

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 29 日現在

機関番号：53301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560246

研究課題名(和文) 過冷却凝固法による高性能熱電変換材料の創製

研究課題名(英文) Development of high-performance thermoelectric conversion materials using supercooling solidification process

研究代表者

義岡 秀晃 (YOSHIOKA, Hideaki)

石川工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：80259845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：熱から電気に直接変換する熱電変換材料の高性能化を目指し、過冷却凝固法を利用した凝固組織の指向制御について追究した。Bi-Te系の熱電変換材料を供試した実験的研究により、冷却操作の方法に関する凝固パラメータがマイクロ組織に与える影響について調査し、環境発電デバイスとしての高性能熱電変換材料を開発するための方法について検討された。結論的には、本プロセスによって結晶構造を熱電変換の性能にとって有利な方向に制御できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The solidification of Bi-Te melt with non-uniform supercooling was studied experimentally with the aim to develop high performance thermoelectric materials. The solidified texture consisted of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> compound crystals having platy facet shape and eutectic matrix. Also, the temperature raise due to the release of latent heat was small in comparison with the case of dendrite growth of solid solution. From these results, the growth mechanism of facet-shape compound crystals was discussed in relation to transport phenomena between solid-liquid interface and liquid around crystals. As for microstructures, the crystal number density, the growth direction and the crystal structure were analyzed. It was clarified that the directivity and the fineness of the fiber structure improved with increasing temperature gradient.

研究分野：熱工学

キーワード：機能材料 熱工学 凝固 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

未利用廃熱から電気を直接生産する熱電変換技術が発達しつつあるが、市場規模を拡大させるには高性能な熱電材料を安価に生産する必要がある。

熱電材料の熱電変換効率は、三つの基本物性(ゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率)からなる性能指数によって決定される。性能指数の大きな材料を開発するには、バルク組成と形状の固定だけではなく、微視的レベルの組織制御が必要となる。組織と熱電性能の関係については、組織の微細化は比表面積の拡大により結晶表面を活性化させ、他方、結晶パターンの高配向化はゼーベック係数そのものを飛躍的に向上させることで優れた熱電性能をもたらすことが知られている。しかしながら、従来の製造法では微細化と高配向化を同時に固定する手法はなく、またマイクロ性の固定とバルクの成形が別の手段によるため、生産効率やコスト面で不利となり、これが市場規模拡大のネックとなっている。

本研究が提案する過冷却凝固法は、図1に示されるように初期形成された過冷却[過程(i)]による微細な繊維状形態の骨格組織の立ち上げ[過程(ii-1)、(ii-2)]と外部冷却によるマトリックスの固定[過程(iii)]の素過程からなり、熱的操作のみによって微細化と高配向化の両方のマイクロ性を比較的高速にバルクで獲得できるため、高性能な熱電変換特性と量産性の両方を兼ね備えた新しい材料製造法となる可能性がある。

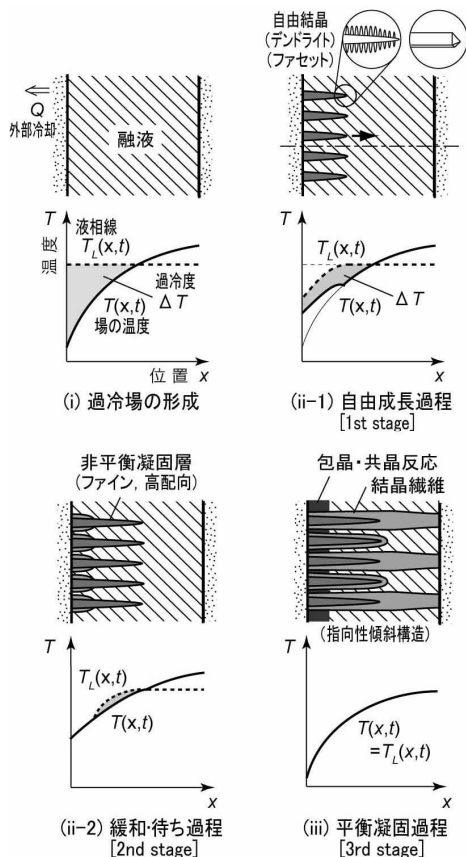


図1 過冷却凝固法のプロセス

2. 研究の目的

過冷却による凝固を利用して、熱電性能の向上につながるマイクロ組織の高配向化と微細化を、熱的操作ワンパスで達成させる新しい材料製造法を開発することを目的とする。

具体的には、まず、熱電半導体を供試して非一様な過冷却を発生させた凝固実験を行う。温度測定とあわせて、化合物結晶と共晶マトリックスからなる凝固組織のモフォロジー、数密度、成長方位、さらには原子レベルの結晶構造等について計測・分析する。次いで、それらマイクロ性と熱的なマクロパラメータ(過冷度や温度勾配等)との係わりについて明らかにし、材料開発に有用な過冷却凝固の微視的メカニズムを追究する。最終的には、それらのマイクロ挙動を考慮した速度論的追究により、熱電変換の優先方位への配向性が高く肌理細かいマイクロ組織を有した高性能な熱電変換材料の創製に資する。

3. 研究の方法

実験装置の概略を図2に示す。試料の加熱には赤外線管状炉を用い、Ar ガスを充填した石英管内に試料成形モールドとなる主要部を設置し、モールド内の試料を融解・凝固させた。主要部の構成は、蓄熱ブロックと冷却ブロックの間に円筒形の金型を設定し、金型の上下方向に任意の温度勾配を発生できる構造とした。金型内で成形される試料形状は、直径5mm x 5mmの円柱形とした。

試料には Bi-60wt%Te を使用した。この合金系は、化合物  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を初晶出し、マッシュ域において結晶群から排出された溶質 Te を抱き込みながら凝固するタイプの共晶型状態図で規定され、共晶点の温度約 409、濃度約 84wt%となる。

実験は、まず蓄熱ブロック内で融解させた試料を金型内に射出し、次いで冷却ブロックに冷却水を流し、過冷却と外部冷却からなる凝固を進行させた。実験条件として融液の過冷度  $\Delta T$  と温度勾配  $G$  を、初期温度  $T_0$ 、炉の位置  $h$ 、冷却条件等の操作によって変化させ、凝固中の温度を測定した。凝固後の試料は、顕微鏡による組織観察と EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) による結晶構造解析を行った。

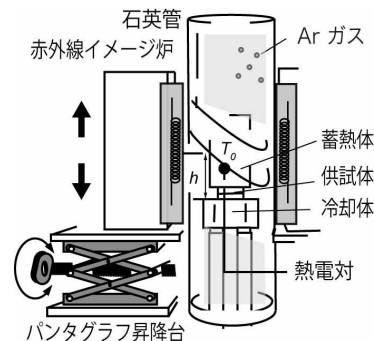


図2 実験装置概略

#### 4. 研究成果

##### (1) 凝固組織と結晶モフォロジー

得られた凝固組織の様相を、冷却面における過冷度約 73 K、温度勾配 29 K/mm の場合を例として図 3 に示す。これより、縦断面(A、B、C)の組織は、概ね反熱流方向に成長方位を整えた無数の繊維状  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  結晶から構成されており、結晶間には共晶組成が現れている。また、結晶繊維の間隔と太さは冷却面から離れるに従って大きくなっていることが判る。一方、横断面(D、E)の組織は、ある一定の線長を持ちランダムな方位に分散された短繊維として観察される。以上のことを総合すると、結晶モフォロジーは図 4 に示すような板状のファセット形態であると推測される。

結晶化において、物質がとり得る結晶モフォロジーの判定基準としては、相変化する状態間の構造ギャップの差異を表す無次元相変化エントロピーが簡便に用いられている。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に関しては、凝固潜熱  $L_H$  の文献値 151 kJ/kg を用いて概算すると、 $\Delta T_r = 16.8$  となることから複雑な分子構造を持つファセット形態と判定され、図 3、図 4 の観察結果を裏付ける。

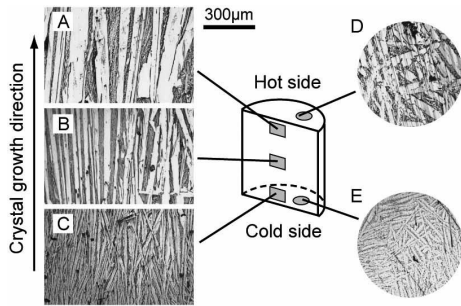


図 3 凝固組織

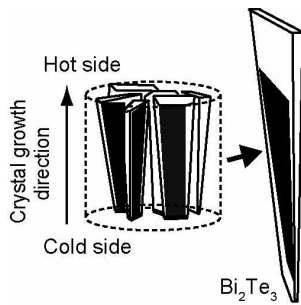


図 4 結晶モフォロジー

##### (2) 結晶の自由成長機構

図 3 の組織に対応する温度変化を図 5 に示す。これより、過冷場への潜熱の放出による温度上昇(再熱)は、化合物の成長では、固溶体の成長と比べて顕著に現れていないことが判る。例えば、Sn-10wt%Pb を供試した場合の、同様の過冷却状態からの凝固実験では、Sn リッチ固溶体の自由成長に伴い 20 K 程度の再熱温度上昇が観測された。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の潜熱が Sn (約 61 kJ/kg) と比べ極めて大きいにも係らず再熱が小さく現れたのは、過冷

却を原資とする自由成長速度の鈍化と、外部冷却による影響が自由成長に伴う発熱に追従して現れたことが原因と考えられる。

結晶の自由成長機構を、結晶まわりの温度濃度共存場と関連づけて図 6 に模式図で示す。固相と液相が比較的近い状態にある固溶体等の(a)デンドライト成長では、界面近傍の溶融原子が即座に界面に組み込まれる付着成長となるため、融液相の拡散が律速過程(拡散律速)となる。他方、結晶が化合物を形成する(b)ファセット成長では、固液間の構造・集合状態が大きく異なるため、融液相の拡散に加えて、界面上に到達した原子が最安定結合位置へと沿面移動し、これが律速過程(界面律速)となっていると考えられる。様式(b)の結晶まわりの過冷度の内訳は、曲率過冷  $\Delta T_r$  が無視でき、熱的過冷  $\Delta T_T$  (潜熱の受け入れ)、組成的過冷  $\Delta T_C$  (溶質の受け入れ)、動的過冷  $\Delta T_K$  (局所平衡からのずれを表す界面 Kinetic 項)からなる。すなわち、 $\Delta T_K$  の存在が、凝固の推進力となる熱的過冷  $\Delta T_T$  の配分を小さくし、このことが界面成長を遅らせる要因となっているものと考えられる。

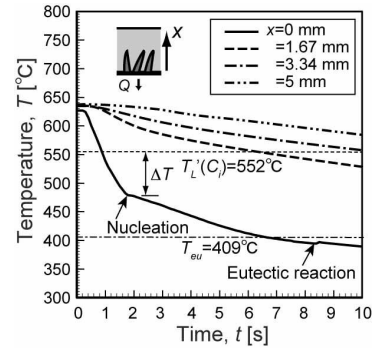
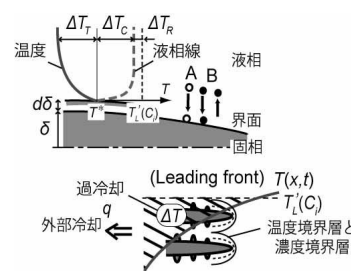
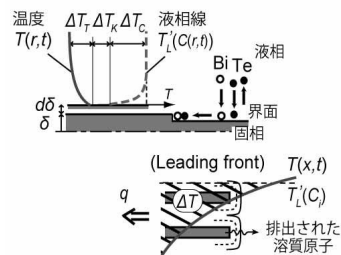


図 5 温度変化



(a) デンドライト成長



(b) ファセット成長

図 6 温度変化

### (3) ミクロ性の固定

#### 結晶数密度

凝固組織を分析して得られた繊維状結晶の数密度変化を図7に示す。結晶の数密度は、過冷域では大きく、過冷以外の領域では小さくなり、どちらの領域においても壁面から離れるに従って次第に小さくなった。結論的には、過冷度 $\Delta T$ が大きいほど、また温度勾配 $G$ が大きいほど微細な組織が形成されることが明らかとなった。

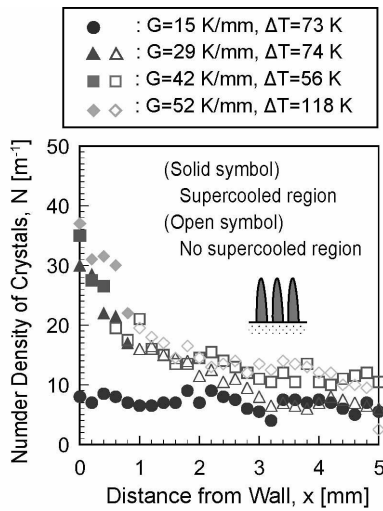


図7 結晶の数密度変化

#### 成長指向性

結晶の成長方位の頻度分布を図8に示す。ここでは結晶軸と冷却面垂直軸とのなす角としている。温度勾配の比較的小さな(a)  $G=15 \text{ K/mm}$  の場合には、は約  $85^\circ$  以内の範囲に不規則に散らばっている。他方、比較的温度勾配の大きな(b)  $G=29 \text{ K/mm}$  の場合には、過冷域、非過冷域に係らず  $=0^\circ$  を中心とした正規分布的な形となっており、分布範囲は  $40^\circ$  以内にまで縮小している。

以上、凝固組織の微細化と方向特性は、過冷度ならびに温度の分布と密接に関連していることが示された。結論的には、過冷度が大きいほど微細な組織が形成されており、指向性はある一定の温度勾配(約  $30 \text{ K/mm}$ )以上で発現されることが明らかとなった。

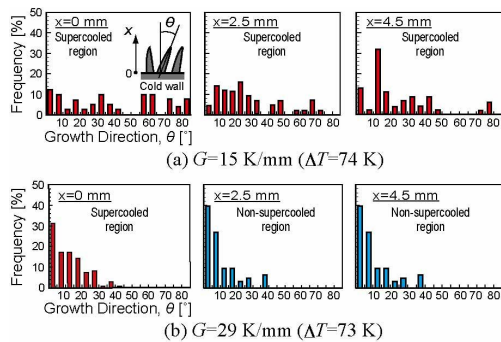


図8 結晶成長方位の頻度分布

### (4) 結晶構造解析

凝固組織(図3)に対するEBSD法による結晶構造解析結果を図9に示す。これより、凝固相のパターン形成に関して、組織レベルでの成長指向性のみならず、原子レベルにおいても配列方位の低次元化がある程度達成されていることが判る。具体的には、図10に示すように六方晶系(三方晶  $R3m$  の単位胞を持つ)となる  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  結晶のいわゆるC軸(ミラー・ブラベー指数  $[0001]$ )が冷却面とほぼ平行となるように結晶構造が配向している。C軸に垂直な面において熱電変換の性能指数が向上することが知られているため、高性能な熱電変換材料開発への進展が期待できる。

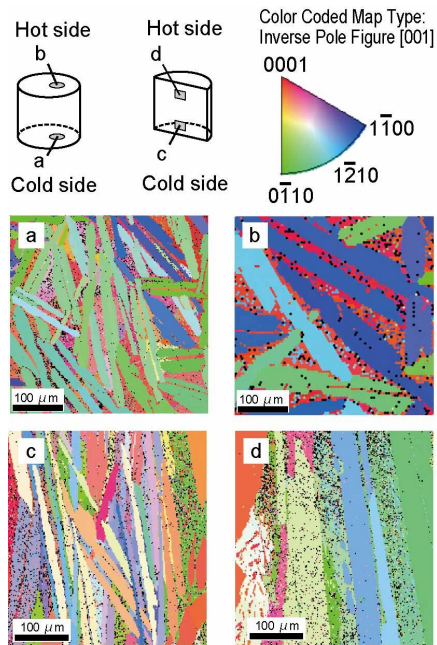


図9 EBSDによる結晶構造解析

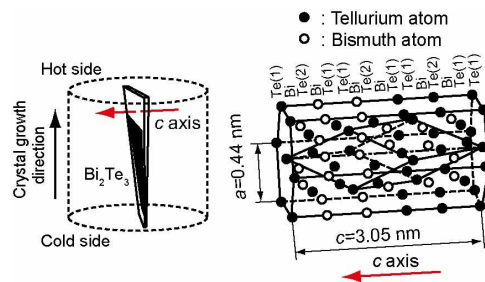


図10 結晶構造の原子配向性

### <引用文献>

- 梶川武信監修, 熱電変換技術ハンドブック, NTS, (2008)
- Kurz, W. et al., Fundamentals of solidification, Trans Tech Pub. Ltd, (1984).
- G.F. Bolling, J.Chem.Phys. 33 (1960), pp.305-306.
- 新藤・他2名, 東芝レビュー, 63-2 (2008), pp.7-10.

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計1件)

義岡秀晃、過冷却凝固法による指向性傾斜合金の開発、ケミカルエンジニアリング、査読有、60巻、2015、135-141

### 〔学会発表〕(計3件)

義岡秀晃、林孝明、中村祐太郎、加藤亨、多田幸生、過冷却を伴うBi-Te融液のミクロ凝固に関する研究、第51回日本伝熱シンポジウム講演論文集、2014年5月23日、F331

義岡秀晃、平野圭祐、中村祐太郎、多田幸生、過冷却と外部冷却の併用による合金の組織制御、第50回日本伝熱シンポジウム講演論文集、II+III、2013年5月31日、620-621

義岡秀晃、平野圭祐、多田幸生、過冷却と外部冷却の併用による合金の微細組織制御、日本伝熱学会北陸信越支部秋季セミナー、2012年11月3日、新潟

### 〔図書〕(計0件)

### 〔産業財産権〕

#### 出願状況(計1件)

名称：指向性傾斜合金の製造方法

発明者：義岡秀晃、平野圭祐、中村祐太郎、多田幸生

権利者：義岡秀晃

種類：特許

番号：特願2013-242387号

出願年月日：2013年11月22日

国内外の別：国内

### 〔その他〕

ホームページ等

<http://shingi.jst.jp/abst/2014/kosen/program.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

義岡 秀晃 (YOSHIOKA, Hideaki)

石川工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：80259845

### (2)研究分担者

加藤 亨 (KATO, Toru)

石川工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：50612016

### (3)連携研究者

多田 幸生 (TADA, Yukio)

金沢大学・機械工学系・准教授

研究者番号：20179708