

令和元年6月24日現在

機関番号：53301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06137

研究課題名(和文) 過冷却による熱電変換材料の組織制御と高性能化：結晶化プロセスの速度論構築

研究課題名(英文) Structure control of thermoelectric conversion materials by solidification with supercooling: Kinetics of crystallization process

研究代表者

義岡 秀晃 (Yoshioka, Hideaki)

石川工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号：80259845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：高性能な熱電変換材料の新規高速製造法の開発に資することを目的として、過冷却を原資とする化合物結晶の成長プロセスを追究した。まず、透光性有機溶液を用いた凝固実験によって、ファセット状の多結晶層からなる結晶化プロセスが、結晶周りの温度濃度共存場の発達を含めて速度論的に明らかとされた。次いで、速度論に基づいて組織制御されたBi-Te合金の熱電パワーファクターが、大きな過冷却温度勾配の下で向上することを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

過冷却を伴う結晶化プロセスに対する本研究成果による知見は、時系列で生じる凝固の素過程を連結し、ミクロな固相形成とマクロな輸送現象を連成するための基礎となる。また、本研究が提案する過冷却凝固法においては、多結晶層の指向性微細組織制御が可能であり、発電用電子デバイスなどの機能環境材料の開発において、量産性と高性能を兼ね備えた新しい材料製造法を提案するものである。

研究成果の概要(英文)：Crystallization process of compound formed by solidification with supercooling was studied with the aim to develop a high-speed producing method of high-performance thermoelectric materials. First, by the experiment using translucent organic solution, kinetics of crystal growth in the mushy zone consisting of facet polycrystalline layer was developed in relation to temperature and concentration fields around the growing crystals. Next, it was clarified that the thermoelectric power factor of bismuth tellurium alloy with controlled structure based on the kinetics is improved under the condition of high temperature gradient of supercooling.

研究分野：熱工学

キーワード：凝固 結晶成長 材料製造 熱電変換 過冷却

## 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発電は、低炭素化やエネルギーハーベストなどの社会ニーズに見合った技術として注目されている。日本ではその関連技術の高さから世界的に優位な立場であるものの、より効率的な材料開発と市場形成を推し進める必要がある。凝固による材料製造は、非平衡凝固と平衡凝固に大別され、その方法論に関する研究も以前から国内外で活発になされている。

**非平衡凝固**：過冷却状態からマッシュに相変化させた凝固法、微細組織やアモルファスなどの新素材製造に利用。(問題点) 大過冷却を得るには形成材料の小径化を余儀なくされる。

**平衡凝固**：外部冷却により固液界面を進行させる凝固法であり、一方向凝固法や単結晶育成で利用される。(問題点) 熱電材料の性能指数  $ZT$  を大きくするには結晶構造の配向制御が必要となるが超緩速の凝固操作を用いるため生産効率やコスト面で不利となる。

代表者らはこれまでに、以上の相反する特徴を持つ過冷却と外部冷却との併用により、量産性に優れ、繊維状の微細組織を持つ任意組成の指向性傾斜合金を比較的高速にバルク状態で獲得する新規製造法を開発している(特願 2013-242387)。製造の原理(図1)は、まず過冷却によって微細な繊維形態の骨格組織を優先的に立ち上げ[過程(i),(ii)]、続く外部冷却によってマトリックスを固定[過程(iii)]させることで、熱的操作ワンパスで微細化と高配向化を有する高速製造法が実現する。本製造法の応用例として、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系熱電材料を供試した場合、非一様性の強い過冷却条件下において、指向性のある微細組織とナノ結晶構造の配向性の両方を具備したナノマイクロ構造が形成され、六方晶系のC軸が冷却面と平行となるように結晶構造が配向することが明らかとされている(義岡他4名, 伝熱シンポ講論集, F331, 2014)。

この技術を実用レベルに発展させ、材料設計に基づいた組織制御を行うには、過冷却状態からの複雑な凝固プロセスに伴う化合物の成長機構の解明と、ミクロな固相形成とマクロな輸送現象を連成し、時系列に生じる凝固素過程を連結した速度論モデルの確立が優先すべき緊急の課題となる。

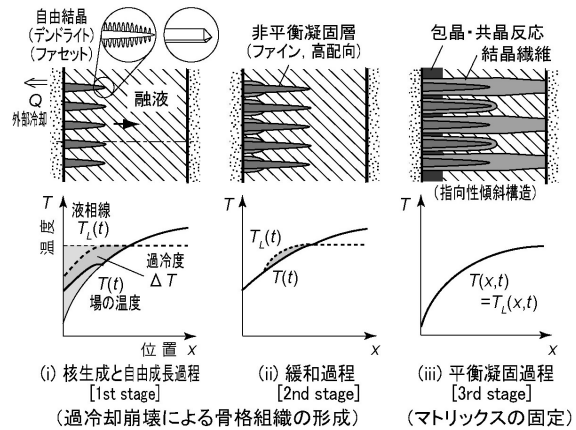


図1 製造原理

## 2. 研究の目的

### (1) 化合物凝固の動的観察

化合物凝固を動的観察するための実験装置を組み、過冷却の大きさや分布、冷却速度、組成比等を変化させた実験を行い、結晶の成長速度、モフォロジー、方向特性、数密度分布を計測・分析し、非一様な過冷場が崩壊し安定系へと至るまでの凝固の素過程を、マクロ輸送現象とミクロ組織形成の両面から明らかにする。

### (2) ナノマイクロ構造の形成機構の解明

実用合金を供試した凝固実験による結晶構造解析と、モデル実験による動的凝固挙動との対比によって、凝固層に固定されるナノマイクロ構造の形成機構を熱的操作条件と関連づけて明らかにする。

### (3) 速度論モデルの構築と組織制御

システム全体から局所に至るまでの現象を組み入れたマクロ・ミクロ連成のもとで化合物凝固の速度論モデルを構築する。次いで、モデルに基づく材料設計によって指向性傾斜合金の組織制御を行い、結晶構造の配向性の偏倚によって熱電変換性能の向上を目指す。

## 3. 研究の方法

凝固プロセスを動的に観察するための装置を製作し、実用熱電合金と相似特性を持つ透明溶液を供試したシミュレーション凝固実験を行った。次いで、過冷場制御による化合物の結晶成長機構を、過冷却の大きさと分布、壁面熱流束等のマクロ状態量と関連づけて追究した。あわせて、実際の熱電合金を供試した材料製造実験を行い、凝固相に組み込まれる組織のミクロ性を調査するとともに、バルク熱電半導体としての性能評価を実施した。

### (1) シミュレーション凝固実験

装置は、凝固セル、加熱冷却系、観察系、温度制御・計測系から構成される(図2)。凝固セルには、(a)矩形セル(二種類：内寸 $5 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ と $2 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ )と(b)円形セル( $\phi 7 \times 1 \text{ mm}$ )を用いた。前者は壁面核生成による非一様過冷場を対象としており、後者は内部核生成による一様過冷場の凝固実験を対象としている。供試試料には、初晶として化合物を生成する濃度であるアセトアミド-20wt%サリチル酸溶液を用いた。実験方法は、まず矩形の凝固セルに投入した試料を加熱・溶融させる。次いで、壁面冷却によってセル内に温度勾配を発生させ、壁面核生成により凝固を開始させた。一方、円形セルの場合には、一様な過冷場を形成させたセル中央に結晶核を投入し、内部核生成により凝固を開始させた。結晶成長の様相をデジタルハイスピ

ードカメラにより観察し、同時に熱電対を用いて温度測定を行った。

(2) 材料製造実験

装置は、蓄熱ブロックと冷却ブロックの間に円筒形の金型を設置し、金型の上下方向に任意の温度勾配を設定できる構造とした(図3)。試料には、初晶として $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 熱電化合物を晶出するBi-Te系合金を使用した。実験条件として過冷度と壁面熱流束を変化させた。凝固後の試料に対しては、組織観察、SEM/EDSによる組成分析ならびにEBSD法(Electron Back Scatter Diffraction)による結晶構造解析を行った。

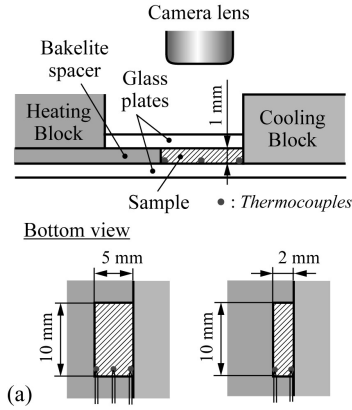


図2 シミュレーション凝固実験の装置

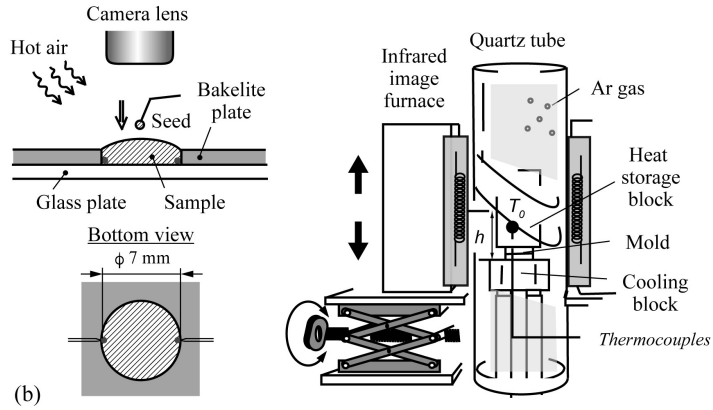


図3 材料製造装置

4. 研究成果

(1) 結晶化プロセスの速度論

図4に、矩形セルの場合を例に、柱状結晶の先端位置の時間変化を示す。結晶先端位置は過冷度の減少に呼応するように変化していることが確認できる。また同図(b)には、結晶成長過程における温度分布の変化を示す。時刻 $t=0$  s(核生成時)において、壁面近傍に分布した初期過冷場(図中の太線)が核生成と結晶成長によって崩壊し、凝固潜熱の発散によって一旦温度が上昇する再熱現象( $0 < t < 1$  s)が見られる。それ以降、継続する壁面冷却によって温度は再び低下している。このときの結晶先端の局所過冷度の経路を図中の破線で示す。さらに、同図(c)は、成長中の結晶先端部の局所過冷度 $\Delta T_{tip}$ を、凝固直前の初期過冷分布 $\Delta T_i$ との対比のもとで示したものである。この結果より、 $\Delta T_i$ と $\Delta T_{tip}$ との差は、ある転換点X( $t=3$  s)を境として負から正に転じていることがわかる。この理由は、熱的過冷却を駆動力とした凝固(潜熱の流れは結晶から液相へ)から、壁面からの外部冷却支配の凝固への転換によるものと考えられる。すなわち、化合物の自由成長速度は比較的小さいため、自由成長が初期過冷場を一掃するより先に壁面冷却による伝熱回復が凝固前線にまで到達し、熱伝導支配の凝固に移行したものと推測される。それ以降も結晶先端前方に過冷度を保ったまま凝固が進行していくと推測され、これは化合物のフェース成長にとって一般的な特徴であると考えられる。

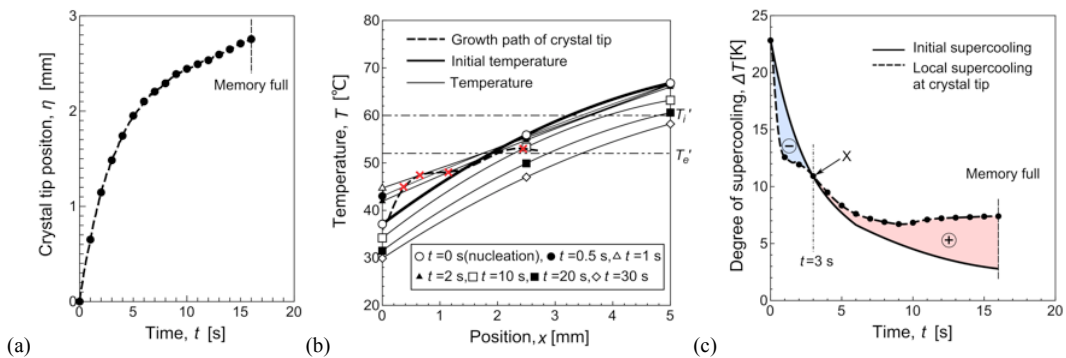


図4 温度場と凝固前線の関係：(a) 結晶先端位置，(b) 温度分布の経時変化と結晶先端の成長経路，(c) 結晶先端における局所過冷度の変化

以上の結果を総合し、図5に過冷却を伴う化合物の結晶化プロセスを模式で示す。ここで、赤の実線は温度場を、青の破線は溶質の排出を受けた結晶間隙の液相線温度(すなわち濃度場)を表す。まず素過程(i)では、壁面で核生成した結晶が初期に形成された熱的過冷却を駆動力として自由成長する。この際、凝固潜熱の発散を受けた場が温度上昇し、同時に界面からの溶質の排出を受けた結晶間隙の液相線温度が低下することで過冷場は結晶の根元から次第に緩和する。結晶間の全過冷度 $\Delta T$ は式(1)で表現される。

$$\Delta T = \Delta T_T + \Delta T_C + \Delta T_K \quad (1)$$

ここで、 $\Delta T_T$ は潜熱受け入れのための熱的過冷、 $\Delta T_C$ は溶質受け入れのための組成的過冷、 $\Delta T_K$ は界面カイネティクスによる過冷である。平らなファセット界面では曲率による過冷は無視できる。素過程(i)のターミナルは、熱的過冷が解消する時点(図5(c)のX点)となる。

次いで素過程(ii)においては、熱と溶質種の拡散速度の差異によって生じた組成的過冷が結晶間に残存し、その残余の組成的過冷が壁面からの外部冷却による凝固によって温度降下を伴って緩和される過程となる。結晶間隙の溶液が完全混合化されると組成的過冷は解消される。最終的には、界面カイネティクス過冷が共晶反応によるマトリックス形成によって消滅する。

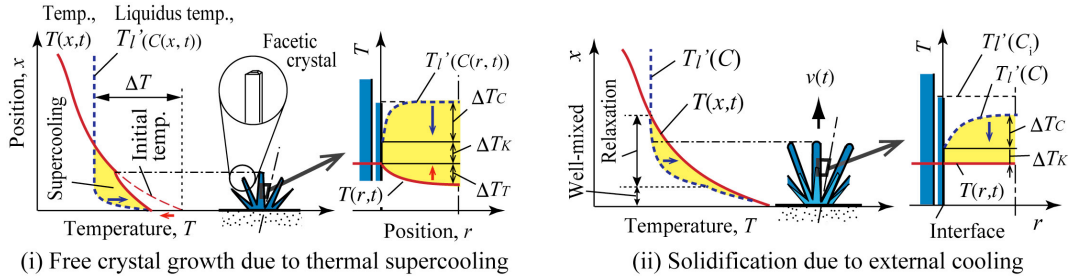


図5 過冷熔融液からの化合物ファセットの結晶化プロセス

## (2) 指向性微細組織制御

得られた凝固試料に対して SEM/EDS を用いた組織観察と組成分析を行った結果、凝固層は複数のファセット状  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  化合物と Bi リッチの共晶組成から構成されていることが判った。壁面熱流束が大きいとき(すなわち過冷却温度勾配が大きいとき)には、試料の縦断面では成長方向を一方に整えた微細な繊維状結晶で構成されており、繊維の間隔は冷却壁面から離れるに従って大きくなった。また、横断面の組織は、指向性を持たずランダムに分散した短繊維として観察された。さらに EBSD 法による結晶構造解析の結果、試料の縦断面では結晶方位を示すミラー・ブラベ指数がランダムに分散しているのに対して、横断面では C 軸面が観測されなかった。このことから過冷却温度勾配が大きくなるに従って結晶構造の低次元化が達成されていることが明らかとされた。

図6(a)に結晶の数密度変化を、壁面熱流束  $q_w$  をパラメータとして示す。ここで数密度  $N$  は、冷却壁面と平行な単位線分当たりの結晶数で定義している。これより、 $N$  は壁面近傍の過冷域では高く、壁面から離れるにしたがって低くなっており、熱流束  $q_w$  が大きくなるほど数密度は高く、組織が微細化していることが判る。図6(b)には、局所過冷度  $\Delta T$  と  $N$  の関係を示す。過冷度  $\Delta T$  が大きくなるにつれて  $N$  も高くなっており、同一の  $\Delta T$  では  $q_w$  に従う  $N$  の増加が顕著に表れていることから、組織の微細性は壁面熱流束に強く支配されていると言える。

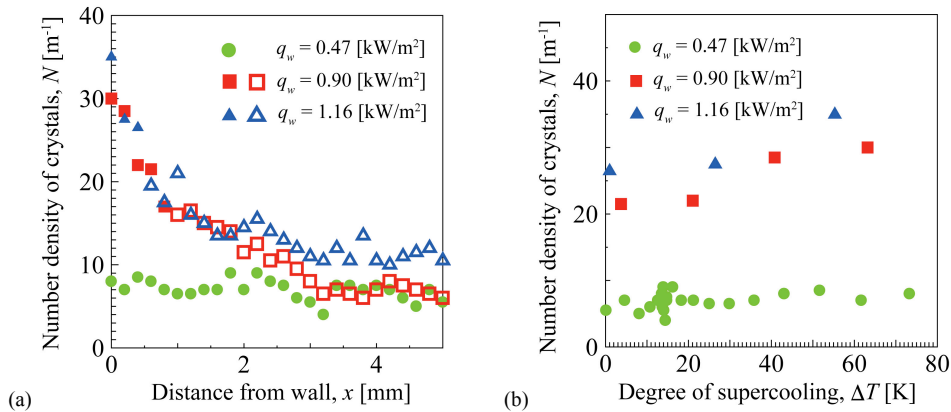


図6 結晶の数密度変化：(a) 結晶数密度の空間変化、(b) 結晶数密度と過冷度の関係

図7(a)、(b)に個々の結晶の方向特性を示す。図7(a)は異なる3つの熱流束下での結晶成長方位の頻度分布を示したものである。ここで、成長方位  $\theta$  は冷却面に対する垂直線と結晶軸とのなす角としている。熱流束が比較的大きいとき、分布は  $\theta = 0^\circ$  にピークを持つ正規分布に近くなっている。そこで、データを正規確率プロットし、方向特性の指標として標準偏差  $\sigma$  を導出した。図7(b)に、統計処理で得られた指向性 ( $1/\sigma^2$ ) と熱流束との関係を示す。これより、熱流束が増加すると結晶の指向性が整えられるが、ある一定の熱流束(約  $1 \text{ MW/m}^2$ )以上では頭打ちとなった。

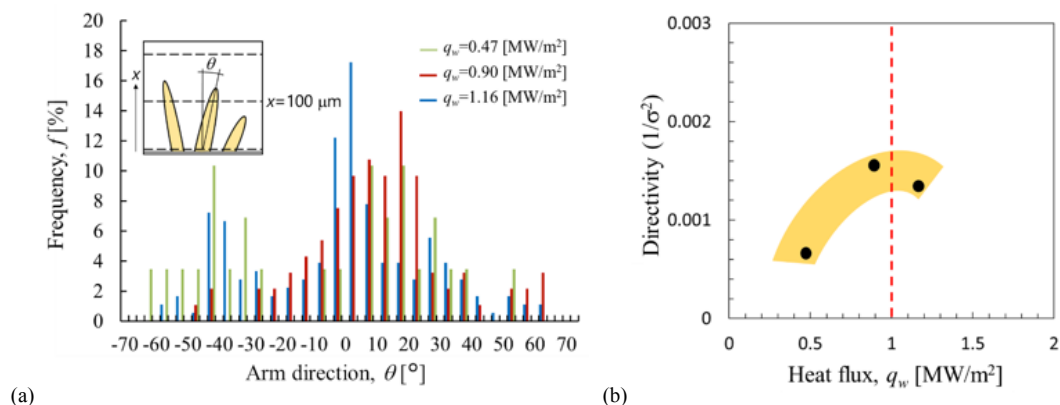


図7 結晶の指向性：(a) 結晶成長方位の頻度分布，(b) 指向性( $1/\sigma^2$ )と熱流束の関係

最後に、本研究で提案する組織制御によって得られた材料に対して熱電変換性能の評価試験を行った。熱電変換の性能指数  $Z$  は次式で表される。

$$Z = (\alpha^2 \cdot \sigma) / \lambda \quad (2)$$

ここで  $\alpha$  はゼーベック係数， $\sigma$  は電気伝導率， $\lambda$  は熱伝導率である。ここで右辺の  $\alpha^2 \cdot \sigma$  は熱電性能に関わる電気的特性を代表し、パワーファクターと呼ばれる。通常の凝固操作によって得られた試料(A)と、組織制御によって指向性を高めた試料(B)に対して、試料長手方向のゼーベック係数と電気伝導率を測定し、パワーファクターの比較を行った。抵抗測定には四端子法を用いた。結論的は、試料(B)の電気伝導率は、試料(A)のそれに比べて約2倍の値を示した。他方、ゼーベック係数については、試料(B)は試料(A)に比べて若干小さくなるものの、パワーファクターとしては、試料(B)は試料(A)の約150%にまで向上する結果を得た。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

- (1) H. Yoshioka, T. Kato, Y. Tada, Micro-solidification of Bi-Te alloy melts with non-uniform supercooling, Proceeding of the Fourth International Forum on Heat Transfer [in USB], 1850, pp.1-6, 2016. (査読有り)
- (2) 義岡秀晃, 過冷却を伴う凝固と材料プロセスへの応用, JSME TED Newsletter, No.79, pp.2-7, 2016. (査読無し)
- (3) 杭田安加里, 義岡秀晃, セルオートマトン法による自由結晶成長の数値シミュレーション, 日本機械学会北陸信越支部学生会第46回学生員卒業研究発表講演会予稿集, PS2-35, pp. 1-2, 2017. (査読無し)
- (4) 井茂琢磨, 義岡秀晃, 過冷却融液中における化合物結晶の形態と成長, 日本機械学会北陸信越支部学生会第46回学生員卒業研究発表講演会予稿集, PS2-36, pp. 1-2, 2017. (査読無し)
- (5) 義岡秀晃, 井茂琢磨, 伴場景太, 加藤亨, 熔融Bi-Te合金の相互拡散係数の測定, 第54回日本伝熱シンポジウム講演論文集 [in USB], F321, pp. 1-5, 2017. (査読無し)
- (6) 坂本歩巳, 丹羽有希, 義岡秀晃, 過冷却凝固法による多結晶Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>層の微細化と配向制御: 熱流束による影響, 日本機械学会北陸信越支部学生会第47回学生員卒業研究発表講演会予稿集, PS3-06, pp. 1-2, 2018. (査読無し)
- (7) 井茂琢磨, 義岡秀晃, 過冷却溶液からの化合物成長のその場観察, 日本機械学会熱工学カンファレンス2018, No13-29, pp. 1-5, 2018. (査読無し)
- (8) 西谷有留生, 木立安希史, 義岡秀晃, 高熱流束下の凝固プロセスによるBi-Te熱電変換合金の組織制御: 冷却壁性状の影響, 日本機械学会北陸信越支部学生会第48回学生員卒業研究発表講演会予稿集, PS3-51, pp. 1-2, 2019. (査読無し)

〔学会発表〕(計3件)

- ① 義岡秀晃, 井茂琢磨, 伴場景太, 小林北斗, 加藤亨, 熔融Bi-Teの相互拡散係数の温度依存性, 日本伝熱学会北陸信越支部2016年秋季セミナー, 2016.
- ② 井茂琢磨, 義岡秀晃, 化合物の自由結晶成長に関する研究, 日本伝熱学会北陸信越支部平成29年度総会・春季セミナー, 2017.
- ③ 木立安希史, 丹羽有希, 井茂琢磨, 義岡秀晃, 高熱流束下の凝固プロセスによるバルク熱電半導体の製造, 日本伝熱学会北陸信越支部2018年秋季セミナー, 2018.

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：加藤 亨

ローマ字氏名：(KATO, toru)

所属研究機関名：石川工業高等専門学校

部局名：機械工学科

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：50612016

### (2) 連携研究者

連携研究者氏名：多田幸生

ローマ字氏名：(TADA, yukio)