

結晶粒微細化と配向化の同時実現による ペルチェ素子材料の性能向上

鳥取大学 大学院工学研究科 機械宇宙工学専攻

教授 陳 中春

(平成 25 年度一般研究開発助成 AF-2013007)

キーワード：押出し，メカニカルアロイング，熱電材料

1. 研究の目的と背景

Bi_2Te_3 系熱電変換素子は、主にペルチェ効果を利用して室温近傍における電子機器の精密温度制御や冷却に使われており、温調機器、冷蔵庫、ワインセラー、通信用レーザーやコンピュータ CPU の冷却等に应用されている。また、その逆作用(ゼーベック効果)を利用した熱電発電は次世代の再生可能エネルギーとして近年注目を集めており、産業・民生分野から捨てられている小規模・分散型未利用低温廃熱(200°C 以下)を電気エネルギーとして回収することも可能となる。

Bi_2Te_3 系化合物はその結晶構造の特徴から熱電性質にも機械的性質にも異质性が存在する。素子材料の製造方法として、一般に、一方向凝固法^{1,2)}と粉末冶金法(例えば、ホットプレス³⁾)に大別される。一方向凝固法では、凝固方向の熱電性能が優れているが、結晶粒が非常に大きいため、素子を作製する際、へき開割れや歩留まりが悪い等の問題がある。一方、ホットプレスの場合、結晶粒が小さく機械的性質が改善されるが、結晶配向は乱れ、熱電性能は一方向凝固材に比べ劣る。即ち、一方向凝固法とホットプレス法では、熱電性質と機械的性質の両立が困難である。したがって、 Bi_2Te_3 系素子材料の性能向上およびそれに伴う熱電変換効率の改善が産業界から強く求められている。

近年、著者ら⁴⁻⁸⁾は結晶粒微細化と結晶配向化の観点から、メカニカルアロイング(MA)と熱間押し出し加工を組み合わせるプロセスを提案している。本研究では、MA-熱間押し出し加工により p 型 Bi_2Te_3 系化合物である $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ バルク熱電材料を作製するとともに、MA と熱間押し出しにおける加工パラメータと製品の健全性、微視組織・集合組織および熱電性質・機械的性質との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法および条件

出発原料として、高純度の Bi (99.99%, 63~106 μm), Sb (99.7%, 平均粒径 45 μm), Te (99.99%, 平均粒径 45 μm) の粉末を用いた。これらの粉末を $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ の名義組成になるように秤量後、遊星型ボールミルを用いて回転速度 200rpm, Ar 雰囲気中で 0~24 時間 MA 処理を行い、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 化合物粉末を作製した。得られた粉末を金型で圧粉後、押し出し比 25, 押し出し温度 360~450°C の条件で熱

間押し出しを行った。

得られた試料に対して、X 線回折、密度測定、SEM や EBSD による組織観察・解析、ピッカース硬さ試験を行った。結晶の配向性については、Lotgering 法⁹⁾によって評価した。また、ゼーベック係数(α)、電気抵抗率(ρ)、および熱伝導率(κ)を測定し、無次元熱電性能指数($ZT=\alpha^2T/(\rho\kappa)$)を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 MA による合金化および押し出し挙動

図 1 に原料粉末の混合体(MA なし)と、MA 処理を 2~24 時間まで行った粉末試料の XRD パターンを示す。MA 時間が増えるにつれ、原料粉末のピークは減少し、合金相である $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ のピークの成長が観察された。図 1(f) より、MA 処理を 24 時間行うことで $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ の単相が得られた。また、MA 時間とともに構成相のピークがブロードになっている。これは MA 処理による結晶子の微細化、格子ひずみや格子欠陥によるものと考えられる。

24 時間 MA 処理した粉末を用いて、熱間押し出し加工により丸棒の $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ バルク試料を作製した。図 2 に異なる温度での押し出し圧カーストローク曲線を示す。押し出し温度を変えても曲線の形状は似ている。いずれの曲線も、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 粉末の圧密やダイスに充満されることにより

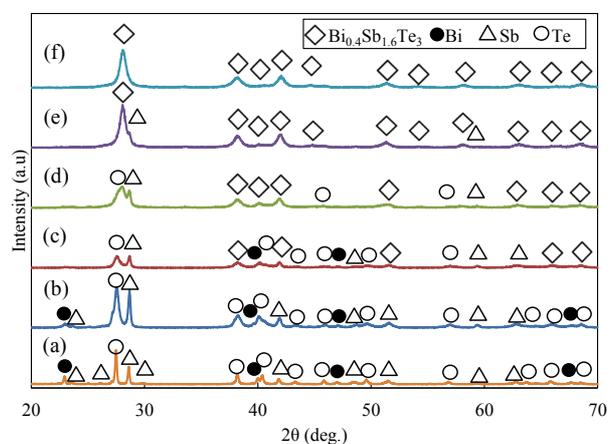


図 1 異なる時間で MA 処理した粉末試料の XRD パターン。(a) 0 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 12 h, (f) 24 h.

圧力が急激に大きくなり、圧力の上昇が緩やかになっている付近で $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 化合物の押し出しが始まるようになる。押し出し温度の上昇とともに押し出し圧力のレベルが低下している。これは押し出し温度の上昇に伴いビレットの変形抵抗が減少したためであると思われる。なお、押し出し比の影響については、押し出し比の増加につれて、押し出し圧力が上昇していることが確認された。

図 3 は異なる押し出し温度で成形した押し出し試料の外観写真である。各試料にき裂等の欠陥は観察されず、健全であることが確認できた。また、図 4 に示すように、押し出し温度の増加とともに、試料の相対密度が低下する傾向が見られるが、いずれにおいても 97% 以上の高密度を示している。これらの結果から MA と熱間押し出し加工を組み合わせることにより緻密で健全な $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ バルク材が得られることが分かった。

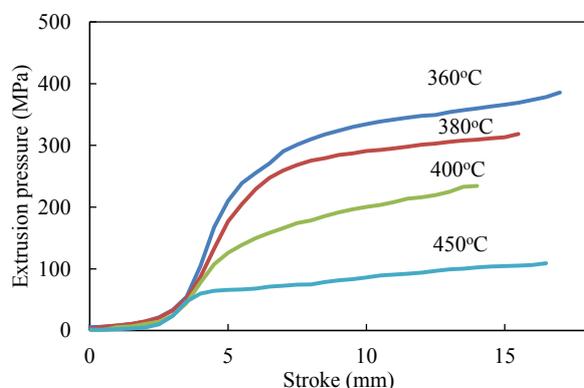


図 2 異なる温度における押し出し圧カーストローク曲線

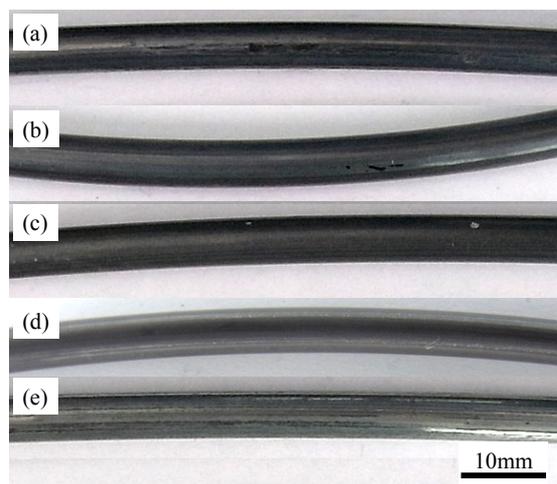


図 3 異なる押し出し温度で成形した押し出し試料の外観写真。
(a) 360°C, (b) 380°C, (c) 400°C, (d) 420°C, (e) 450°C

3.2 押し出し試料の微視組織と集合組織

図 5 に一例として、400°C で押し出し成形した試料の押し出し方向に垂直(横断面)および平行な断面(縦断面)の XRD パターンを示す。比較のために MA した粉末の XRD 結果も示す。粉末や横断面のパターンと比べ、押し出し方向に平

行な縦断面の XRD パターンにおいて、(00l)基底面である(006), (00 15)および(00 18)の強度が高くなっていることが分かる。即ち、熱間押し出しの段階で塑性変形とともに $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 化合物の基底面が段々押し出し方向(長手方向)に平行に配向するような集合組織が発達している。これは押し出し材の長手方向での熱電性質の向上に寄与すると思われる。

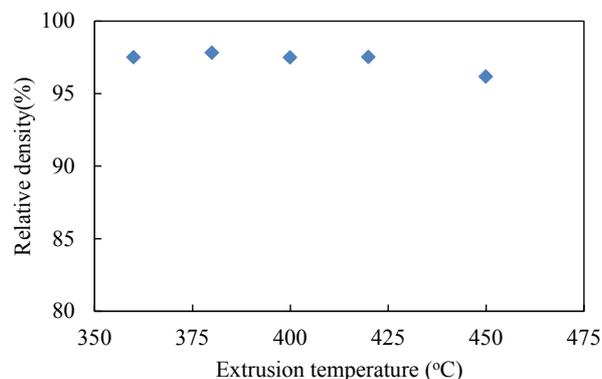


図 4 熱間押し出しにより成形した各試料の相対密度

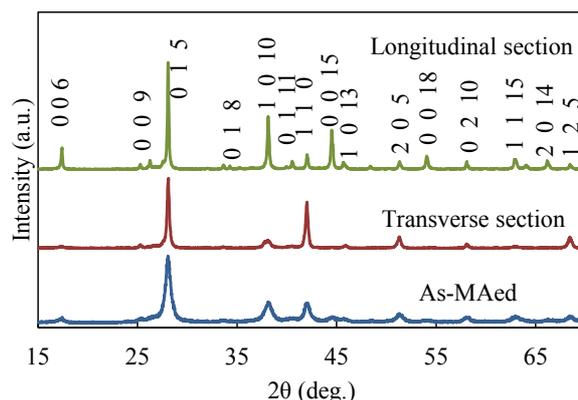


図 5 400°C で押し出し成形した試料の押し出し方向に垂直(横断面)および平行(縦断面)な断面の XRD パターン

図 6 に押し出し試料の押し出し方向に垂直に取ったものと平行に取ったものの各破面の組織を示す。押し出し方向に垂直な破面(図 6(a))には鋭い凹凸があり、幅が $0.2\mu\text{m}$ 程度の細かなへき開面と思われる層状組織からなる等軸状組織となっている。これは $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 化合物の c 軸方向が破面内方向に平行になっているものと考えられる。一方、押し出し方向に平行な破面(図 6(b))には広範囲に滑らかなへき開面が見られることから、破面と基底面が平行している結晶が支配的であると考えられる。へき開面は押し出し方向に伸びているものもあるが、ほぼ等軸な結晶粒も見られる。さらに、破断面の一部は細かな層状面からなっている。このような組織の形成は、熱間押し出しの段階で部分的に動的再結晶¹⁰⁾が発生したことによるものと考えられる。

図 7 に 360 ~ 450°C の温度範囲において押し出し成形した試料の縦断面の XRD パターンを示す。全ての試料のパ

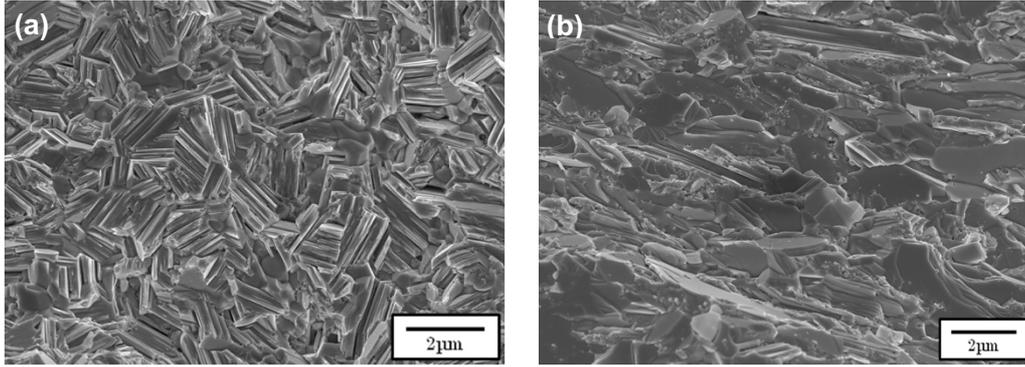


図6 400°Cで押し出し成形した試料の押し出し方向に垂直な破面(a)および平行な破面(b)のSEM組織

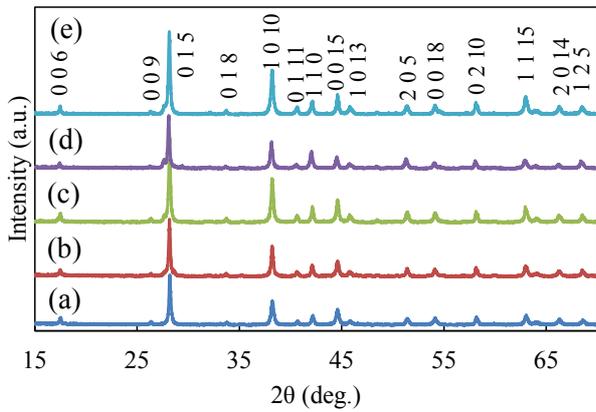


図7 異なる温度で押し出し成形した試料の縦断面のXRDパターン。(a) 360°C, (b) 380°C, (c) 400°C, (d) 420°C, (e) 450°C.

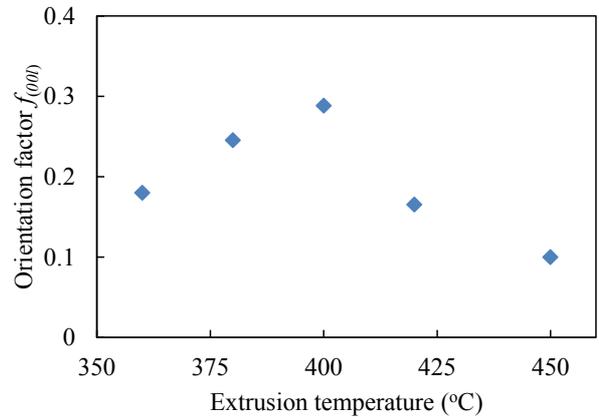


図8 XRD データから求めた(00 l)基底面の配向因子 $f_{(00l)}$ の押し出し温度依存性

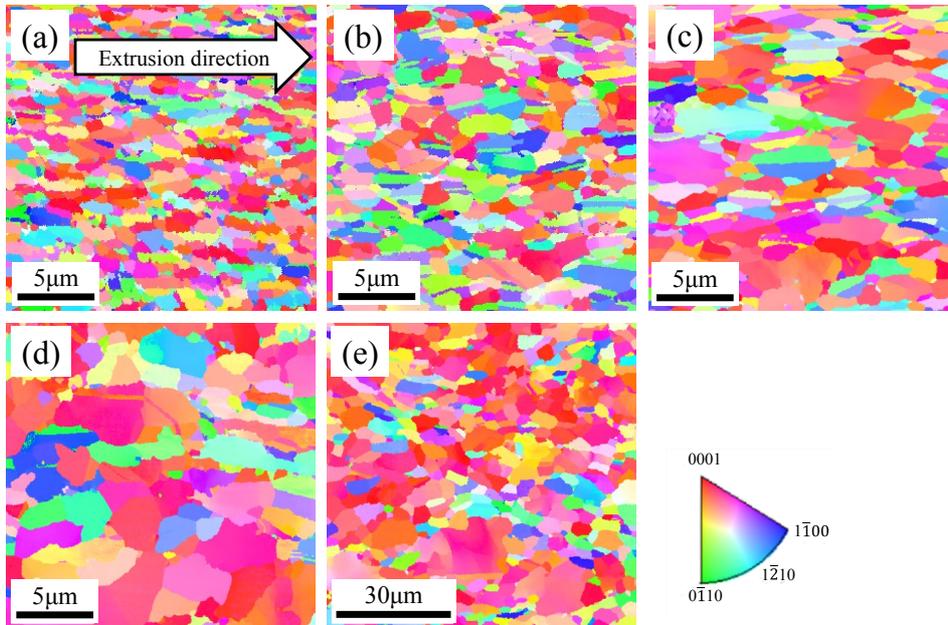


図9 EBSD 解析から得られた押し出し方向に平行な縦断面の結晶方位マップ。(a) 360°C, (b) 380°C, (c) 400°C, (d) 420°C, (e) 450°C.

ターンが互いに似ており、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 単相化合物から構成している。また、(00 l) 基底面が発達していることが分か

る。これらの XRD データより求めた(00 l) 面の配向因子 f の押し出し温度依存性を図8に示す。押し出し温度が400°Cに

において、配向因子は最大となった。その理由として、押し出し温度の上昇に伴いすべりが生じやすくなるため、基底面の配向度が増加するが、温度がさらに高くなると、基底面以外のすべり系の活発化により、(00l)基底面の配向度が低下したと考えられる。

押し出し試料の結晶粒径および結晶方位分布を測定するために、押し出し方向に平行な縦断面に対してEBSDを用いて方位マップを作成し、その結果を図9に示す。360℃では、一部等軸な結晶粒が観察されたが、押し出し方向に伸びた結晶粒が多く存在していることから、熱間押し出しの段階で動的再結晶が部分的に進行していると思われる。押し出し温度の上昇に伴い、押し出し方向に伸びた変形組織が少なくなり、420℃以上では熱間押し出しにおける動的再結晶および押し出し直後の静的再結晶や結晶粒成長が発生し、ほぼ等軸結晶粒組織を形成している。各押し出し試料の結晶粒径は、360、380、400、420、450℃の押し出し温度に対して、それぞれ0.68、0.82、1.04、1.6、1.9 μmとなり、押し出し温度の上昇とともに結晶粒径は大きくなっている。これらの結果から、従来の粉末冶金技術や押し出し加工のみの場合に比べ、MAと熱間押し出しを組み合わせることにより作製したBi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃バルク材の組織が著しく微細化されたことが分かった。

図10に異なる温度で押し出し成形した試料の(001)面の極点図を示す。いずれにおいても(001)基底面が押し出し方向に平行していることが分かる。これは前述したXRDの結果や組織解析の結果とよく一致している。

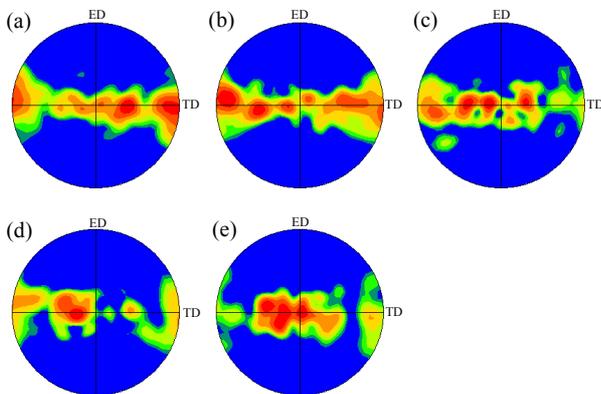


図10 異なる温度で押し出し成形した試料の(001)面の極点図。(a) 360℃, (b) 380℃, (c) 400℃, (d) 420℃, (e) 450℃。

3.3 押し出し試料の熱電性質・機械的性質

図11にゼーベック係数の温度依存性を示す。全体として、360℃の押し出し試料は全温度範囲で最低値を示した。また、室温では、380~420℃の押し出し試料のゼーベック係数は360℃と450℃の押し出し試料のものよりも高くなった。360℃の押し出し試料のゼーベック係数が低い理由として、より低い温度での押し出しのため、押し出し後の試料中における残留ひずみが影響していると考えられる。一方、450℃の押し出し試料の低いゼーベック係数は、他の試料と比べて試料の配向性が弱くなった

ためだと考えられる。これは、高温押し出し中に生じた組成分離によるTe欠損¹¹⁾に関係していると考えられる。

図12に電気抵抗率の温度依存性を示す。420℃の試料を除いて、押し出し温度が低いほど、より大きな電気抵抗率を示した。これは、より低温での押し出し試料は組織が微細化になり、粒界によるキャリア散乱の増加のため電気抵抗が上がったと考えられる。したがって、粒界散乱が押し出し試料の電気抵抗率

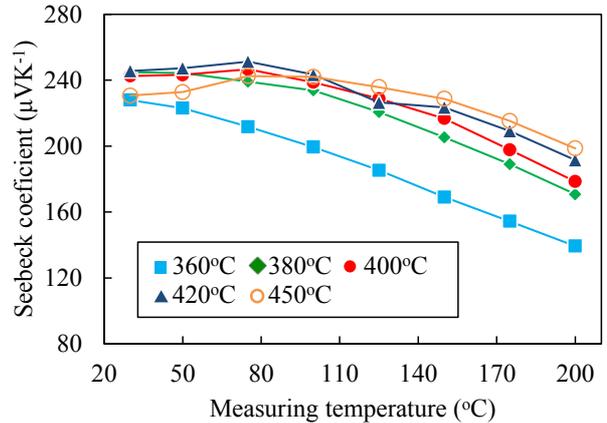


図11 異なる温度で押し出し成形した試料のゼーベック係数の温度依存性

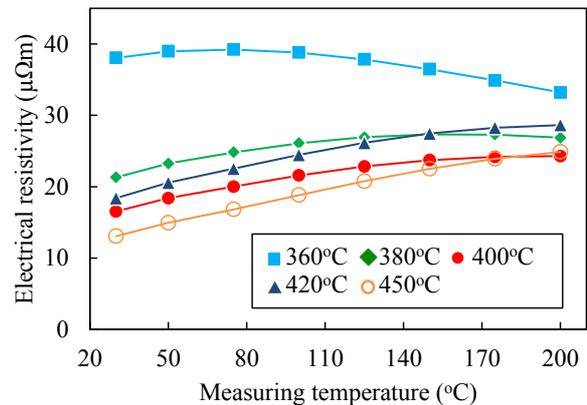


図12 異なる温度で押し出し成形した試料の電気抵抗率の温度依存性

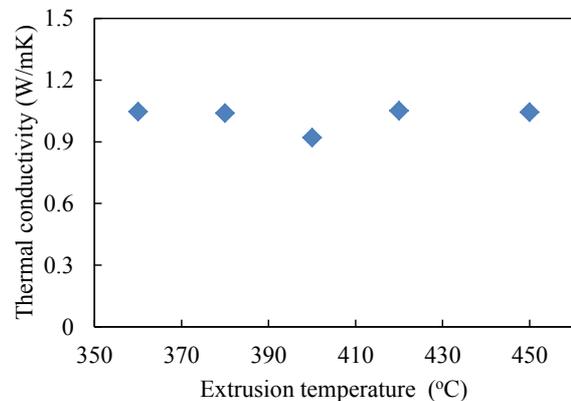


図13 室温で測定した各押し出し試料の熱伝導率と押し出し温度の関係

に対して重要な因子になると考えられる。また、360°Cの押し出し試料が一番高い値を示したのは、結晶粒界の他、低温押し出しによる残留ひずみも影響したと考えられる。

図13は室温における各押し出し試料の熱伝導率である。360～450°Cの押し出し温度範囲内で、熱伝導率はほぼ1 W/mKとなった。したがって、押し出し温度は $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 試料の熱伝導率に対して影響が小さいといえる。図14に室温における各押し出し試料の無次元性能指数 ZT と押し出し温度の関係を示す。400°Cの押し出し試料で ZT が最大値1.2となり、これは従来のホットプレス材より大きく改善した。

図15にビッカース硬さの押し出し温度依存性を示す。ビッカース硬さは押し出し温度の上昇に伴い低下している。これは押し出し温度が上がるにつれて結晶粒径が大きくなるためであると考えられる。しかしながら、従来の一方向凝固材、例えば、ゾーンメルト法により作製した試料¹²⁾に比べ、図15に示すように押し出し材の硬さが著しく上昇し、特に、360°Cの押し出し材は一方向凝固材より約3倍高い値を示した。

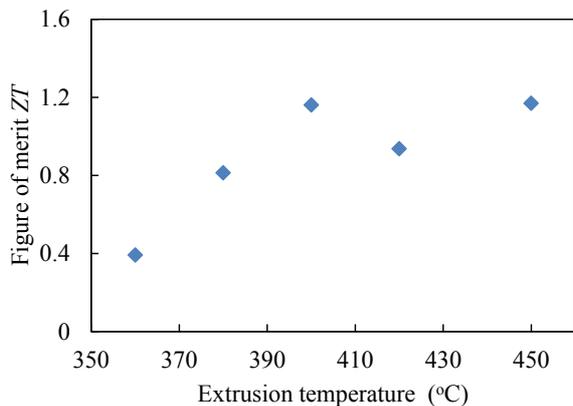


図14 押し出し試料の無次元熱電性能指数 ZT と押し出し温度の関係

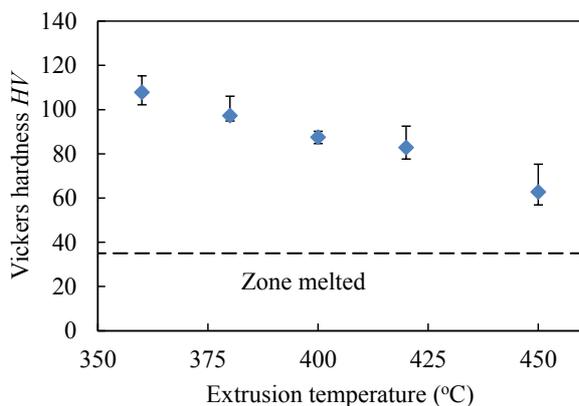


図15 ビッカース硬さの押し出し温度依存性

4. 結言

本研究では、結晶粒微細化と結晶配向化の同時実現を目指し、MAと熱間押し出し加工を組み合わせるプロセスにより p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ バルク熱電材料を作製し、押し出し製品

の健全性や微視組織・集合組織および熱電性質・機械的性質に及ぼす加工パラメータの影響について調べた結果、次のような知見を得た。

(1) MA-熱間押し出し加工プロセスを用い、360～450°Cの押し出し温度範囲では外観には欠陥がなく緻密で健全な $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ バルク材を得ることができた。

(2) MAと熱間押し出し加工プロセスを組み合わせることにより作製した $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ バルク材の結晶粒が微細化され、また試料の基底面は押し出し方向に平行に配向する集合組織を示した。

(3) MA-熱間押し出し加工プロセスによって作製した $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ バルク材の熱電性質と機械的性質が著しく改善された。400°Cで押し出し成形した試料では熱電性能指数 $ZT=1.2$ を示し、また、360°Cの押し出し材では従来の一方向凝固材より硬さが約3倍上昇した。したがって、MA-熱間押し出しプロセスにより結晶粒微細化と結晶配向化を同時に実現でき、熱電性質と機械的性質の高性能化が可能である。

謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団の一般研究開発助成により遂行された。ここに記して深甚な謝意を表します。また、研究の遂行にあたり実験で多大な協力を頂いた森戸茂一准教授(島根大学)、音田哲彦准教授、赤尾尚洋助教、大学院生の王志磊さん、永見祐希さんに感謝いたします。

参考文献

- 1) P.J. Taylor, J.R. Maddux, W.A. Jesser, F.D. Rosi, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999), 7807-7813.
- 2) W.M. Yim, F.D. Rosi, *Solid-State Electron.*, 15 (1972), 1121-1134.
- 3) J.Y. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Ohta, *J. Alloys Compd.*, 312 (2000), 326-330.
- 4) Y. Nagami, K. Matsuoka, T. Akao, T. Onda, T. Hayashi, Z.-C. Chen, *J. Elect. Mater.*, 43 (2014), 2262-2268.
- 5) Z.-L. Wang, K. Matsuoka, T. Araki, T. Akao, T. Onda, Z.-C. Chen, *Procedia Eng.*, 81 (2014), 616-621.
- 6) Z.-L. Wang, T. Akao, T. Onda, Z.-C. Chen, *J. Alloys Compd.*, 663 (2016), 134-139.
- 7) Z.-L. Wang, Y. Yokoyama, T. Akao, T. Onda, Z.-C. Chen, *J. Jpn Soc. Powder & Powder Metall.*, (2016), in press.
- 8) Z.-L. Wang, T. Akao, T. Onda, Z.-C. Chen, *J. Alloys Compd.*, (2016), in press.
- 9) F. K. Lotgering, *J. Inorg. Chem.*, 9 (1959), 113-123.
- 10) Z.-C. Chen, K. Suzuki, S. Miura, K. Nishimura, K. Ikeda, *Mater. Sci. Eng. A*, 500 (2009), 70-78.
- 11) D.-B. Hyun, J.-S. Hwang, J.-D. Shim, T.-S. Oh, *J. Mat. Sci.*, 36 (2001), 1285-1291.
- 12) Z.J. Xu, L.P. Hu, P.J. Ying, X.B. Zhao, T.J. Zhu, *Acta Mater.* 84 (2015), 385-392.