

氏名	みうら すすむ 三浦 進
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成12年3月23日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料加工プロセス学専攻
学位論文題目	Bi ₂ Te ₃ 熱電変換化合物の熱間押しとその材料特性
指導教官	東北大学教授 池田 圭介
論文審査委員	主査 東北大学教授 池田 圭介 東北大学教授 渡辺 龍三 東北大学教授 川崎 亮 東北大学教授 粉川 博之

論文内容要旨

電気エネルギーと熱エネルギーを直接変換することができる熱電材料は、可動部分が無くメンテナンスが不要であることや、局所冷却および高精度な温調が可能なことであり、フロンなどの熱輸送媒体が不要であること、また温度差の小さな低品質な熱エネルギーから電力が得られることなどから注目を集めている。特に Bi-Te 系熱電半導体は室温近傍で最も性能が良く、熱電冷却用モジュールとして多方面で実用されている。Bi-Te 系熱電半導体は、その結晶構造に由来して、熱電性能と機械的性質に著しい結晶異方性を有している。熱電性能に優れた面が同時に van der Waal's 結合の、へき開面であり、熱電性能の向上のために結晶配向を持たせることは、へき開面を揃えてしまうというデメリットも強制的に与えてしまう。サーモ・モジュールには、とりわけ素子自身の熱電性能および機械的性質の向上が求められている。

現在の素子の作製法は一方向凝固法やホットプレス法であるが、両プロセスには改善すべき問題を含んでいる。1 つ目は作業工程上の問題であり、両プロセスとも切断工程が必要であり、歩留りの低下が避けられないことである。2 つ目は Bi-Te 系材料のへき開性による問題であり、ホットプレス材といえども強度が十分であるとはいえず、熱応力による破壊および組立て時の破壊が生じる危険性を含んでいることである。現在、高性能・高強度を兼ね備える素子の作製プロセスとしてメカニカルアロイング(MA)法が有効であると多数報告されているが、均質混合化に時間がかかること、容器やボールから汚染が生じること、および MA 後にホットプレスを行うため、やはり切断工程が必要であることなど改善すべき問題は多い。

ここで作製歩留りの向上の理由から塑性加工プロセスの導入が考えられるが、あまりに脆性的であることから不向きであると予想された。しかし塑性加工は歩留り向上の利点の他に、(1)静的あるいは動的再結晶による結晶粒微細化、(2)集合組織形成による結晶方位配向化、が期待され、Bi-Te 系熱電材料に対しても有効であると思われる。脆性材料といえども融点近傍では多少の塑性変形能の出現が期待できるが、van der Waal's 結合面が存在するため引張り応力には脆性的に振舞う。よって静水圧応力成分の大きな加工法であれば高温での塑性変形の可能性がある。そこで押し出し加工が注目される。押し出し加工が圧延加工、鍛造加工など他の加工法と異なる点は、試料の大部分が工具に囲まれ、静水圧応力成分が大きな 3 軸の圧縮応力下での塑性変形であるため、脆性的な材料の塑性変形に適し、かつ与えることのできるひずみ量が極めて大きいことなどである。これらの理由から熱間押し出し加工法は Bi-Te 系熱電半導体の長尺化には有効な方法であると考えられる。これまで一方向凝固されたインゴットの押し出し加工が試みられ長手形状のロッドが作製されたが、製品表面にはクラックが生じており、熱電性能も良いものとは言えなかった。また塑性変形のメカニズムも依然解明されていない。

よって本研究では

- ①Bi-Te 系熱電素子の作製プロセスとして押し出し加工の有効性を確認し、健全な製品が得られる押し出し条件

を調べる.

②高熱電性能・高強度を兼備える製品を得るための加工条件を調べる.

③ Bi_2Te_3 の塑性変形のメカニズムを考察し熱電性能の向上に反映させる.

ことを目的とし、これらを解明するため研究を行い、以下の知見を得た.

第2章「熱間押し加工により Bi_2Te_3 熱電変換化合物の塑性加工が可能となる条件」

押しビレットに鑄造材を用いた場合には、押し温度、押し比およびダイ形状を変えることによって、クラックの発生を減らすことはできても、完全に消滅させることは困難であった。しかし粉体を押し素材にすることによって健全な製品が得られることを見出し、その条件を明らかにした。得られた製品の相対密度はすべて98.5%以上、Vickers 硬度も最高で $H_V=99$ を示し、材質的に長手方向に均質なものが得られた。よって押し加工という新たな方法により熱電素子を加工する手掛りを得た。

第3章「熱間押し加工による結晶粒径の変化」

熱電材料にとって結晶粒の微細化は、熱伝導率の減少につながるだけでなく、機械的性質の向上にとっても必要な要素である。第3章では製品のマイクロ組織を観察し、押し加工による結晶粒径変化を調べた。押し加工後の製品の結晶粒径は $10\mu\text{m}$ 以下と極めて微細であり、結晶粒径は押し温度の低下とともに微細になる。押し温度が最も低い $T_p=693\text{K}$ では平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下であったが、製品の外周部に粒径 $20\sim 50\mu\text{m}$ の粗大な結晶粒が散見された。粗大結晶粒は、EBSP 解析の結果、ほぼ単一の結晶であるが、粒内が任意の小角粒界で分割されていたことより、押し後に粒成長したものではなく、押し工程中に微細化されずに残留した結晶粒であることを示唆する結果を得た。要するに、押し条件を適切に選べば、従来のプロセスでは達成し得なかった均一微細結晶粒組織が得られ、強度的および熱電性能的にも有効性が期待できるという知見を得た。

第4章「集合組織解析」

Bi_2Te_3 の最大の特徴は熱電性能および機械的性質に著しい結晶異方性が存在することである。長手形状の押し製品では六方晶系基底面が長手方向に平行に配向していることが望ましい。第4章では結晶配向をX線およびEBSPにより集合組織的に解析した。圧粉体押しビレットでは基底面が押し方向に垂直に配向しているが、押し加工後には一転して平行に配向したことから、押し加工は熱電性能が良好な基底面を配向させるプロセスとして有効であると結論付けられた。さらに押し製品の基底面は押し方向に平行に配向する環状繊維集合組織を形成することが分かり、Lotgering 法や van der Pauw 法など、押し方向に平行な断面を用いる測定には注意が必要であることが確認された。また、第3章で観察された粗大結晶粒の基底面は押し方向に平行に存在するため、粗大結晶粒自体は結晶配向的には性能を落とすものではなく、粗大結晶粒に接する結晶粒の結晶方位は粗大結晶粒の方位と相関がないものであるため、押し工程中に元の粉末が、単純に破砕されて微細化する過程で残留したものではないことが明確にされた。

第5章「押し加工により作製した Bi_2Te_3 の熱電変換性能」

第2章で健全な製品が得られ、第3, 4章でその製品は組織的および結晶配向的にも熱電材料に適するものであった。そこで本章では製品の熱電性能を調べた結果を述べた。大気中粉碎・水素還元粉を用いた場合、押し温度の減少とともに Z は若干増加し、最大でも一方向凝固材の88%の性能であった。しかしAr中粉碎・水素還元粉はいずれの押し温度でも前者の Z を上回り、押し温度 773K では一方向凝固材の95%、Hot-press 材の107%の性能を有した。本実験は大気中での押しという簡便な作製プロセスで、健全な押し製品が得られていることに加え、機械的性質や相対密度も十分な値であった。その熱電性能は最高でHot-press 材

の 107%であったことから、素子の作製プロセスとして押し出し加工は有効であることが分かった。

第 6 章「熱処理による押し出し製品の性質および性能変化」

第 6 章および第 7 章は製品の熱電性能向上化のための研究である。押し出したままの状態では各種結晶欠陥の残留が有り得るので、製品向上化プロセスとして熱処理の影響を検討した。また、加熱による性能の安定性を知る意図も含まれている。押し出し温度 773K の As-extruded 材では押し出し製品の中では最高の性能指数を有するが、熱処理による性能の向上はなく、473K 以上で熱電性能の低下が認められた。押し出し温度 693K では熱処理温度の上昇とともに性能は向上するものの、前者の性能には及ばないことが分かった。また組織変化の点では、熱処理温度が押し出し温度を超えることで急激に粒成長が生じ、熱電性能および機械的性質は極端に低下する。よって少なくとも熱処理温度は押し出し温度を超えてはならないという知見を得た。ここで熱電性能の変化を考察した結果、熱間押し出しされた状態で、すでに原子空孔および転位は少なく、熱処理を施しても押し出しされたままの状態から基本的な半導体の性質は変化しないことから、強加工された素子の電気的性質は熱的安定性を保持しているという結果を得たが、半導体である熱電材料は塑性変形を受けることでこれまでの理論では律し切れない変化が生じると結論され、この点の学問的なデータベースの構築が必要である。

第 7 章「変形機構の考察と塑性加工による性能向上の可能性」

前章は、加工後の熱処理は性能向上に顕著な効果がないことが明らかとなったので、ここでは押し出し加工そのものにより熱電性能の向上が図れるかを検討した。そのためには脆性材料であるはずの Bi_2Te_3 の変形機構を把握しなければならない。まずは押し出し製品における微細結晶粒は、動的再結晶組織であり、原料粉末の界面および粒界近傍より発生したものであることが分かった。そして押し出し加工における変形は、変形初期における動的再結晶の核発生、中期における動的再結晶の進行による体積比率の増大、そしてダイ出口付近における動的再結晶粒の粒界すべりが生じている可能性が想定されることから、定ひずみ速度ダイ(CMSRダイ)を作製し、押し出し加工によってひずみ速度依存性の把握を試みた。その結果、ひずみ速度感受性指数は 0.14 となり、この値は加工度を上げて変化しないことが分かった。この理由は押し出し加工において粉末の圧粉状態から動的再結晶組織に至るまで複数の変形機構が関与しているためであると考えた。熱電性能は変形温度-ひずみ速度変換因子(Zener-Hollomon parameter)では整理できないひずみ速度依存性を示し、新たなダイ形状を作製して Hot-press 材の性能指数の 110%、一方向凝固材にほぼ匹敵する性能を得た。このことは、熱電性能および製品の健全性に最適なダイ形状が存在することを意味している。このことから塑性加工により熱電性能が向上する可能性があることが分かった。最適ダイ形状の把握に努めることが今後の研究の課題となるだろう。

以上に述べたように、熱電素子の作製プロセスとして押し出し加工が有効であり、製品の熱電性能は従来の作製プロセスである Hot-press 法を凌ぎ、一方向凝固材に匹敵し、実用化するに十分な値であった。性能の向上化プロセスとしては、新たな合金系、添加元素種の開拓と MA 法などの作製プロセスの開拓があるが、本研究における押し出し加工ではネットシェイプの断面形状材が得られることや、シンプルな加工プロセスであることから、研究室レベルを脱した「工業化」プロセスとして極めて有効である。

ここで第 7 章で述べた塑性加工による性能向上は最も興味を持たれる分野である。本研究では熱電性能にひずみ速度依存性が見られた。つまりは同じ加工度(押し出し比)でもダイ形状によって熱電性能が大きく異なることが予想できる。また強加工された Bi_2Te_3 に存在する各種欠陥の把握やそれらの発生機構および欠陥が熱電性能に与える影響の把握などが性能向上の条件を決定するために不可欠であり、熱電材料の強加工に関する分野の盛隆を期待するものである。

審査結果の要旨

Bi_2Te_3 系熱電変換化合物は冷媒を必要としない冷却機器への応用が期待されているが、極めて脆弱であるためにその加工法は熔融凝固法、粉末冶金法に限定され、より生産効率の高い加工法の確立が渴望されている。本論文は、従来、塑性加工は困難と考えられていた Bi_2Te_3 の熱間押しを試し、加工欠陥のない健全な押し材を得ることのできる条件、加工材の組織、特性に及ぼす加工条件の影響を詳細に検討することによって、性能的にも機械的にも優れた性質を得るに至った研究の経緯を纏めたもので、全編 8 章よりなる。

第 1 章は緒言であり、研究の背景、目的とその意義について述べている。

第 2 章では、粉末を素材として、押し比 25 以上で健全な押し材が得られ、その機械的性質は均質で、かつ従来の一方向凝固材、ホットプレス材を凌駕することを述べている。

第 3 章では、 Bi_2Te_3 熱間押し材は $10 \mu\text{m}$ 以下の微細等軸粒組織を呈し、亜粒界がある結晶粒とない結晶粒が混在していることから、結晶粒微細化は動的再結晶に起因していると推断している。

第 4 章では、押し材の集合組織を検討し、押し材は $\{00.1\}$ 面が押し軸に平行に配列した環状繊維集合組織を形成しており、性能的に好ましい方位配向であることを明らかにしている。

第 5 章では、一方向凝固材に比較して、電気抵抗率は低下するが、熱伝導率はほとんど変化なく、フォノン散乱への結晶粒微細化の寄与を示す結果を得ている。素材粉末の調製法が性能に大きく影響することを明らかにし、従来法では最も優れている一方向凝固材とホットプレス材の中間の性能指数が得られ、熱間押しが有望な加工法であることを示している。

第 6 章では、押し後の熱処理の影響について検討を加え、性能が最も優れているのは熱処理を施さない 773K 押し材であり、約 470K までは熱的に安定であることを見出している。押し及びその後の熱処理の過程における性能変化に塑性加工特有の影響があることを考察している。

第 7 章では、ダイ形状の影響について言及し、定ひずみ速度型ダイにより一方向凝固材に匹敵する性能指数を実現している。結晶粒度は加工温度とひずみ速度の相関を表す Zener-Hollomon パラメータと関係付けられる一方で、性能に関しては、加工温度とひずみ速度は個別の影響を与えるという特異な現象を見出し、今後新たな課題を提供している。

第 8 章は総括である。

以上、要するに本論文は、脆性であるが故にこれまで試みられていなかった Bi_2Te_3 の熱間押しの可能性を探り、加工欠陥がなく、性能、機械的性質ともに優れた加工材が得られる有力な加工法になり得ることを明らかにしたもので、材料加工プロセス学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、博士（工学）の学位論文として合格と認める。