

(Ti, Zr) Ni_{1.1}Sn 合金における微細構造と熱電特性の関係

平岡 紘次¹⁾

指導教員 桑折 仁²⁾, 関 志朗²⁾

1)工学院大学工学部第1部環境エネルギー化学科 関・桑折研究室

2)工学院大学先進工学部環境化学科 関・桑折研究室

キーワード：排熱利用・機能材料・熱電材料・ハーフホイスラー合金

1. 緒言

現在日本では、一次エネルギーの3分の2にあたる、約1兆kWh/年の熱エネルギーが排熱として棄てられている¹⁾。従って、社会全体での排熱利用は大きな省エネ効果が期待でき、CO₂削減による気候変動解決の有効な手段となる。CO₂の排出源には自動車が挙げられ、燃費向上のために排熱利用の熱電発電システムの開発が国内外で進められている。

熱電発電は、温度差を固体素子により直接的に電気エネルギーに変換する方法である。熱電材料の性能評価には、無次元性能指数ZTが使われ、 $ZT = \alpha^2 \rho^{-1} \kappa^{-1} T = \alpha^2 \sigma \kappa^{-1} T$ で示される²⁾。ここで α はゼーベック係数[V K⁻¹], ρ は比抵抗[Ω m], κ は熱伝導率[W m⁻¹ K⁻¹], T は絶対温度[K], σ は電気伝導率[Ω^{-1} m⁻¹]である。ZTの向上にはパワーファクター($\alpha^2 \rho^{-1} = \alpha^2 \sigma$)を大きくし、 κ を小さくする必要がある。

自動車積載用の熱電材料には熱電性能のみならず低密度、耐久性も要求される。その中でTiNiSn系ハーフホイスラー(HH)合金が注目されている。HH合金はXYZの組成で示され、半導体的特性により大きな α が期待されるが、 κ も高いという課題がある。そこでHH合金の性能向上手法として母合金へのフルホイスラー(FH)相のナノ分散が検討されている²⁾。FH相はXY₂Zで示され結晶構造の類似性が高いため、HH相中のFH相の形成が比較的容易である。これによりHH/FH界面でエネルギー・フィルタリング効果が起り、 $\alpha^2 \rho^{-1}$ が向上すると期待されている。

また、HH合金のXサイトを同族元素で置換することで、熱伝導率の減少が期待できる。熱電材料における熱伝導は、格子振動に起因するフォノンによる伝達が支配的である。そのため、元素置換は格子をひずませ、フォノンを散乱する。さらに、前述のHH相へのFH相の導入によっても粒界でフォノンが散乱する。しかし、HH相へのFH相ナノ分散やXサイトの置換による微細構造の形成と熱電特性の関係は明らかでない。そこで、本研究では、低環境負荷元素であるX = Ti, Zr, Y = Ni, Z = Snを用いて、HH相XNiSnへのFH相XNi₂Snの導入、XサイトのTiへのZr置換を狙った(Ti, Zr)Ni_{1.1}Snを作製し、その微細構造と熱電特性との関係を調査した。

2. 実験方法

原料には、Ti箔、Zr箔、Ni粉末、Snショットを用いた。原料はAr雰囲気下でアーク溶解を行い、得られた合金を粉碎した。この粉末は黒鉛ダイスに充填して、Ar雰囲気下、1100 °Cでホットプレス焼結を行った。焼結体は890 °Cで10日間アニールをした。これにより、Ti_xZr_{1-x}Ni_{1.1}Sn HH合金($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$)を作製した。試料の表面観察はScanning Electron Microscopy(SEM)、結晶構造の分析はX-ray Diffraction(XRD)、元素分析はX-ray photoelectron Spectroscopy(XPS)で行った。また、熱電特性である熱伝導率は室温でレーザーフラッシュ法を用いて測定した。

3. 結果と考察

$x = 0.25, 0.50$ の $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_{1.1}\text{Sn}$ の SEM 像を Fig. 1 に示す. Fig. 1 (a) において、局所的に暗い部分があり、これは第二相が析出していると考えられる. Fig. 1 (b) に示すように、 $x = 0.50$ は視野全体に明るい相と暗い相が観察された. この組織は共晶組織に類似し、 $\text{TiNi}_{1.1}\text{Sn}$ と $\text{ZrNi}_{1.1}\text{Sn}$ の二相がほぼ均一に分散している可能性がある. 次に $x = 0.50$ の XRD パターンを Fig. 2 に示す. 図中に示されるように、42°付近に 2 つのピークの重なりが確認され、FH 相 TiNi_2Sn の存在が示唆された. また無置換の $\text{TiNi}_{1.1}\text{Sn}$ の XRD パターンと比較して、ピーク幅の広がりが確認されたため $\text{TiNi}_{1.1}\text{Sn}$ と $\text{ZrNi}_{1.1}\text{Sn}$ のピークが重なり合っている可能性があると思われる. Fig. 3 に各組成比の試料の室温における熱伝導率を示す. 最も熱伝導率が低かった組成比は $x = 0.50$ のときだった. これは、前述の共晶組織に近い組織の粒界散乱に起因する可能性が考えられる.

4. まとめ

本研究では、 $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_{1.1}\text{Sn}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) をアーク溶解とホットプレス焼結により作製し、その微細構造と熱電特性の関係を調査した. $x = 0.50$ の $\text{Ti}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{Ni}_{1.1}\text{Sn}$ HH 合金は共晶組織に近い組織が観察され、FH 相の形成が示唆された. 热電特性の 1 つである熱伝導率は、 $x = 0.50$ が最も低い数値を示した. これは、共晶組織と FH 相の形成に起因するものと考えられる. 今後はより詳細な分析を行っていく.

参考文献

- 1) NEDO, 未利用熱エネルギーの革新的活用技術開発研究, p3(2015).
- 2) J.E. Douglas, C. S. Birkel, M. Miao, C. J. Torbet, G. D. Stucky, T. M. Pollock, R. Seshadri, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 183902 (2012).

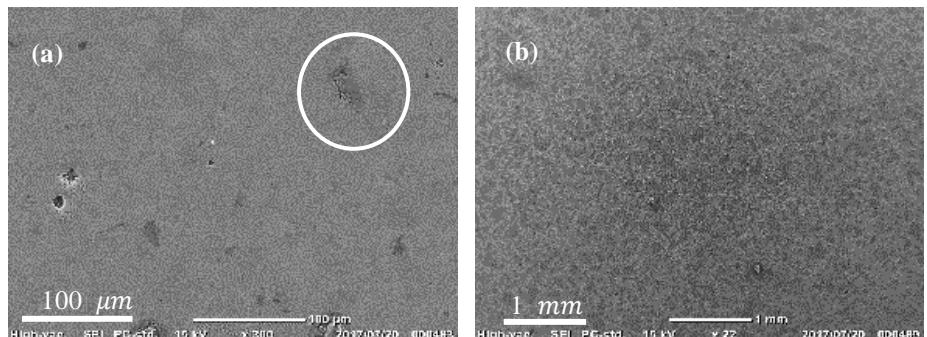


Fig. 1 $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_{1.1}\text{Sn}$ HH 合金の SEM 像

(a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$.

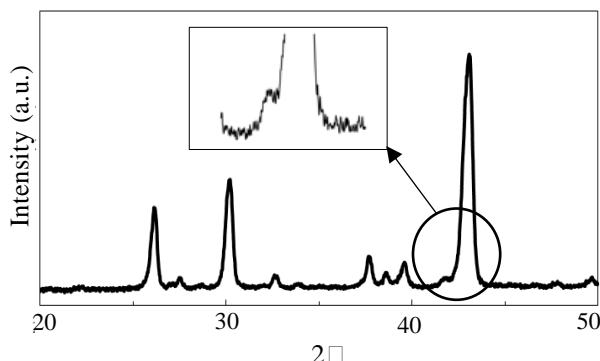


Fig. 2 $\text{Ti}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{Ni}_{1.1}\text{Sn}$ HH 合金の XRD パターン.

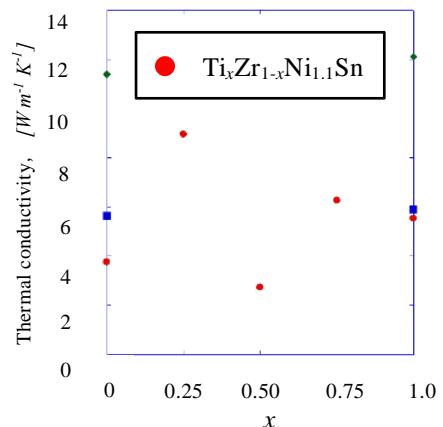


Fig. 3 $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_{1.1}\text{Sn}$ HH 合金の室温での熱伝導率.