

# (Ti, Zr) Ni<sub>1.1</sub>Sn 合金における微細構造と熱電特性の関係

平岡 紘次<sup>1)</sup>

指導教員 桑折 仁<sup>2)</sup>, 関 志朗<sup>2)</sup>

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<sup>1)</sup>。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、CO<sub>2</sub>削減による気候変動解決の有効な手段となる。CO<sub>2</sub>の排出源には自動車が増えられ、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<sup>2)</sup>。ここで  $\alpha$  はゼーベック係数 [ $V K^{-1}$ ]、 $\rho$  は比抵抗 [ $\Omega m$ ]、 $\kappa$  は熱伝導率 [ $W m^{-1} K^{-1}$ ]、 $T$  は絶対温度 [ $K$ ]、 $\sigma$  は電気伝導率 [ $\Omega^{-1} m^{-1}$ ] 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、 $\kappa$  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  $\alpha$  が期待されるが、 $\kappa$  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<sup>2)</sup>。FH 相は XY<sub>2</sub>Z で示され結晶構造の類似性が高いため、HH 相中への 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こり、 $\alpha^2 \rho^{-1}$  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 XNi<sub>2</sub>Sn の導入、X サイトの Ti への Zr 置換を狙った (Ti, Zr)Ni<sub>1.1</sub>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、得られた合金を粉砕した。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<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>Ni<sub>1.1</sub>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, 局部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,  $42^\circ$ 付近に2つのピークの重なりが確認され, FH 相  $\text{TiNi}_2\text{Sn}$  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, ピーク幅の広がりも確認されたため  $\text{TiNi}_{1.1}\text{Sn}$  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あると考えられる.

### 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. 熱電特性の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).

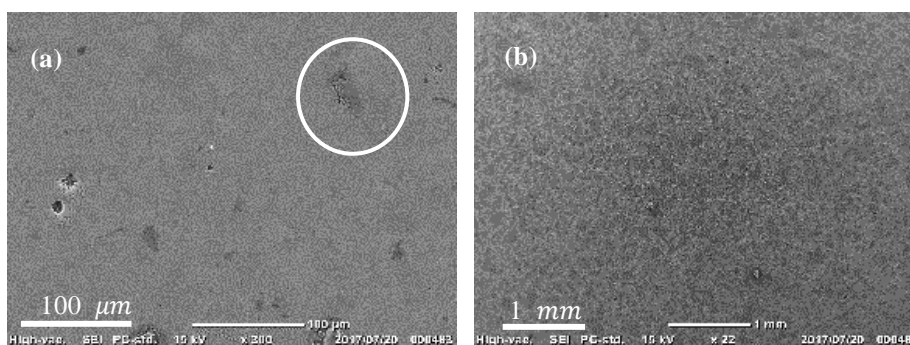


Fig. 1  $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_{1.1}\text{Sn}$  HH 合金の SEM 像

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

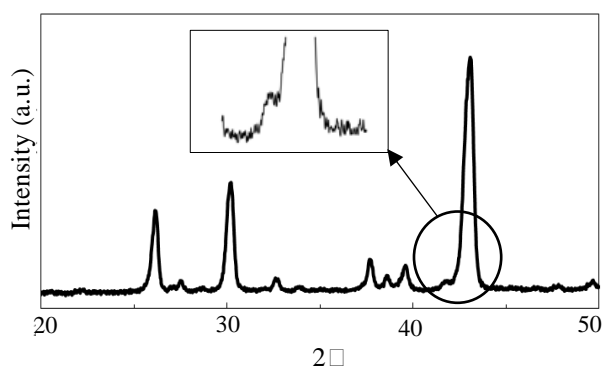


Fig. 2  $\text{Ti}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{Ni}_{1.1}\text{Sn}$  HH 合金の XRD パターン.

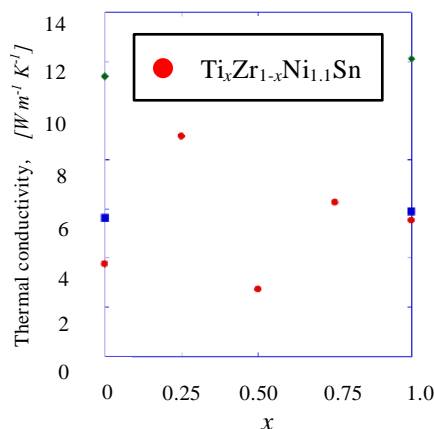


Fig. 3  $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_{1.1}\text{Sn}$  HH 合金の室温での熱伝導率.