

# 層状コバルト酸化物熱電変換材料の高機能化のための塑性加工法の開発

横浜国立大学 工学研究院 機能の創生部門  
特別研究教員 長谷川誠  
(現職：横浜国立大学 工学研究院 機能の創生部門 准教授)  
(平成21年度一般研究開発助成 AF-2009013)

キーワード：(001)繊維集合組織、塑性変形、比抵抗

## 1. 研究の意義と背景

合金元素に過度に依存することなく材料の性能を向上させる手法として、組織制御は環境に調和した新材料開発の中心となる方法の一つである。

結晶配向制御は対称性の低い結晶構造の材料が有する特性の異方性を活用するための組織制御である。しかし、金属材料について開発されてきた配向制御技術は、冷間加工あるいは冷間加工と熱処理の組み合わせから構成されているため、酸化物などの冷間での延性の乏しい材料には適用できず新たな方法の開発が待たれている。

我が国で発見された層状コバルト酸化物熱電変換材料は、酸化物でありながら高い熱起電力と低い比抵抗を示し、かつ金属系の熱電変換材料では不可避の酸化による劣化の問題のない新規高温用熱電変換材料として実用化が期待されている。この材料の示す低い比抵抗は(001)面内での電気伝導に由来するものである。それゆえ、この特性を利用するためには、多結晶で(001)面を優先的に配向させる原理と技術の開発が不可欠である。

申請者はCa<sub>3</sub>49をはじめとする層状コバルト酸化物においては、高温では塑性加工による配向制御が可能であると考え実証してきた<sup>2,3)</sup>。本研究では、さらなる高配向化のために、高温塑性加工条件を決定する基礎となる支配的な高温変形機構を明らかにし、それに立脚して高度な配向を実現することを目的としている。

## 2. 実験方法

対象は[Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>]<sub>0.62</sub>[CoO<sub>2</sub>] (以後Ca<sub>3</sub>49と表記する)ならびにCaの一部をSrで置換し、キャリア濃度を高めた層状コバルト酸化物である。Ca<sub>3</sub>49の粉末を室温でφ14.0mm×13.0mmの円板状に成形した後、1193Kで焼結してバルク体とした上で、大気中で温度を1153Kおよび1193Kの二種、ひずみ速度を $1.3 \times 10^{-5}$ および $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の二種として、最終ひずみを最大1.5までの範囲で種々変えて単軸圧縮試験を行った。図1は、室温で円板状に成形した後、焼結したバルク体をSEMにより観察した時の組織である。十分に焼結している様子であり、焼結前の粉末の形状は、円板状であったことが確認できる。試験後試料の断面を対象としてEBSD測定により、結晶方位分布と結晶粒の形状とを調

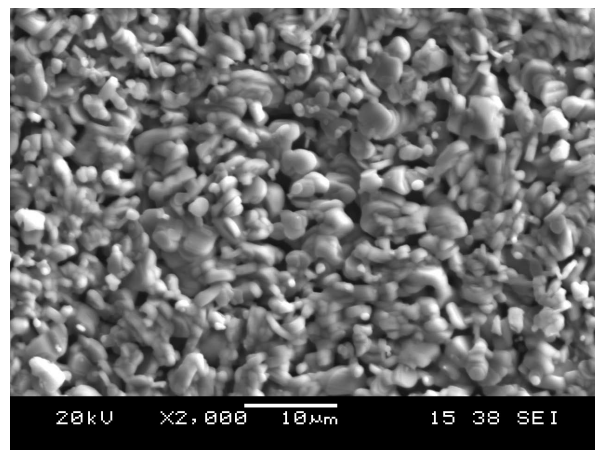


図1 変形前の焼結したバルク体の組織

べた。また、アルキメデス法により比重を測定した。結晶配向はCuK $\alpha$ 線を用いたSchulzの反射法により測定した。回折強度を基に(001)正極点図を描いて結晶方位分布を評価した。比抵抗測定は四端子法により行った。

## 3. 配向制御の考え方

図2はCa<sub>3</sub>49の結晶構造を示したものである。金属材料においては、結晶配向の制御は集合組織制御とよばれ、前述のように冷間加工もしくは冷間加工と再結晶熱処理により結晶方位分布が制御される。前者により形成されるのが、変形集合組織、後者により形成されるのが再結晶集合組織であるが、冷間加工後に集合組織が形成されていない状態では、再結晶させても再結晶集合組織が形成されることはない。すなわち、結晶方位分布の偏りを生む基本的な過程は変形であると考えられる。

立方晶構造の金属材料の場合には、結晶粒を任意の形状に変形させるために必要な5つの独立なすべり系の組が多数存在するため、上記のように冷間加工を結晶配向制御の基本過程として活用できる。しかし、図2に示すCa<sub>3</sub>49の場合には、(001)をすべり面とする転位の活動が期待できるものの、活動できる独立なすべり系は2つしか認められない。それゆえ、このように独立すべり系が少ない酸化物では、冷間加工を実施しても変形の連続性を維持することができず、十分に塑性変形させる前に破壊が生ずる。しかし、高温で、粒界すべりや拡散クリープを補足的に活動させることができれば、

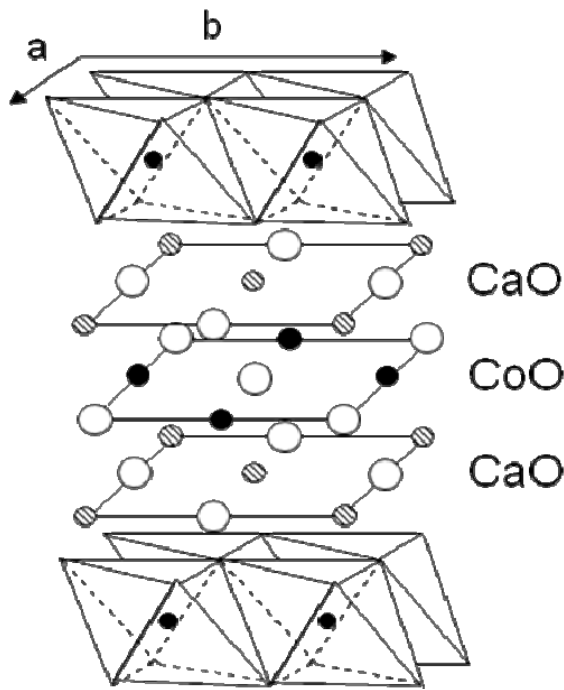


図2 Ca349の結晶構造

塑性変形による結晶回転を活用して結晶配向が制御できると考えられる。

#### 4. 実験結果

##### 4.1 変形挙動

図3は試料の体積が一定であると仮定して定めた真応力-真ひずみ曲線の一例である。同一温度で比較するとひずみ速度の高い側が、同一ひずみ速度で比較すると変形温度が低い側が高い変形応力を示している。また、いずれの変形条件においても、ひずみの増大とともに、変形応力が増大している。すなわち、加工硬化が観察される。Sr添加材の挙動は無添加材とほぼ同様であるが、同じ変形条件で比較すると変形応力が高くなっている。

図4は変形に伴う密度の変化を調べた結果である。変形前の密度は理論密度の70%弱であったが、変形の進行とともに徐々に増大し、真ひずみが1.0を超える付近でほぼ一定になることが分かる。このことから図3に見られる変形に伴う変形応力の増加は、真ひずみ1.0程度までは密化に伴う見かけの応力の増加である可能性があるが、真ひずみ1.0以上での変形応力の増大は、Ca349の変形に必要な応力が増加していることを意味している。このことは、高温で酸化物であるCa349が塑性変形していることを示唆している。これを確認する目的で変形後の試料の縦断面をEBSDで観察した。Ca349粉末がもともと円板状の形状をしているために、室温圧粉後に焼結処理をした段階で縦断面を観察するとアスペクト比は1ではない結晶粒形状が

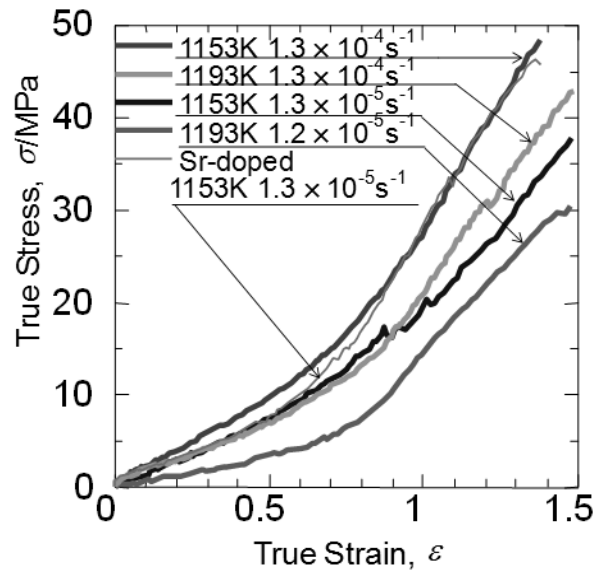


図3 真応力-真ひずみ曲線

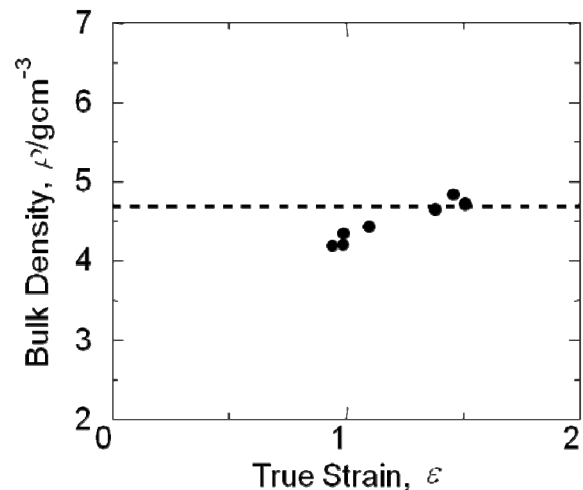


図4 変形に伴う密度の変化

認められるが、高温で変形すると著しくアスペクト比の増大した結晶粒組織が形成されていることが判明した。また、結晶粒は圧縮加工の方向と対応して扁平化していた。このことから高温での圧縮変形によってCa349が塑性変形していると結論した。

##### 4.2 結晶配向

図5は温度とひずみ速度を種々変えて真ひずみ1.5まで圧縮変形して調べた(001)極点図である。圧縮面を投影面とし、平均極密度を1として極密度の分布が等高線で表現されている。いずれの変形条件においても極密度が同心円状に分布しており、繊維集合組織が形成されていることが分かる。中心付近に極密度の最大値が存在していることから、繊維集合組織の主成分は(001)(圧縮面)である。すなわち、Ca349圧縮板の表面に平行に導電面である(001)が頻度高く存在しており、結晶が高く配向した多結晶体が高温加工によって作製できることが確認された。

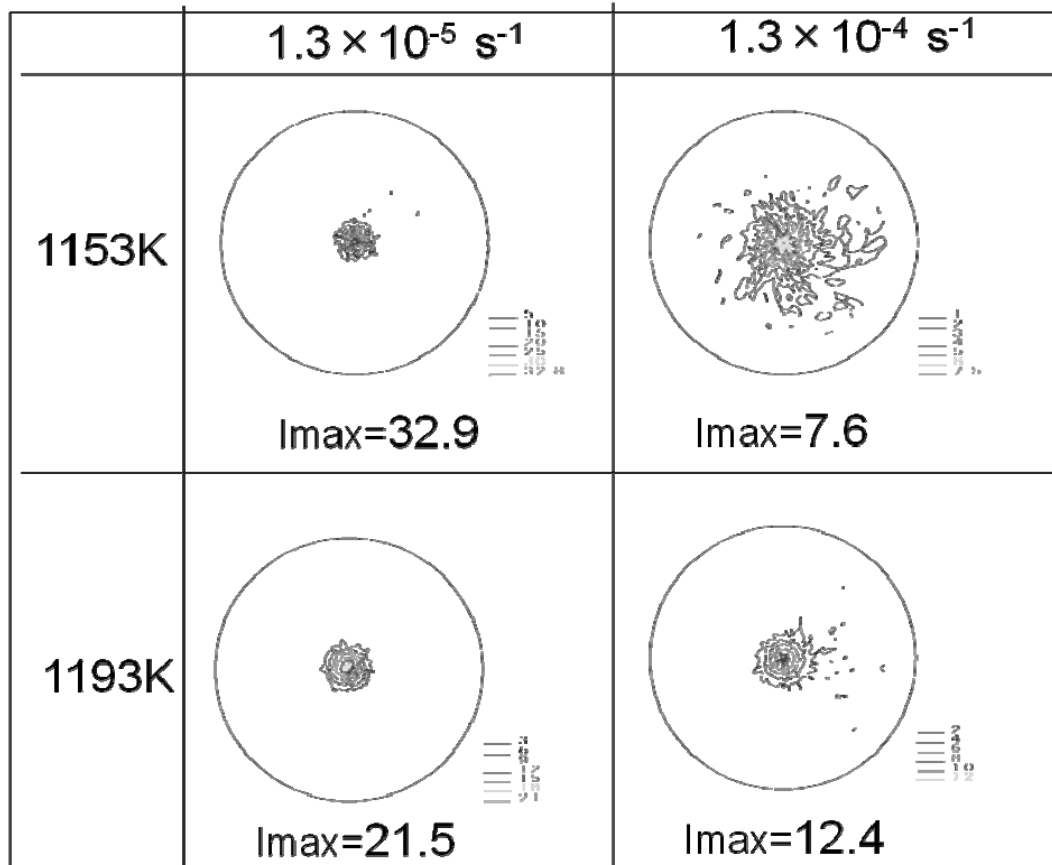


図5 高温圧縮変形した試料の(001)極点図。平均極密度を1としてその倍数で極密度分布が表現されている。(001)繊維集合組織が形成されていること、繊維集合組織の先鋭度が変形条件に依存して変化することが分かる。

この図の場合の中心部での極密度の値は、平均極密度の約8倍から約33倍に達している。最も先鋭に(001)繊維集合組織が発達した変形条件は、変形応力が低くなる条件ではあるが、温度は二種類のうちの低温側である。高温変形の状態方程式によれば、粒界すべりはひずみ速度が小さくなるほど結晶すべり変形に対して相対的に変形全体への寄与が大きくなる。また、結晶粒界すべりの活性化エネルギーは結晶すべり変形よりも小さいと報告されている。それゆえ、高温変形下で低温、低ひずみ速度側の変形条件で(001)繊維集合組織が発達した事実は、結晶粒界すべりと格子回転、すなわち変形集合組織の発達をもたらす結晶すべり変形を十分に活動させるには粒界すべりの活性化が重要であることを示唆している。

転位の運動による結晶すべり変形の応力指数よりも低い応力指数を有する高温変形現象は他にもあるため、結晶集合組織をさらに発達させるには、この材料に関する変形機構領域図を作成することが必要であると考えられる。

### 4.3 比抵抗におよぼす配向制御の効果

図6はCa349について、結晶集合組織の先鋭度の異なる試料を4種類作製して1073Kまでの温度範囲で比抵抗を調べた結果である。図には比較のために他者が単結晶の異方性を調べた結果の中で

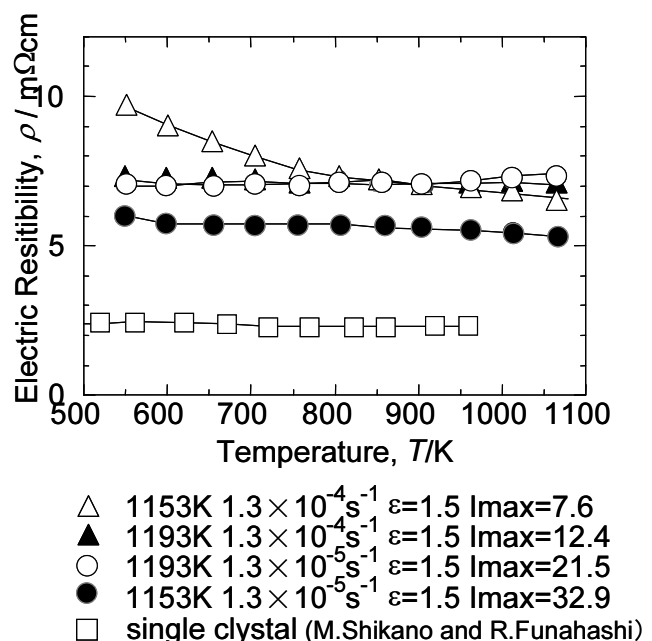


図6 結晶配向と比抵抗の関係

最良の結果④を示してある。

ここには示していないが、無配向の場合の比抵抗値は  $20 \text{ m}\Omega\text{cm}$  程度であると報告されている。従って本研究で検討した配向制御によって、比抵抗値が三分の一弱にまで低減できることが判明し

た。しかし、単結晶の値からみるとそれでもなお2倍以上の水準にある。この差は今後結晶配向をさらに先鋭化することによって縮めることができると考えられる。4.2で記したように、変形機構に関する理解をさらに深め、配向制御プロセスを高度化することが必要である。

### 謝辞

本研究は横浜国立大学福富洋志教授の協力のもとに行われたものである。実験は、多くの大学院生によって行われた。ここに謝意を表した。最後に、本研究の推進に対して援助いただいた財団法人天田金属加工機械技術振興財団に感謝する。

### 引用文献

- 1) T. Kawata, Y. Iguchi T, Itoh K, Takahata and I. Terasaki, Phys.Rev. B60 (1999), 10584.
- 2) H. Fukutomi and E. Iguchi, Acta Materialia, 55, (2007), 4213.
- 3) H. Fukutomi, , Y. Konno, K. Okayasu, M. Hasegawa, H. Nakatsugawa, Mat. Sci. and Eng. A, 527(2009), 61.
- 4) M. Shikano and R. Funahashi, Appl. Phys. Lett. , 82(2003), 1851.