

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 21 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360290

研究課題名（和文） 層状構造化合物の配向制御－原理の確立とそれに基づく高機能熱電変換材料の創生－

研究課題名（英文） Orientation control of compounds with layered structure -Development of principle and production of high performance thermoelectric materials-

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（和文）：Bi 系ならびに Ca 系の層状コバルト酸化物を対象に、電気抵抗の低減による熱電変換特性の向上に有用な(001)の優先配向を実現する方法を実験的に検討した。層状コバルト酸化物における(001)面は隣接原子が同種であることから、この面をすべり面とするすべり系の活動による変形集合組織として(001)配向が層状コバルト酸化物一般に付与できると考え高温単軸圧縮加工により検討した。比較的温度が高く、ひずみ速度が低い条件で圧縮面に平行に(001)を頻度高く配向させることができることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In order to develop a high performance thermoelectric materials, the method to develop a (001) texture in Bi and Ca based layered cobaltites is experimentally examined. For this purpose, high temperature compression deformation was examined. The neighboring atoms on (001) are the same atoms in layered cobaltites, hence it is expected that (001) might be a slip plane, resulting in the formation of (001) (compression plane) texture by the uniaxial compression deformation. It is confirmed that the texture develops when the compression deformation is conducted at high temperatures with low strain rates.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2011 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2012 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	12,600,000	3,780,000	16,380,000

研究分野：材料組織制御

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：熱電変換材料、高温塑性加工、配向制御、(001)配向、低比抵抗

1. 研究開始当初の背景

熱電変換材料は機械構造が不要で耐久性に富み、環境への負荷も小さく、加えて廃熱からのエネルギー回収の方法としても活用できることから発電システムとして注目され、金属系の熱電変換材料が実用化されるに至った。しかし、金属系材料では酸化の問題

があるために利用温度域は限定され、新たな熱電変換材料の開発が待たれていた。

我が国の研究者が Na を含む層状コバルト酸化物を発見し、高温で安定して使用できる熱電変換材料が開発できる契機が生まれた。その後 Na の層状コバルト酸化物よりも安定な Ca との化合物が見出された。しかし、単

結晶が示す優れた特性を実用に結びつけるためには、多結晶体の配向を如何に制御するかが課題となっていた。

2. 研究の目的

図1はCa349と略記される層状コバルト酸化物Ca₃Co₄O₉の結晶構造を示したものである。

導電層と絶縁層が[001]方向に交互に積層した構造となっている。また図の中央部分のCaOならびにCoO層では<110>方向に同種原子が隣接していることが分かる。このことは(001)[110]

すべり系のパイエルス応力は小さく、高温で活動する可能性があることを示唆している。

結晶すべり変形が生ずると、結晶回転によって特定の方位に結晶が優先的に配向する変形集合組織が形成される。発達する変形集合組織は活動すべり系と変形のモードに依存して変化する。単軸圧縮変形の場合には、圧縮面に平行にすべり面が配向した集合組織が形成されることになる。すなわち本酸化物においては導電率の高い(001)が表面に平行に配向することになり、熱電変換特性の向上が実現できる。本研究はこの様な推論に基づいてなされたもので、高温で変形することにより、結晶すべり、拡散クリープ、結晶粒界すべりなどの高温変形機構を利用して多結晶体を破壊することなく大変形し、先鋭な(001)集合組織を付与することを目的としている。

3. 研究の方法

(1)試料作製

Bi_{1.5}Pb_{0.5}Sr_{2.5}Y_{0.5}Co₂O_{9.8}(以後BiSr2.5と略記)、ならびにCa_{2.7}Ag_{0.3}Co₄O₉(以後AgCa349と略記)粉末を固相反応法で作製した。またクエン酸法で作製されたCa₃Co₄O₉(以後Ca349と略記)粉末を購入した。これらの粉末を容器に入れΦ14mm×14mmの円柱形状に200MPaで5分間圧粉して成形した。BiSr2.5冷間圧粉体は1113Kで、Ca349ならびにAgCa349冷間圧粉体は1173Kでいずれも24時間大気中で加熱保持して焼結した。

(2)高温変形

BiSr2.5は1113Kおよび1163Kで、Ca349およびAgCa349は1173K、1193Kおよび1203Kで種々ひずみ速度を変えて焼結体を単

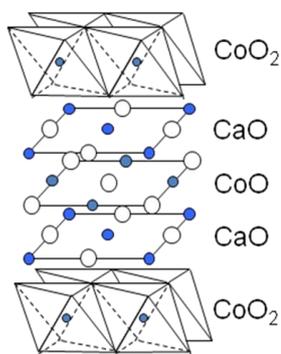


図1 Ca349の結晶構造

軸圧縮変形した。所定のひずみまで変形した後空冷した。

(3)材料評価

高温変形した試料の板厚中心部を機械研磨により取り出し、Schulzの反射法による集合組織測定に供した。測定にはCuKα線を用いた。また4端子法により、1073Kまでの温度範囲で電気抵抗を測定した。

4. 研究成果

(1)真応力-真ひずみ曲線

図2は1193Kで調べたCa349の真応力-真ひずみ曲線である。2種類のひずみ速度での結果が示されている。ひずみ量は絶対値で示されている。いずれの場合も、変形の進行と共に真応力は単調に増加している。曲線の傾きは真ひずみが1付近から大きくなっている。アルキメデス法により密度を測定した結果、真ひずみが1を超える付近から密度は100%に近い値となることがわかった。このことは、真ひずみが1を超える領域での応力の増大が塑性変形に関係しているものであることを意味している。真ひずみが1以下の領域は、焼結体の緻密化と塑性変形が同時に進行するために曲線の勾配が大ひずみ域よりも小さくなったと考えられる。また、ひずみ速度が高い場合の変形応力は高く、塑性変形が生じていることがこの点からも示唆される。

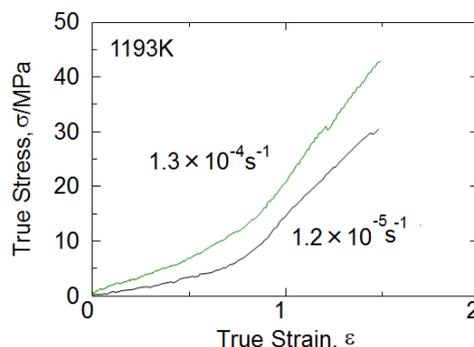


図2 温度1193Kで調べたCa349の真応力-真ひずみ曲線

(2)集合組織

図3はAgCa349を1193Kでひずみ速度を $1.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ として真ひずみ1.8まで変形した試料について集合組織を調べた結果である。圧縮面を投影面とする(001)極点図で、測定領域の平均極密度を1として極密度の分布を等高線で描いてある。

極密度は同心円状に分布しており、この極密度分布が変形に由来していることを示唆している。極密度の最大値は(001)極点図の中心部分に存在している。このことは結晶構造から予測した圧縮面に平行に(001)が配向

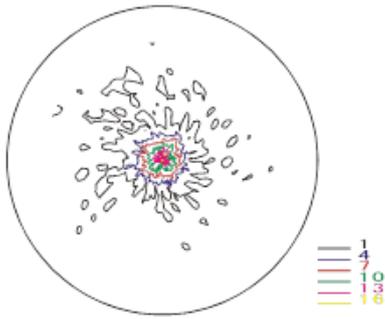


図3 高温で単軸圧縮変形した AgCa349 における結晶方位分布を示す(001)極点図。圧縮面を投影面とし、平均極密度を 1 として等高線で表現されている。

する繊維集合組織が形成されたことを意味している。極密度の最大値は平均極密度の 16 倍を上回っており、先鋭な集合組織の付与が実現した。

同様に高温での単軸圧縮変形が BiSr2.5 の結晶方位分布におよぼす効果を調べた結果を図 4 に示す。図 3 と同様に、圧縮面を投影面とする(001)極点図で結晶方位分布が示されている。図 3 と同じく同心円状に極密度が分布している。また極密度の最大値は(001)極点図の中心部にある。

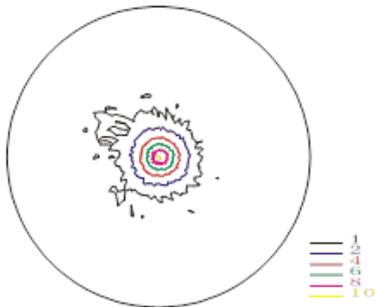


図 4 BiSr2.5 を 1163K でひずみ速度を $1.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とし、真ひずみ 1.8 まで圧縮変形した試料の(001)極点図。

BiSr2.5、Ca349、AgCa349 はいずれも層状コバルト酸化物であるが、BiSr2.5 は絶縁体層が 4 層あるのに対し、Ca349 ならびに AgCa3349 の絶縁体層は 3 層である。しかしいずれの酸化物においても高温で単軸圧縮加工を施すことにより、(001)繊維集合組織を付与することが可能であることが判明した。繊維集合組織の発達度は温度、ひずみ速度ならびにひずみ量に依存して大きく変化した。結晶すべり変形のみにより集合組織が形成される場合には、主としてひずみ量の関数として集合組織の先鋭度が与えられるはずである。それゆえ、この事実は多結晶体における変形の連続性を維持するために結晶すべ

り変形と共に活動する、拡散クリープ、結晶粒界すべり、さらには動的再結晶など高温変形特有の現象の相対的な活動度が結晶すべり変形により形成される変形集合組織の先鋭度に影響していることを示していると考えられる。

(3) 集合組織が比抵抗に及ぼす影響

図 5 は先鋭な集合組織が発達した Ca349 および AgCa349 の比抵抗を温度を変えて調べた結果を示したものである。BiSr2.5 についても同様の比抵抗測定を行ったが、比抵抗が $10 \text{ m}\Omega\text{cm}$ を下回ることはなかった。

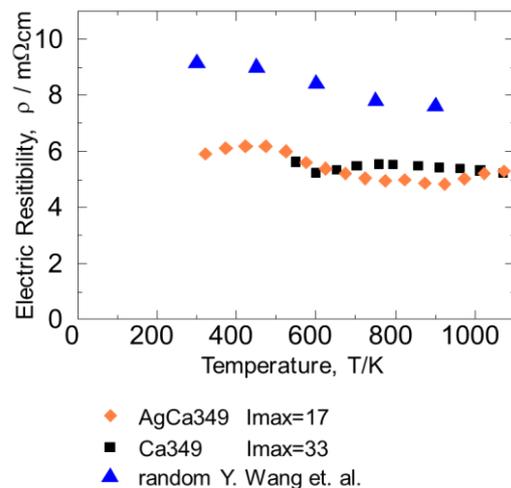


図 5 集合組織が比抵抗に及ぼす影響

ここでは AgCa349 の結果を、比較のための Ca349 の結果と共に示してある。他者が報告した無配向材の結果をもあわせて示した。高温加工による(001)繊維集合組織の付与によって、比抵抗が無配向材の 2/3 程度まで低下している。

(4) 組織ならびに集合組織の形成機構

前述のように、層状コバルト酸化物の高温変形下での集合組織形成には、結晶すべり変形のみならず、拡散クリープ、結晶粒界すべり、動的再結晶などが関与していると考えられる。これは、多結晶体の変形を結晶すべり変形のみで生じさせる場合には 5 つの独立すべり系が必要であるのに対し、すべり変形が可能であると考えられるすべり面は本化合物では(001)面のみであり、独立なすべり系は 2 つしか存在しないためである。しかも、圧縮変形によって(001)を圧縮面近傍まで回転させるには、(001)面をすべり面とするすべり系を他の変形機構に優先して活動させる必要がある。

多様な変形機構を集合組織制御に活用するには個々の機構の状態方程式、組織の形成過程の詳細を把握する必要がある。このため、EBSD(Electron Backscatter Diffraction)法によ

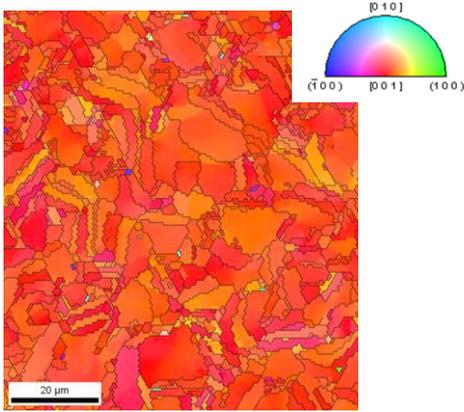


図6 Ca349 を温度 1193K、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ の条件で真ひずみ 1.0 まで圧縮変形した後に EBSD にて組織観察した結果。色は圧縮面の結晶方位を表している。

る組織観察ならびに本研究費で購入した真ひずみ速度一定変形が可能な圧縮試験機を用いて変形の状態方程式の決定を試みた。

図6はCa349を温度1193K、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ の条件で真ひずみ1.0まで圧縮変形した試料について、EBSD法により板厚中心部の圧縮面に平行な面を観察した結果である。圧縮面の結晶方位がカラーにより示されている。試料のほぼ全域が(001)近傍の色となっている。この結果は、圧縮面を(001)とする集合組織が形成されているとして図3、4に示したAgCa349ならびにBiSr2.5の結果と一致している。

図6から結晶粒組織は比較的等軸ではあるが、一部に直線的で互いに平行に配列した結晶粒界が存在することがわかる。これらの結晶粒界を介して隣接する結晶粒間には、[001]を回転軸とする鏡像の関係が認められた。このことは、変形中に結晶粒界が移動し、移動中に新しい結晶粒が生成していることを示唆している。結論するにはさらなる検討が必要であるが、これは本化合物が動的再結晶を生ずることを意味している。

この化合物の結晶構造の対称性が高い場合には、等価な[001]軸周りの回転により多様な結晶方位粒が生成されるために、粒界移動中の新粒の生成は集合組織を弱化するようになる。しかし、Ca349の[001]には等価な方向が存在せず、また、変形による結晶回転で発達する方位の法線方向が[001]であるために、(001)繊維集合組織は弱化学せず、それゆえ高温での圧縮変形によって(001)繊維集合組織が発達したと考えられる。

動的再結晶は隣接結晶粒間での変形の連続性の維持が困難な場合に、結晶粒界から新しい結晶粒を生成することによって、破壊を抑制する効果もあり、これも本化合物への大ひずみ変形による集合組織の付与に寄与し

ていると考えられる。

図7は真ひずみ速度一定の条件で圧縮試験を行い、定常応力を定めて応力とひずみ速度の関係調べた結果の一例である。両対数プロットした結果は、応力の増大と共に、いわゆる応力指数が単調に増大する結果となっている。図中の4点の条件では集合組織測定も行っているが同一ひずみまで変形したにもかかわらず、集合組織は低応力側で発達していた。今後さらに変形機構の解明を進めることにより、先鋭な集合組織の付与技術が確立できると考えられる。

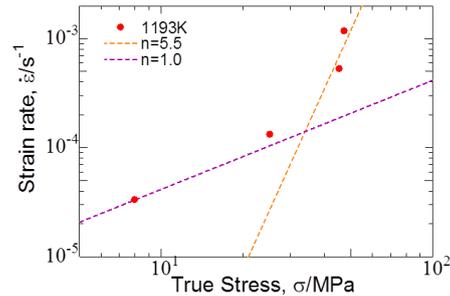


図7 1193KにおけるCa349の定常変形応力とひずみ速度の関係

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)

[学会発表] (計2件)

- ① Hiroshi Fukutomi: "Texture-basic knowledge and its application to develop new materials-", International Symposium on Advances in Materials Engineering", Ostrava, Czech, July 11-14th, 2011.
- ② Naoya Eguro and Hiroshi Fukutomi, "Effect of high temperature deformation on the evolution of microstructure and texture of Bi-Te intermetallic compounds", The 3rd International Symposium on Advanced Functional Materials between Yokohama National University and Changwon National University, Changwon, Korea, March 19-21st, 2011.

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：90142265