子材料の研究、耐久寿命を支配する半田付、樹脂を含めた接着組立の研究、応用設計の研究いづれも重要であるが中心となる熱電素子、特に焼結熱電素子の特性について実験を行った結果を報告する。

II 実験方法

1. 使用材料

Doping による P, N 両タイプの特徴を利用する半導体は、Doping の効果を明確にする為にも必然的に従来の粉末冶金とは格段の高純度原料粉末が要求されるが、これには Bi, Te, Sb, Se 等の純金属、或は合金材料が比較的脆く粉砕し易いことが幸いしている。Bi, Te, Sb はゾーン精製を行った99.999+%のもの、Se は99.999%のものを用いた。試料組成としては予め溶融法素子について実験を行った結果から、主として次のものを選んで行った。

(1) 二元系 Bi_2Te_3 を中心にして前後の組成

(2) 三元系

P型: $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{75} + \text{Te}4\text{wt}\%$ N型: $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{78}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{22} + \text{CuBr}0.06\text{wt}\%$ " : $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{75}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{25} + \text{I}_20.18\text{wt}\%$

2. 試料の作製

精密に秤量した高純度素材金属を Fig. 1 の如き硬質耐熱ガラス管中に約 1kg 減圧封入し、塩浴炉中 650°C で加熱溶解する。数時間の加熱によりガラス管が軟化し

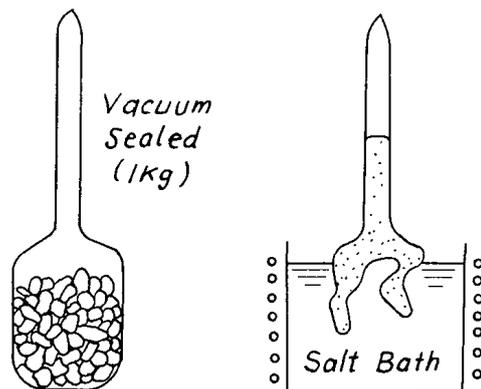


Fig. 1 Glass ampoule for melting.

溶融合金は図の如く上部へ吸い上げられる。この溶解過程で数回ふり廻して攪拌を行った。軟化収縮により押し上げられた後、ガラス管を塩浴槽から取出し黒鉛ルツボ中へ逆転倒立して空冷凝固させる。凝固後大気中にて汚染をさけて粉砕し、粉砕後成るべく速かに加圧成形にうつり酸化を防ぐことに意を用いた。原則としてホットプレス法をとらず、プレス後焼結の方法で行った。尚、焼結は水素気流中で行った。又素子形状は種々の寸法の円筒形並びに角形に圧粉成形して実験を行った。

III 実験結果

1. Bi-Te 二元系素子について

Fig. 2 に Bi-Te 二元系状態図を示す。 Bi_2Te_3 , BiTe を中心として巾をもった二つの金属間化合物相がある。

Fig. 3 は Bi-Te 二元系溶融法素子の Bi_2Te_3 正規

* 1962年11月 本会京都大会 および 1962年4月, 1963年4月 日本金属学会講演会に発表

** 住友電気工業株式会社研究部 大阪市此花区恩貴島南之町 60

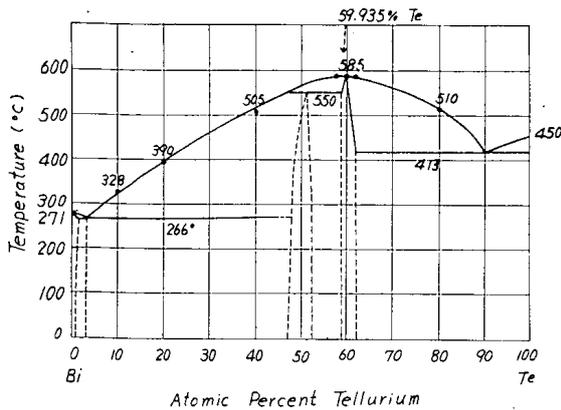


Fig. 2 Phase diagram of the Bi-Te binary system. (A. Hayashi 1962)

組成を中心としてその前後の原子比組成と熱起電力 α の関係を示したものである。正規組成の Bi_2Te_3 はP型を示すが最大の熱起電力を示す組成は Bi-rich 側にある。 Bi_2Te_3 附近で Te-rich になると熱起電力はP型よりN型に急激に変化し100% Te に近づくと共に再びP型に転ずる。

Fig. 4 に Bi_2Te_3 正規組成溶融法試料を夫々 -50~100mesh, -325mesh の粒度に乳鉢中で粉碎し、前者を $5\text{ton}/\text{cm}^2$ 、後者を $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 加圧力で成形を行なった後、各温度で1時間水素気流中焼結を行ったものの熱起電力 α を破線及び実線で示している。

Bi_2Te_3 は溶融後空冷した状態では熱起電力 $180\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 前後のP型を示しているが、-325mesh に粉碎し $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 加圧で成形することにより常温でN型に逆転する。これは粉碎による機械的歪により生じた転位が donor として作用するものとされている¹⁾。次に 100°C 1時間の加熱を行えば再び正の熱起電力を示しP型に転じるが、加熱により hole 濃度が増加することによるものと思われる。更に焼結温度が上ると vacancy 濃度が増加し, vacancy が hole trap として作用して再度P型よりN型に転ずる。尚焼結温度が融点に近づくと共に粉碎前の溶融凝固体P型の状態に近づき傾向を示す。

-50~100 mesh に粉碎を行った試料では $5\text{ton}/\text{cm}^2$ の成形加圧を行ってもN型に転じるまでに至らず $120\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 前後のP型を示す。焼結温度が高くな

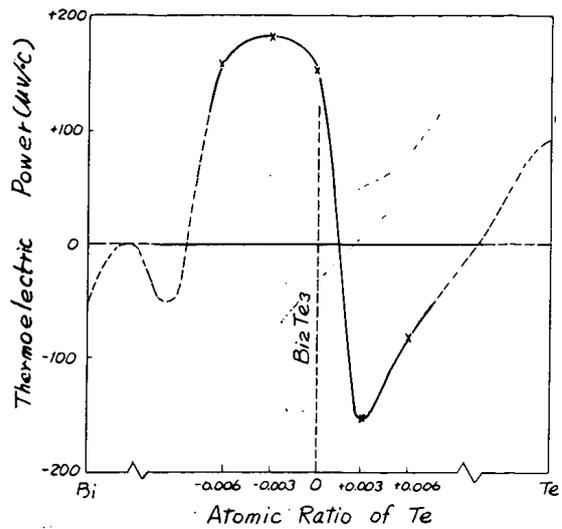


Fig. 3 Room temperature thermoelectric power of Bi_2Te_3 as a function of composition

ると共にN型に逆転し、融点に近づくと共にP型に戻る。又正規組成より僅かに Bi rich 側にはずれた $\text{Bi}_{2.003}\text{Te}_{2.997}$ になれば比較的安定なP型を示し、-325mesh に粉碎してもP型のままでありさらに焼結温度を上げてもN型に逆転することはない。又 $\text{Bi}_{1.997}\text{Te}_{3.003}$ の場合、溶解空冷後では $-150\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ のN型を示し、これが粉碎により $-55\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ になり焼結の進行と共に図の様な曲線となる。以上 Fig. 3.4 に示す様に組成の僅かの変動、焼結温度により熱起電力は敏感に変化する。

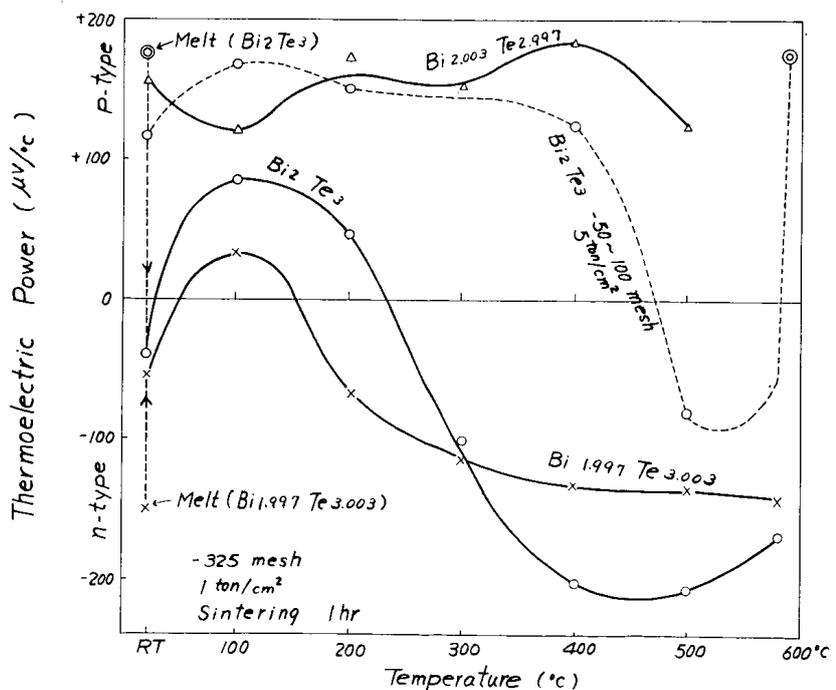


Fig. 4 Variation of thermoelectric power of Bi-Te alloys with sintering temperature

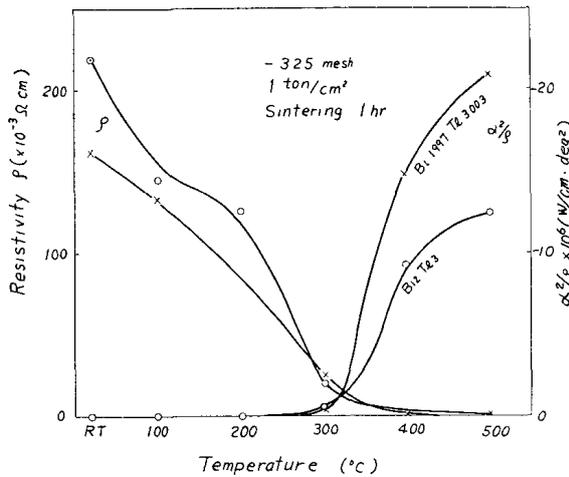


Fig. 5 Variation of resistivity ρ and α^2/ρ with sintering temperature of Bi-Te binary alloys.

Fig. 5 は Bi_2Te_3 並に $\text{Bi}_{1.997}\text{Te}_{3.003}$ 組成試料の -325 mesh, 1 ton/cm² 加圧成形したものを 1 時間焼結を行った場合, 焼結温度による比抵抗 ρ 並に α^2/ρ の変化の様子を示したものである。冷却性能は性能指数 $Z = \alpha^2/\rho\lambda$ の大ききで表されるが, 熱伝導度 λ の値は α, ρ に比し実験条件による変化の割合が少なく, 又正確な測定にはかなりの時間を要するので, 冷却性能の目安として Z の代わりに α^2/ρ を用いた。図の如く比抵抗 ρ は焼結温度が高くなると共に減少し, 300°C 近辺で最小値にかなり近づき, α^2/ρ は 300°C 附近から急激に立上っており焼結の進行を示している。

Fig. 6 に Bi_2Te_3 を中心にして $\text{Bi}_{2.006}\text{Te}_{2.994}$ から $\text{Bi}_{1.994}\text{Te}_{3.006}$ に至る Bi-Te 二元系各組成試料において, 粒度による冷却特性 α^2/ρ の変化を成形加圧力の異なる場合について示したもので, 水素気流中 500°C 1 時間焼結を行ったものである。

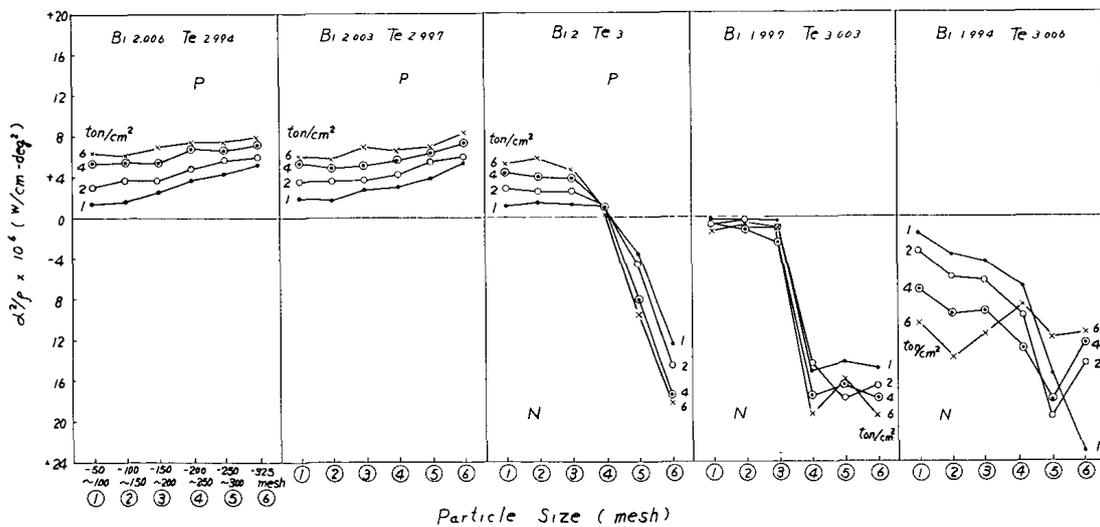


Fig. 6 Relation between α^2/ρ and particle size with compacting pressure of Bi-Te binary alloys, sintered at 500°C in H_2 for 1hr.

$\text{Bi}_{2.006}\text{Te}_{2.994}$, $\text{Bi}_{2.003}\text{Te}_{2.997}$ 組成試料においては各粒度, 各加圧力の全域に亘って安定な P 型を示している。 Bi_2Te_3 正規組成試料においては粒度の粗い場合 P 型を示していたものが, 粒度の減少と共に N 型に移行する。これは粉碎加工時に形成された格子欠陥, 又は吸着酸素が焼結後迄影響を及ぼして donor として作用するものと考えられる。尚この場合 P, N 型いずれも成形加圧力が大なる程 α^2/ρ は増大の傾向を示している。 $\text{Bi}_{1.997}\text{Te}_{3.003}$, $\text{Bi}_{1.994}\text{Te}_{3.006}$ 組成試料になれば N 型を示し粒度小なる程 α^2/ρ の値は大となる傾向を示す。 $\text{Bi}_{1.997}\text{eTe}_{3.003}$ と $\text{Bi}_{1.994}\text{Te}_{3.006}$ では -325mesh の場合, 大なる α^2/ρ を得る為には前者は 6ton/cm², 後者は 1ton/cm² が必要で組成の僅かな相違により成形加圧条件は変わってくる。N 型素子として $\text{Bi}_{1.997}\text{Te}_{3.003}$ に Cu Br 0.10 wt % を添加した場合, $Z = 2.80 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ の値が得られ, この近辺の組成のものが良好な特性を示す。尚この二元系 N 型素子の場合, 粒度小なるものが良い特性を示すことは, 製造に際し粉末収率の点よりして好ましいことである。

2. 三元系合金について

(a) 粉末粒度, 成形加圧力の影響

Fig. 7 に前記 Bi, Te, Sb 系 P 型素子の粒度と加圧力による見掛け密度の変化を示している。焼結前, 焼結後ともに粒度大なる程密度は大であり, 又水素気流中 500°C 1 時間焼結によりいずれも膨張し, その割合は粒度の減少につれて増大している。一般に鉄粉などの場合, 粒子が細かいほど組織が緻密で均一な製品を得ることができ, 又加圧力も大きい程良いとされているのと聊か様子が異なっている。これは高純度素材を用いた Bi, Te, Sb, Se 等の合金粉末が比較的硬度が低く, 脆くこわれ易い為, 微粒に比し粗粒の方が加圧によって, 空隙をより少く変形

充填されるものと思われる。このP型組成においては粒度大、加圧力大なるほど密度大となっているが組成によりこの傾向は一様でない。

Fig. 8 は同様 Bi, Te, Sb 系 P型素子について熱起電力 α , 比抵抗 ρ , 並びに α^2/ρ の変化を粒度の異なる場合について示したものである。 α は粒度により殆ど変わらないが, ρ は粒度の減少と共に増大する傾向を示している。これは Fig. 7 に示す見掛け密度の低下とはほぼ対応している。従って粒度の減少と共に α^2/ρ の値は低下してくる。このP型組成の場合成形加圧力は素子の特性にあまり影響せず, 粉末粒度の大なる程良好な冷却性能を示している。製造に当たっては大粒度の粉末を収率よく得ることが問題となってくる。

Fig. 9 は Bi, Te, Sb 系 N型組成, 500°C 1時間水素気流中焼結を行った試料の見掛け密度と α^2/ρ の粒度と荷重による変化を示したものである。この場合, 前記P型素子と異なり, α^2/ρ は加圧力を調整することによって夫々の粒度で最大値が得られることが判る。

Fig. 10 にN型前記 Bi, Te, Se 系組成と Bi, Te, Sb 系組成試料, 粒度 -325mesh, 水素中焼結を行った素子の成形加圧力に対応する見掛け密度と α^2/ρ の変化を示したものである。N型素子の場合, 組成により Bi, Te, Se 系と Bi, Te, Sb 系では最適加圧条件が全く異なることが判る。Bi, Te, Sb 系では加圧力が増大すると共に α^2/ρ は減少する。Bi, Te, Se 系では 6ton/cm² までは加圧力の増大と共に α^2/ρ は増大するが, 6ton/cm² 以上になれば性能は低下する。尚焼結体素子の場合, 一般に見掛け密度

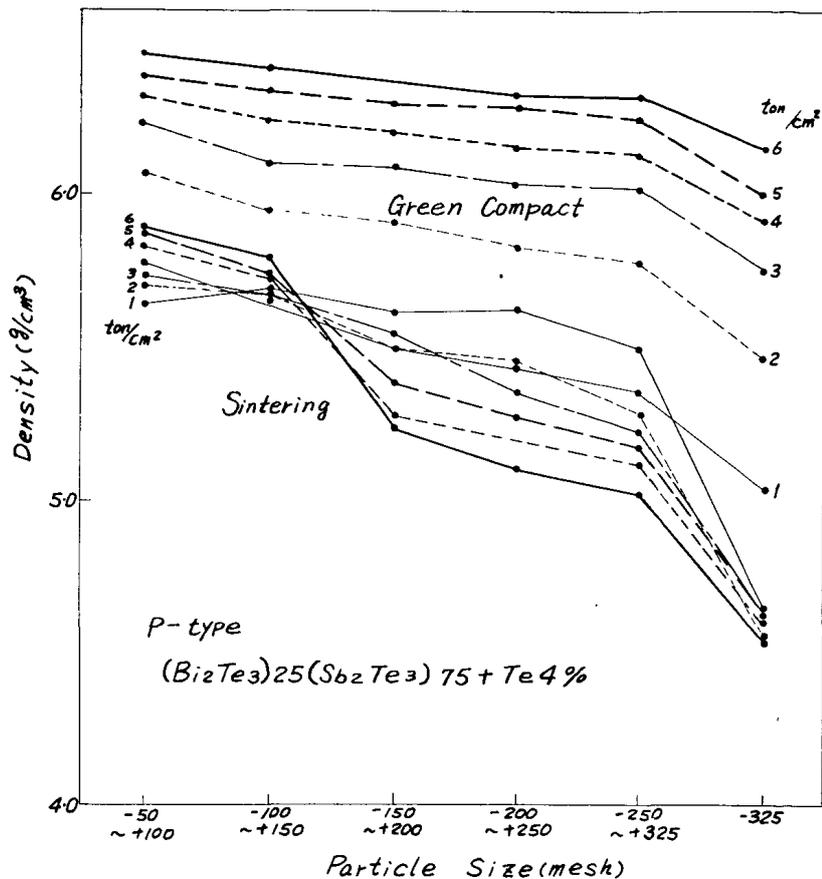


Fig. 7 Relation between density (green and sintered) and particle size with compacting pressure of P-type Bi, Te, Sb alloy

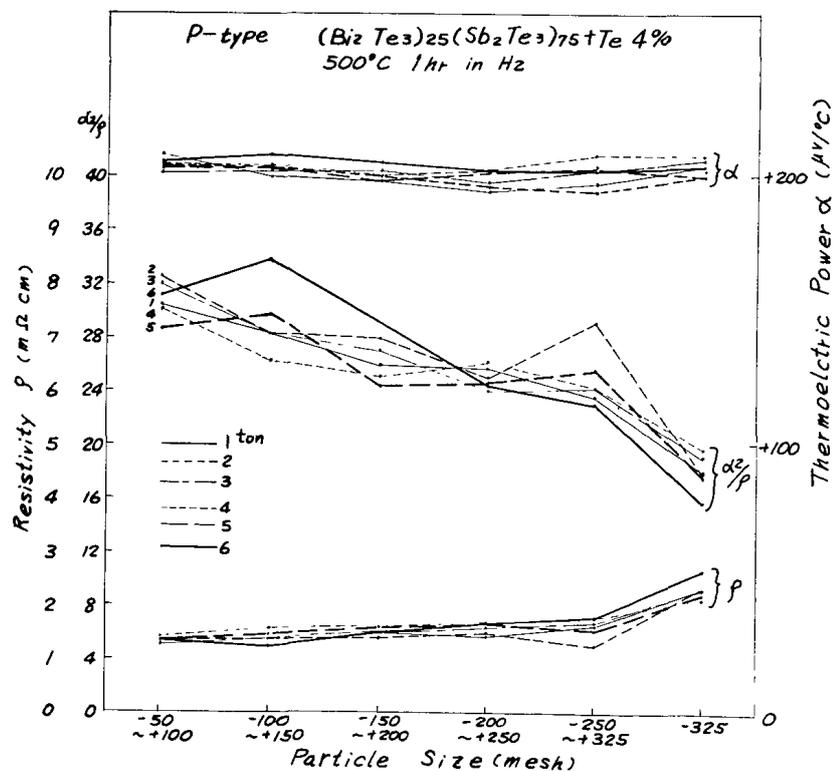


Fig. 8 Relation between thermoelectric properties and particle size with compacting pressure of P-type Bi, Te, Sb alloy

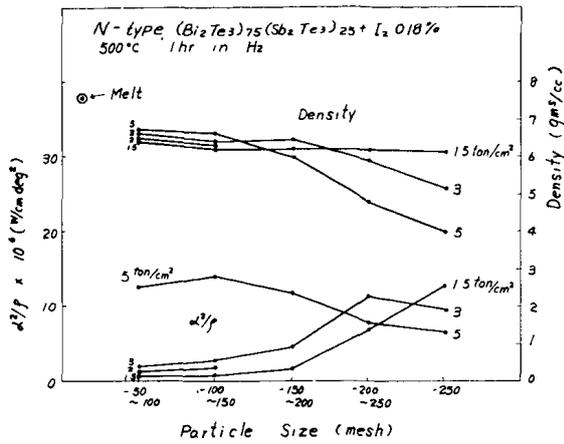


Fig. 9 Effect of particle size on density and α^2/ρ with compacting pressure of N-type Bi, Te, Sb Alloy

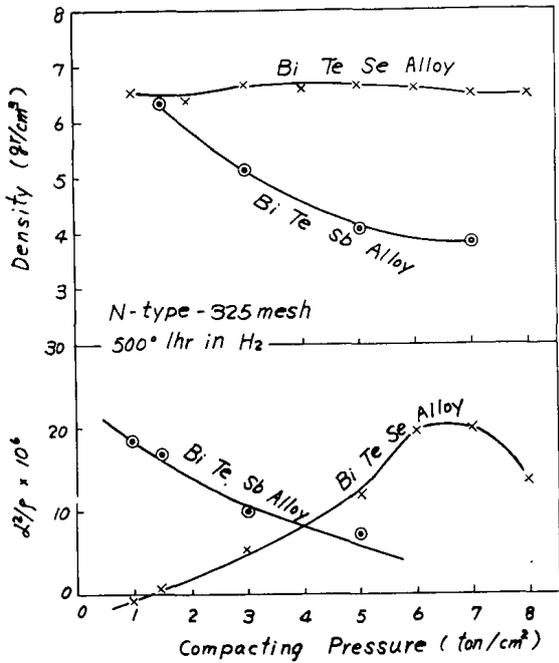


Fig. 10 Effect of compacting pressure on density and α^2/ρ of N-type alloys

により α はあまり変わらないが、密度が低い場合 ρ が高くなり α^2/ρ の値は低下する傾向を示す。

(b) 焼結条件の影響

熱電素子半導体合金においては Fig. 3 に示す如く微小の組成変動により電気特性に鋭敏な変化を来すが、特に Te, Se, I 等蒸気圧の高い成分を含んでいるので焼結条件にはかなりの注意が必要である。又所定成分比からのズレ以外に焼結による転位を含めた格子欠陥や、化学量論比の局部的くゝるいなどが微妙に影響してくる。実験室的には焼結時の蒸発による成分変動を防ぐため、出来る丈空間を小さくしたガラスカプセルに真空封入して焼結することが望ましいが、実際に多数処理を行う場合は

その様な事も出来ないので水素気流中焼結について実験を行った。

Fig. 11 に前記P型組成試料、並に Bi, Te, Sb 系N型組成試料について焼結時間の熱電特性に及ぼす影響を示している。

その結果、P型組成の場合、焼結時間が5時間以上になれば α^2/ρ は低下し初める傾向を示す。又N型の場合焼結時間が長くなれば熱起電力が負から正に移行する。これは主としてドーパ剤の蒸発による組成の変動によるものである。焼結時間があまり長くない場合蒸発による影響が少ないことが判り、焼結時間は1時間として適正焼結温度を求めた。その結果P型試料は 510°C、N型試料は 490°C 水素気流中焼結を適当と決定した。アルゴン、窒素気流中においても焼結を行なったが、酸化粉末の還元が行なわれず、焼結試料表面が美麗でなく、組成変動抑圧も出来ず不適當であった。

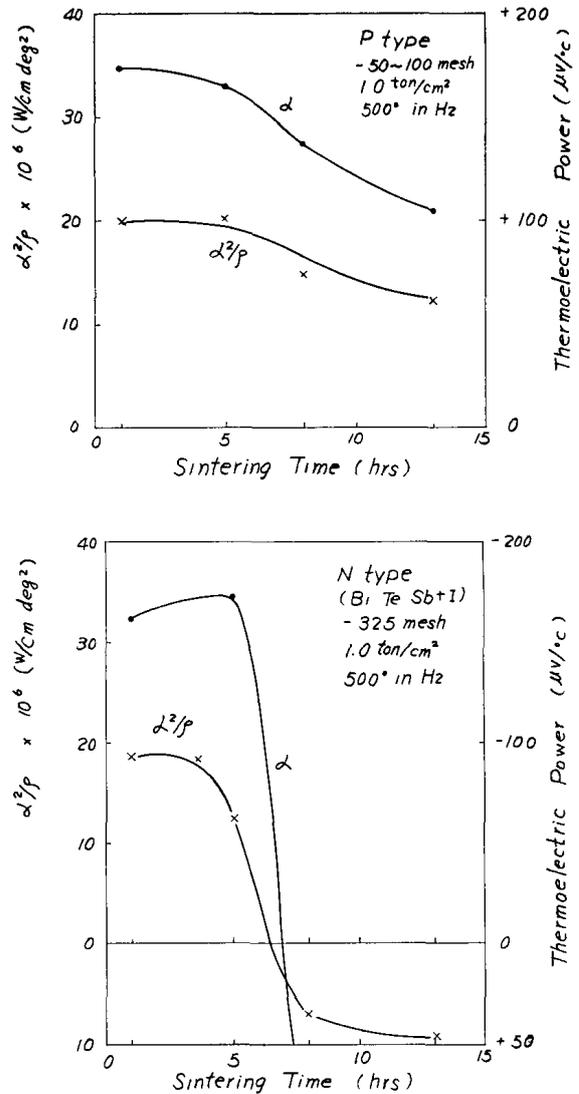


Fig. 11 Variation of thermoelectric power α and α^2/ρ with sintering time.

Table 1 Effect of the pressing direction on thermoelectric properties

Material	Pressing direction	Thermoelectric power α ($\mu\text{V}/\text{deg}$)	Resistivity ρ ($10^{-3}\Omega\text{cm}$)	Thermal conductivity λ (watt/deg·cm)	Figure of merit Z ($10^{-3}/\text{deg}$)
$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{30}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{70}$ (P-type)	A(parallel)	+200	1.505	0.0112	2.37
	B(perpendicular)	+199	1,130	0.0125	2.80
$\text{Bi}_{93}\text{Sb}_7$ (N-type)	A(parallel)	-86.7	0.187	0.043	0.935
	B(perpendicular)	-94.0	0.167	0.045	1.17

A: Pressing direction is parallelly to current direction.
B: Pressing direction is perpendicularly to current direction.

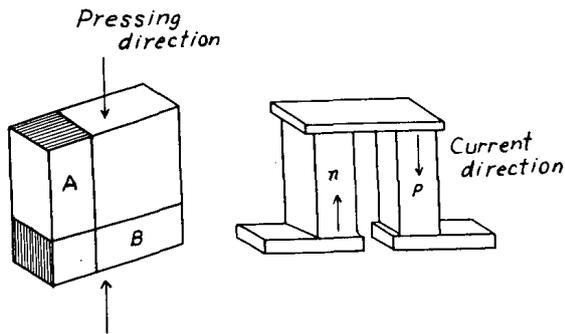


Fig. 12 Schematic sketch of thermocouple and pressing direction of element

3. 成型加圧方向の影響 (熱電特性の異方性)

Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , $\text{Bi}_8\text{Te}_7\text{S}_5$ 等 rhombohedral $R\bar{3}m$ 結晶系を有する物質の単結晶試料が α , ρ について強い異方性を示すことが知られているが^{2,3)}, 焼結体素子にも成型加圧方向に関して熱電特性の異方性が現われる。は

じめに Table 1 に P 型 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{30}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{70}$, N 型には Te を含まない $\text{Bi}_{93}\text{Sb}_7$ について成型加圧方向の相違による特性の比較を行った結果を示している。Fig. 12 のごとく同一試料より夫々加圧方向に平行と垂直に切出した試片 A, B の長片方向の熱電特性値を表わしたものである。即ち傾向として α については加圧方向と電流方向が平行, 垂直ともほぼ差はないが, ρ は平行方向でかなり大きく, λ は稍小さい値を示し結局, 性能指数 Z は垂直方向で大なる値を示す。この異方性に及ぼす諸因子の影響について更に実験を行った。

(a) P 型素子の場合

P 型 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{75} + \text{Te} 4\%$ 組成試料について, 粒度を $-50 \sim 100$ mesh, $-150 \sim 250$ mesh, -325 mesh, 加圧力を $1 \text{ ton}/\text{cm}^2$ から $6 \text{ ton}/\text{cm}^2$ まで変化させて, α , ρ , α^2/ρ に及ぼす加圧方向の影響を Fig. 13 に示している。この図において \parallel は加圧方向に対して平行方向, \perp は垂直方向を意味している。 α は成型加圧力

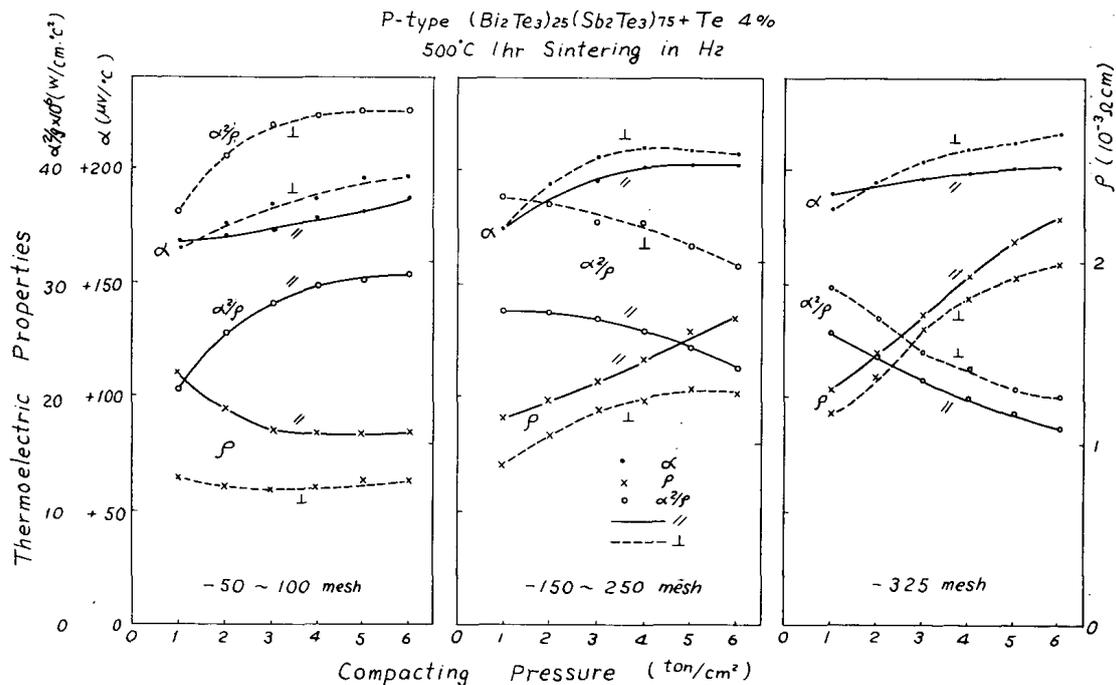


Fig. 13 The influence of compacting pressure on the anisotropy of thermoelectric properties of p-type Bi, Te, Sb alloy. The mark \parallel : parallel. \perp : perpendicular.

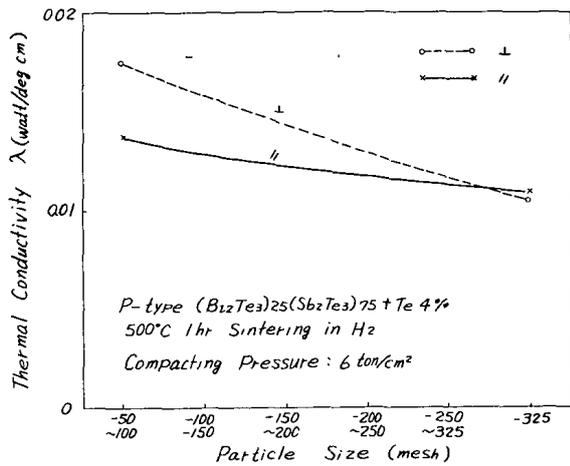


Fig. 14 The influence of particle size on the anisotropy of thermal conductivity λ of p-type Bi,Te,Sb alloy

が大となるにつれて垂直方向で僅かに高い値を示す傾向が見られるが、小加圧力ではほとんど差はない。また ρ はいづれも垂直方向で低い値を示し、その異方性は粒度の大なる程顕著であり、 $-50 \sim 100$ mech 粒度試料の垂直方向が最も低い比抵抗値を示している。その結果 α^2/ρ の値は粒度大なる程大きく、また異方性も顕著である。Fig. 14 に各粒度における λ の変化を 6 ton/cm^2 加圧の場合について示しているが、同様に粒度の大なる程その異方性が大きくなっている。垂直方向で λ が大であることは Z の値を下げることになり好ましくないが、 P の値の好ましい傾向の方が大きく効いて、性能指数 Z は垂直方向が大となってくる。

(b) N型試料の場合

N型 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{78}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{22} + \text{CuBr } 0.06\%$ 試料について

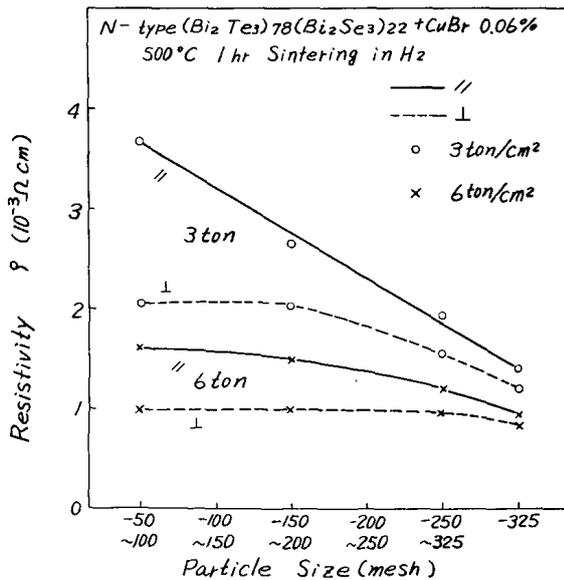


Fig. 15 The influence of particle size and compacting pressure on the anisotropy of resistivity ρ of N-type Bi,Te,Se alloy.

て 3 ton/cm^2 , 6 ton/cm^2 加圧について ρ の異方性に及ぼす粒度の影響をしらべた結果を Fig. 15 に示している。垂直方向で低い値を示し、 ρ の異方性は粒度の大なる程顕著なことはP型素子と同様であるが、この組成の場合 3 ton/cm^2 では 6 ton/cm^2 に比し比抵抗値が大きく又異方性も著しい。別に α については全粒度に亘り 3 ton/cm^2 は 6 ton/cm^2 より高い値を示すが加圧方向の影響については殆んど異方性を示さない。 λ については粒度大なる程、又加圧力が大なる程異方性は僅かに強い。Fig. 16 に以上を総合した性能指数 Z の異方性に対する影響を示しているが、粉末粒度の全域に亘って垂直方向の Z が平行方向より大なる値を示している。併しこのN型組成の場合異方性の顕著な大粒度の領域は見掛け密度が小なる為性能指数 Z 値は低く、高い Z 値が得られる小粒度の領域では異方性はあまり示さず実用上は影響が少いと云える。

(c) 加圧方向と電流方向が角 θ をなす場合

熱電特性 α, ρ, λ の中で冷却性能指数 Z の異方性に最も相関を有する ρ について Fig. 17 の如く成形加圧方

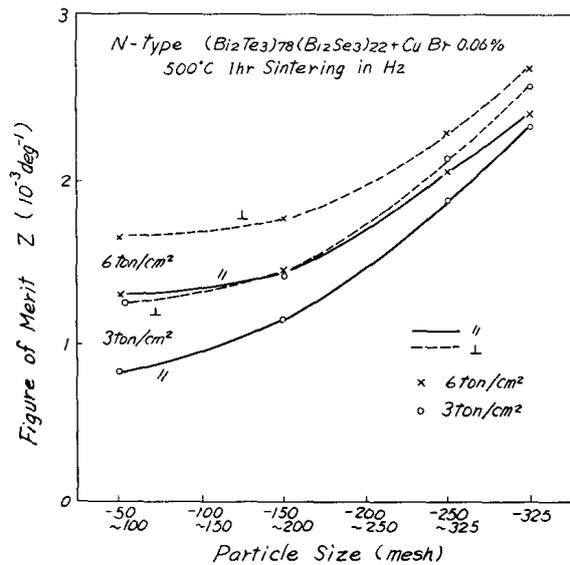


Fig. 16 The influence of particle size and compacting pressure on the anisotropy of the figure of merit Z of N-type Bi,Te,Se alloy.

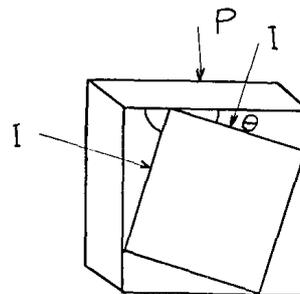


Fig. 17 Relation between the pressing direction and the current direction of specimen

向と電流方向が角 $\theta(90^\circ > \theta > 0^\circ)$ をなす場合について検討を行った。

電場 E , 電流密度 I とすれば

$$\begin{aligned} E_\theta &= E_{\parallel} \cos \theta + E_{\perp} \sin \theta \\ &= \rho_{\parallel} I \cos \theta \cos \theta + \rho_{\perp} I \sin \theta \sin \theta \\ I\rho_\theta &= I(\rho_{\parallel} \cos^2 \theta + \rho_{\perp} \sin^2 \theta) \\ \rho_\theta &= \rho_{\parallel} \cos^2 \theta + \rho_{\perp} \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (1)$$

$\rho_{\parallel}, \rho_{\perp}$ は夫々平行, 直角の場合の比抵抗を示す。

$$\rho_{\parallel} = 1.97(10^{-3} \Omega \text{cm})$$

$$\rho_{\perp} = 1.27(10^{-3} \Omega \text{cm}) \text{ なる比抵抗値を有する試料}$$

について図の如く $\theta = 22.5^\circ$ に切り出して測定を行った所, (1)式を用いた計算値と測定値に夫々次の結果を得た。

$$\text{計算値 } \rho_{22.5} = 1.97 \times 0.924^2 + 1.27 \times 0.383^2 = 1.855$$

$$\text{測定値 } \rho_{22.5} = 1.843$$

又 $\theta = 67.5^\circ$ の時

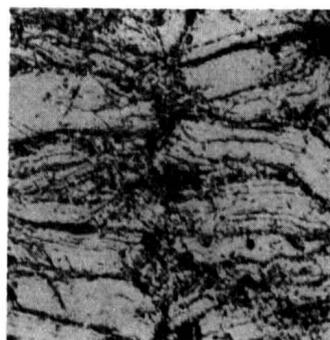
$$\text{計算値 } \rho_{67.5} = 1.97 \times 0.383^2 + 1.27 \times 0.924^2 = 1.37$$

$$\text{測定値 } \rho_{67.5} = 1.345$$

以上の如くかなり近い値を得たので, 角 θ をなす場合(1)式を適用して差支えない様に思われる。

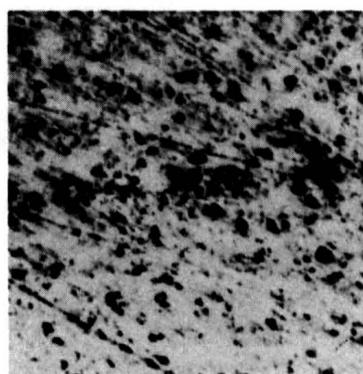
(d) 考 察

異方性の原因として, Bi_2Te_3 およびこれを含む $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 等の合金は六方晶系として眺めた場合そのC軸に垂直な面で劈開し易く, 又迂り易い。このため成形加圧に際して, C軸に垂直な劈開面が加圧方向に垂直に近い方向になる様に粉末粒子が変形分割され, 結晶方位を揃える傾向がある。又搗碎による粉末作製の際に劈開し乍らこわれていくことが考えられ, C軸に垂直な面をもった扁平状粉末が既にかなり混っているので成形加圧によって一層上記の様に整列し易く, 焼結後も大体同じ選択方位を保っているものと推定される。Photo. 1 にP型素子の断面を示しているが, 上下の加圧方向に対してほぼ垂直方向に扁平粉末が並び, 又粒子内に平行した迂り面が見られる事からも圧粉の際一定方向に揃う傾向が判る。その他, 焼結試料断面の顕微鏡組織に加圧方向に垂直な micro crack 様の小空隙が



×110

Photo. 1 Microstructure of green compact. Upper and lower is pressing direction.



×110

Photo. 2 Microstructure of micro crack of sintered element. Upper and lower is pressing direction.

Photo. 2 の如く認められることがある。これ等の因子が電気, 熱の伝導に対する障壁になり, ρ, λ の異方性に影響を与えるものと思われる。

又異方性に及ぼす粉末粒度の影響については, 大粒子の場合, 小粒子に比し加圧による変形の度合が大きく, 迂りやすいので所定の結晶方位をとり易いことより説明される。

IV 焼結熱電素子の特長

性能の良い溶融法熱電冷却素子, 例えば Zone Melt-

Table 2 Comparison of properties of thermoelements prepared by zone-melting and powder metallurgy [P: $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{75} + \text{Te} 4\text{wt}\%$, N: $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{75}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{25} + \text{I}_2 0.18\text{wt}\%$]

	Type	Zone melting (one pass)	Powder metallurgy
Thermoelectric power $\alpha(\mu\text{v}/\text{deg})$	P	+200	+195
	N	-170	-175
Resistivity $\rho(10^{-3}\Omega\text{cm})$	P	0.85	1.25
	N	0.65	1.15
Thermal conductivity $\lambda(\text{watt}/\text{deg}\cdot\text{cm})$	P	0.018	0.012
	N		
Figure of merit $Z(10^{-3}/\text{deg})$	P	2.61	2.53
	N	2.47	2.21
Maximum temperature difference ΔT_{max} ($T_{\text{H}} = 27^\circ\text{C}$)	(8 pairs unit)	60°C	57°C
Optimum cooling current $I_{\text{op}} (6.5\phi \times 7\text{mm})$		25A	15A

ing を行った試料は脆く、素子の寸法成形の切削加工時にこわれ易く、また石英管或は硬質ガラス管を使用コストが高く不都合が多い。これに対して焼結体素子は切削加工の工程がはぶけて、特殊な形状の素子も成型の押型次第で可能であり、比較的性能が均一で、また歩どまりが高く、粉末冶金法は素子の量産に適していると云える。

Table. 2 に同一組成試料を 溶融法と粉末冶金法で作製した場合の熱電的性質を比較している。溶融法は内径 6.5mm φ の石英管を使用し Zone melting を行ったものである。粉末冶金法はサイズを揃える必要から内径 6.5mm φ の金型を用いた為成形加圧方向に平行方向の特性値を測ったものである。まず熱起電力 α は両者に大した差はみられない。比抵抗値 ρ については粉末冶金法による焼結素子は溶融法素子に比しかなり高い値を示している。焼結素子が溶融法素子に比し結晶粒がこまかくまた多孔質であるため、しかしこのため熱伝導度 λ は溶融法に比し小となり、結局性能指数 Z として焼結体は溶融法素子に近いものとなる。角形試料を用い成形加圧方向に垂直面を測定面として使用した場合、焼結体の Z は更に良くなり溶融法素子と殆んど変わらない値を示す。

Table. 2 において温度差が性能指数 Z より算出した数値よりかなり低いのは、トムソン効果、接触抵抗によるロスによるものである。また焼結体の比抵抗値が高いために焼結素子の冷却ユニットの最適電流は 15A と小さく、低電流用熱電冷却素子として焼結素子は適当であると云える。Fig. 18 に焼結素子と溶融法素子の最適電流を比較しているが、同一寸法の場合焼結体素子の方が最適冷却電流の低いことを示している。従って、直流電源として整流器を必要とせず乾電池で冷却可能な小電流素子も粉末冶金法によれば、切削時破損のおそれもなく容易につくることが出来る。 Fig. 19

に寸法 3×3×7mm、最適冷却電流 3 A の焼結素子を 8 対組合せたクーリングユニットに各種乾電池を電源として使用した場合の冷却状況、電流の減衰状態を示しているが連続数時間の使用に耐えることがわかる。

V 其 他

熱電冷却の特長の一つとして「駆動部分がなく半永久的に動作する」と云うことが挙げられているが、実際には種々の劣化事故を生じている。このクーリングユニットの劣化原因の一つとして、素子と銅電極板間の半田付部の劣化の問題がある。

Bi, Te を主成分として含む熱電材料には、比較的

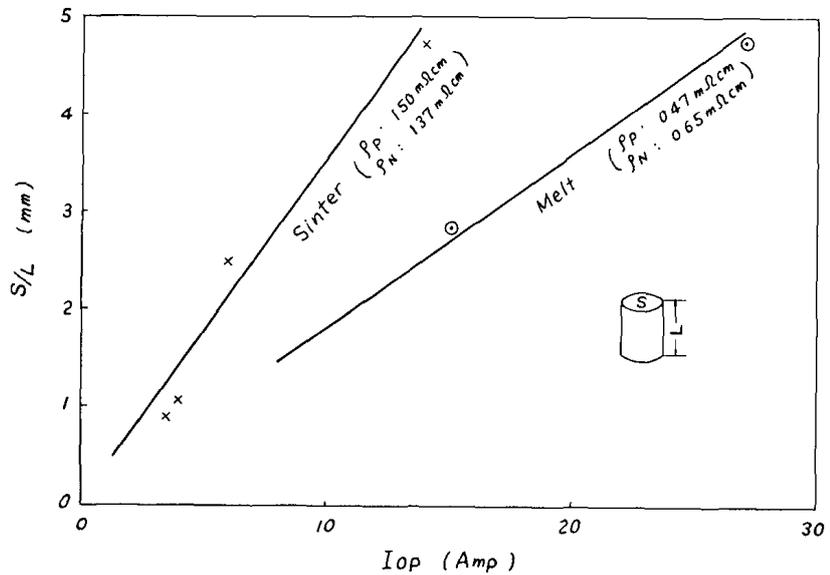


Fig. 18 Relation between optimum electric current for cooling and shape of elements, prepared by sintering and melting

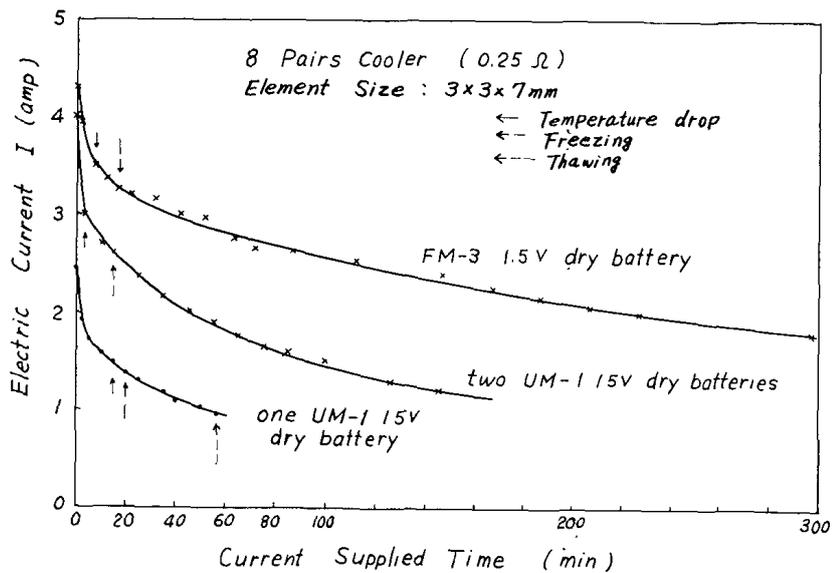


Fig. 19 Electric current drop with supplied time using various 1.5V dry batteries for 803 Cooling Unit (8 pairs, Iop:3 A) prepared by powder metallurgy.

粉末冶金法による熱電冷却素子について

37

着性の良い Bi-Sn 半田が用いられる。実際に熱電冷却使用の際通電直後に瞬時的に収縮し、その後膨脹する電歪現象を示すが、この不連続通電による繰返し、又約 ±100°C の温度範囲に亘る熱歪により半田接着部の劣化をひきおこす。焼結素子は溶融法素子に比しこの半田の接着性において少しく劣る。

又使用時間の経過にともない半田成分元素の拡散がみられ、X線マイクロアナライザーで調査の結果、半田中の Bi は素子側へ、Sn は銅電極側へ拡散することが明らかになったが、この様な拡散が焼結素子の場合溶融法素子に比し進行し易い。長期寿命試験の結果、現在の所焼結素子が僅かに劣る結果を得ている。これに対し拡散防止のメッキ等の手段が必要となってくる。この様な点が焼結素子の弱点として指摘出来る。

VI 総 括

粉末冶金法による熱電冷却素子の作製条件、溶融法素子と比較した焼結素子の特長について検討を行った。

冷却性能指数 Z としては焼結素子は溶融法素子に近いものが得られ、粉末冶金法は熱電素子の量産に適した経済的な製法であると云える。その他得られた結果を要約するとつぎの通りである。

(1) Bi, Te を主成分として含んでいる熱電冷却材料の見掛け密度は焼結前後とも粒度粗い程大きい。又焼結によって収縮せず、僅かに膨脹する。

(2) Bi-Te 二元系素子は Bi-Te-Sb, Bi-Te-Se 等三元系組成とは別に N 型素子としてかなりの性能を示し、Bi_{1.997}Te_{3.003} に Cu Br 0.1% を添加して焼結法で Z = 2.80 × 10⁻³ K⁻¹ が得られた。

(3) 同一組成試料でも粒度、成形加圧力等により熱電特性は微妙に変化する。

(4) 三元系組成試料の場合、冷却性能の傾向を示す α²/ρ の値は P 型では粒度粗くなる程大きく、N 型では概して粒度細くなる程大きい。

(5) 焼結素子は成形加圧方向に関して異方性を示す。この異方性は粒度大なる程顕著であり、性能指数 Z は加圧方向に垂直な方向で大きい。

(6) 焼結素子は溶融法素子に比較して、比抵抗値 ρ が大きいので最適冷却電流が小さく、数 A 以下の低電流素子として特に適している。

(7) 焼結素子は半田付の接着性においてやや劣る傾向がある。

おわりに本研究の遂行にあたり種々御援助頂いた当社林明夫氏、甲木伸一氏に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) W. R. George, R. Sharples & J. E. Thompson: Proc. Phys. Soc. 84 (1959).
- 2) P.P. Konoros: Soviet Phys.-Tech Phys., 1 (1957), 1365.
- 3) H.H. Soonpaa: J. Appl. Phys., 33 (1962), 2542.

第 2 回粉体セミナーテキストの頒布ご案内

本会におきましては第 2 回粉体セミナーを昭和 41 年 9 月に開催いたしました。同セミナーのテキスト頒布の要望が多くありましたので、当日参加されていない方にもテキスト (B 5 判 150 頁) を 1 部 1,500 円 (送料とも) にて配布することになりましたので、ご希望の方は本会事務局までお申し込み下さい。

目 次

粉体の充てんと流動	(慶 大・教 授) 久 野 洋
粉 体 の 物 性	(東工大・教 授) 早 川 宗 八 郎
分散体の流動特性について	(東北大・教 授) 梅 屋 薫
焼 結 基 礎 論	(阪 大・教 授) 藤 田 英 一
粉体の等方圧縮	(東工大・助教授) 齊 藤 進 六
圧粉体および焼結体の機械的強さ	(早 大・教 授) 葉 山 房 夫
鉄鉱石のペレタイジング	(神 戸 製 鋼) 国 井 和 夫
塗料用顔料の物性	(関 西 ペ イ ン ト) 重 名 潔
	品 田 登
薬品の顆粒および造粒	(三 共) 粟 田 悦 郎