

平成 21 年 5 月 10 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560723

研究課題名（和文） 層状コバルト酸化物の熱電特性向上のための高温塑性加工に基づく集合組織制御法の確立

研究課題名（英文） Development of Texture Evolution Process for Layered Cobaltites based on Hot Working

研究代表者 福富 洋志(FUKUTOMI HIROSHI)

横浜国立大学大学院・工学研究院・教授

研究者番号：90142265

研究成果の概要：

高温で使用できる熱電変換材料を開発するため、Ca₃Co₄およびBi₂Te₃と略記表現される2種のコバルト酸化物を対象として、融点の70%から90%の範囲の高温での加工による配向制御に基づく性能向上を試みた。結晶構造が異なるこれら二種の酸化物いずれにおいても、予備焼結後に高温で圧縮加工を施すことにより、緻密化と共に電気伝導を担う結晶面が優先的に分布した材料が製造できた。これらの圧縮加工材は、緻密化と結晶分布の相乗効果によって熱電変換特性が向上した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 2,600,000 | 780,000 | 3,380,000 |
| 2008年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：結晶塑性学、材料組織学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：高温加工、緻密化、結晶すべり変形、(001)集合組織、比抵抗

1. 研究開始当初の背景

(1)機械構造を持たない発電体として熱電変換材料が注目され、全世界で研究開発が進められた。その結果、BiとTeからなる金属系の熱電変換材料が実用化されるに至った。しかし、金属系の熱電変換材料は高温での酸化が不可避のために、使用できる温度域には限りがあった。

(2)酸化物は一般に電気抵抗が高く、熱電変換材料としての実用化は困難であると考えられてきた。しかし、層状コバルト酸化物が、酸化物としては例外的に低い比抵抗と高い熱起電力を示すことが発見され、酸化物熱電変換材料が高温域での熱電変換材料として期待されるようになった。

(3)層状コバルト酸化物が示すこの低い比抵抗が(001)面上にある CoO_2 層に由来することから、(001)配向をこの種の酸化物に付与する技術の確立が実用化のための鍵と位置づけられた。反応粒成長法、ホットプレス法、磁場配向法などの様々な手法が試みられた。しかし、未だに十分な配高度を実現するには至っていない。

2. 研究の目的

(1)Bi222 あるいは Ca349 と略記表現される層状コバルト酸化物は、通常粉末焼結法で作製される。従来の配向制御方法は、これらの素粉末が(001)を表面とする扁平な板状形態であることに注目し、焼結前に配向を整えることが基本となっていた。

(2)本課題の研究者は、これまで室温では加工性の乏しい金属間化合物を高温で加工することによって結晶すべり変形を活動させ、変形集合組織を付与することができることを実験的に示してきた。酸化物にも同様の手法が適用できるのではないかと期待した。

(3)図1は一例としてCa349の結晶構造を示したものである。図から、中間に存在する絶縁体層の $\langle 110 \rangle$ 方向には同種のイオンが配列しており、完全転位のバーガースベクトルが小さくなっている。それゆえ、高温圧縮加工で

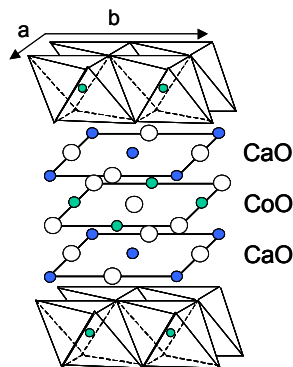


図1 Ca349の結晶構造

は(001) $\langle 110 \rangle$ すべり系の活動により、電気比抵抗の小さい(001)を優先配向させた層状コバルト酸化物多結晶体を創製できると期待できる。本研究はこの考えを実験的に検討することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 素粉末

クエン酸錯体法により、Bi222 ($\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.7}\text{Y}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{9.8}$) および Ca349 ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)粉末を作製した。円板状粉末の平均寸法は、Ca349 で厚さが $1.5 \mu\text{m}$ 、直径が $6.3 \mu\text{m}$ であった。Bi222 粉末も円板状であったが、Ca349 よりも厚さ、直径とも若干大きくなった。これらの粉末を室温で Bi222 では $\phi 8 \text{ mm} \times 16.5 \text{ mm}$ と $\phi 11 \text{ mm} \times 16.5 \text{ mm}$ に、Ca349 では $14 \text{ mm } \phi \times 13 \text{ mm}$ に圧粉成形した後、所定の温度で加熱焼結した。

(2) 高温加工

加工は Bi222 では 1113K、Ca349 では 1153K 及び 1193K で行った。単軸圧縮加工のひずみ速度はいずれの場合も $1.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ および $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で最大で真ひずみ-1.5 まで加工した。

(3) 材料評価

加工後の試料を対象に、アルキメデス法による比重測定、シュルツの反射法による集合組織測定および4端子法による電気比抵抗測定を行った。電気比抵抗測定は大気中で 573K から 1073K の温度域で行った。

4. 研究成果

(1) 変形挙動

図2は真応力-真ひずみ曲線の一例である。いずれも変形の進行と共に応力が増大する、加工硬化型の曲線となっている。また、曲線を見ると、真ひずみ 1.0 程度付近から加工硬

化率が増大していることが分かる。変形応力は同一ひずみ速度では、温度が高いほど低く、同一温度ではひずみ速度が高いほど高くな

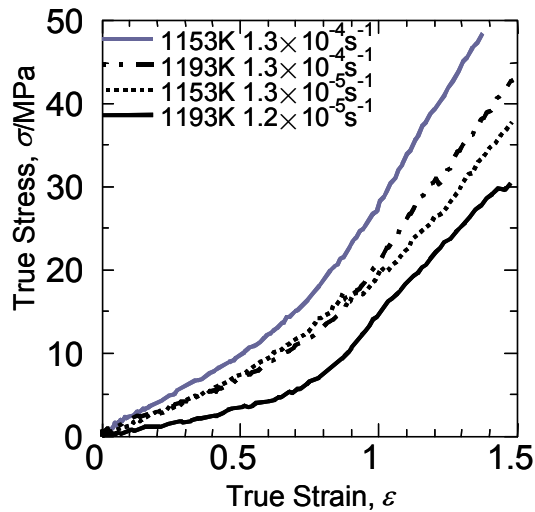


図2 真応力-真ひずみ曲線

っている。このような変形応力の温度やひずみ速度に対する依存性は、変形が粉末粒子の移動ではなく、塑性変形によって生じていることを示唆している。

(2) 変形に伴う密度変化

図3は高温変形の進行に伴う密度の変化をCa349について調べた結果である。図中の破線は稠密体の値を示している。真ひずみ1を越える付近で稠密体と同程度の値になっている。応力-ひずみ曲線の勾配が真ひずみ1付近で高くなることと併せ考えると、高温

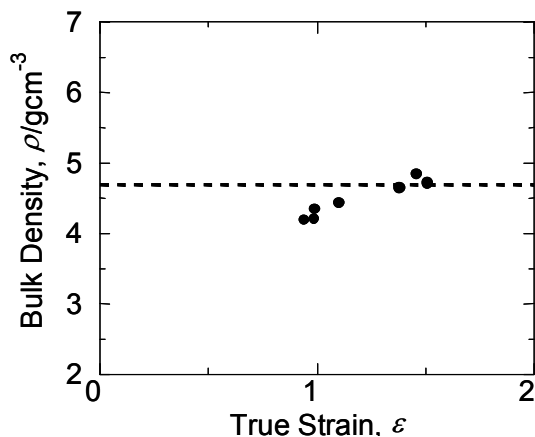


図3 高温での圧縮加工に伴う密度の変化

での加工で、緻密化が進むと結論される。この挙動はBi222についても同様であり、この種の酸化物の緻密化には真ひずみ1程度までの単軸圧縮加工が有効であることが判明した。

(3) 集合組織

図4はCa349、図5はBi222について、高温圧縮変形後に調べた、(001)正極点図の一例である。圧縮面を投影面とし、平均極密度を1として等高線が描いてある。いずれの場合も極密度の分布は同心円状であり、繊維集合組織が形成されていることが分かる。

極密度の高い集積は、(001)極点図の中央部に存在しており、圧縮面に平行に電気伝導を担う、(001)面が優先的に配向していることが分かる。

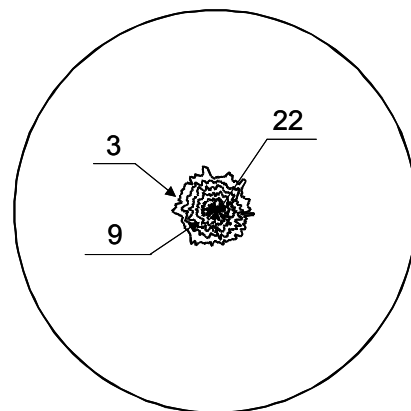


図4 Ca349における高温加工後の結晶配向を示す(001)極点図

集合組織の発達度の指標となる、最大極密度を見ると、図4では22、図5では17と極めて高い値となっている。また、最大極密度は高温での加工ひずみの増大と共に単調に増大することが判明した。すなわち、高温圧縮加工は、焼結体の緻密化と結晶配向とを同時に制御できる優れた効果があることが明らかとなった。

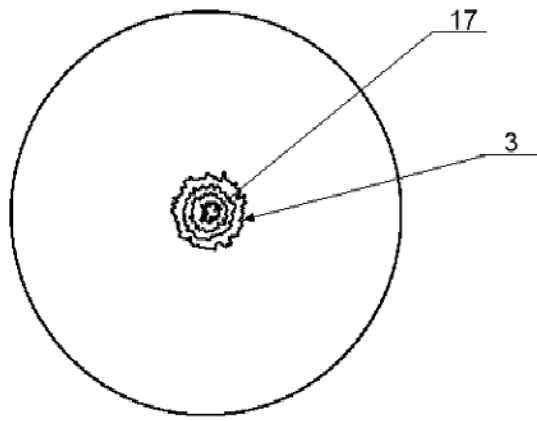


図 5 Bi222 における高温加工後の結晶配向を示す(001)極点図

(4) 比抵抗に及ぼす集合組織の効果

図 6 は Bi222 について調べた比抵抗測定の結果である。図には未変形材 ($\epsilon = 0$) から最大でひずみ 1.9 までの結果が示されている。図から、加工ひずみの増大、すなわち集合組織の発達が著しく比抵抗を低減する効果があり、熱電変換特性の向上に、高温加工による集合組織制御が有効であると結論できる。

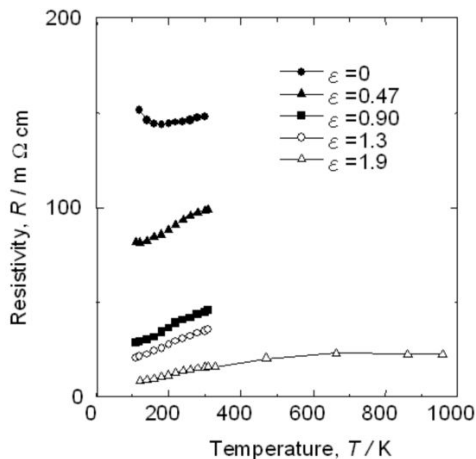


図 6 高温加工が Bi222 の比抵抗におよぼす効果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) H. Fukutomi and E. Iguchi: Texture development in $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.7}\text{Y}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{9.8}$ layered cobaltite by high temperature compression deformation and its effect on the thermoelectric properties, *Acta Materialia*, Vol. 55, (2007), 4213-4219. 査読あり
- (2) H. Fukutomi, E. Iguchi and K. Shibuya: Improvement in Specific Electric Resistance of $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.7}\text{Y}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{9.8}$ by Texture development, *Materials Science Forum Vols.* 539-543, (2007), 3420-3423. 査読あり

[学会発表] (計 3 件)

- (1) Improvement in thermoelectric property of layered cobaltites by microstructure control, M. Hatada and H. Fukutomi, March 24th, (2009), The 1st International Symposium between Yokohama National University and Changwon National University, Changwon, Korea
- (2) Ca-Co-O 系熱電変換材料の高温圧縮加工による結晶配向制御と熱電特性の向上: 高安諭、今野芳美、畠田真至、福富洋志、日本金属学会 2008 年春期大会、3 月 26 日、東京
- (3) 高温圧縮加工による $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ (Ca349) の結晶配向制御と熱電特性の向上: 今野芳美、高安諭、福富洋志、日本金属学会 2007 年秋期大会、9 月 19 日、京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福富 洋志(FUKUTOMI HIROSHI)

横浜国立大学大学院・工学研究院・教授

研究者番号: 9 0 1 4 2 2 6 5

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし