Review

Z.Chen

Zn_4Sb_3バルク熱電材料の押出し成形

陳　中春*

1. 緒　言

エネルギー問題や地球温暖化問題の深刻化に伴い，自動車排気熱や様々な工場廃熱，廃棄物処理廃熱等捨てられている廃熱を電気エネルギーに直接変換する熱電発電が，省エネルギーと CO_2 排出量を削減する技術として注目されている．自動車排気熱を電力に変換させるためには，573～873 K の温度範囲で高性能の熱電変換材料が必要不可欠である．従来，このような中温領域で高い熱電性能を示す PbTe 系材料が研究されていたが，Pb は環境汚染物質として使用が制限されているため，新しい高性能環境調和型熱電材料の開発が要求される．

近年，Zn_4Sb_3 化合物は p 型熱電材料として中温領域で優れた熱電性能を示すことが明らかにされており [1,2]，自動車や小型焼却炉からの廃熱を電気エネルギーに直接変換する応用が期待されている．Zn_4Sb_3 バルク材の作製について，これまで溶製法 [3,4]やホットプレス法 [1,5-8]を中心に研究が進められている．しかしながら，これらの成形技術では，高温で Zn_4Sb_3 の相変態による体積変化や熱膨張率の相違が存在するため，試料にクラックが生じやすい [9]．また，長時間高温過程による Zn_4Sb_3 相の分解，それに伴う Zn と ZnSb の生成，Zn の蒸発による組成や組織の変化，熱電性質の低下などが大きな問題となっている．さらに，いずれの方法においても，合成された材料の強度は低く，脆くて破壊しやすい問題点がある．

自動車排気熱を利用する熱電変換技術を実用化するためには，環境負荷元素を含まない高性能熱電変換材料およびその成形加工プロセスを開発しなければならない．著者ら [10,11] は，新しい加工プロセスとして粉末の「反応ー押出しプロセス」を提案し，熱間押出しにおいて Zn と Sb 粉末間の反応による Zn_4Sb_3 熱電化合物の合成，および塑性加工による形状付与と緻密化を同時に実現することを試みている．本研究では，Zn_4Sb_3 バルク熱電材料の押出し成形挙動，相や組織，および熱電性質・機械的性質に及ぼす押出し加工パラメータや強化第二相の影響について検討を行った．

2. 実験方法および条件

本研究では，出発原料として，亜鉛(Zn)とアンチモン(Sb)の 2 種類の金属粉末を用いた．それぞれの平均粒径は 45 μm と 9 μm であった．また，機械的性質を改善することを主な目的として，平均粒径 100 nm の SiC 粉末を強化相として用いた．無添加材の場合，Zn と Sb 粉末をボールミルにより混合したが，SiC ナノ粒子を添加した場合，エタノール中で超音波分散により SiC 粒子を分散・混合した．

乾燥後の混合粉末を金型により圧粉し，Al 合金のシースに真空封入して押出しビレットとした．押出しは温度 T = 673～723 K，押出し比 R = 5～25，押出し速度 V = 1 mm/min と 10 mm/min の条件で行った．押出し操作を施す前の加熱段階でコンテナ内における Zn と Sb との化学反応により Zn_4Sb_3 化合物を合成し，その後，熱間押出しにより Zn_4Sb_3 半導体化合物の緻密化と形状付与を同時に実現する試みを行った．

熱間押出し成形した試料について，X 線回折(XRD)により結晶相の同定，光学顕微鏡や SEM により組織観察，アルキメデス法により密度の測定を行った．また，熱伝導率をレーザフラッシュ法，ゼーベック係数を定温傾斜法，電気抵抗率を 4 端子法によりそれぞれ測定し，無次元熱電性能指数 ZT を次式により算出した．

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho\kappa} \tag{1}$$

ここで，α はゼーベック係数，ρ は電気抵抗率，κ は熱伝導率，T は絶対温度である．さらに，ビッカース硬さ，4 点曲げ試験により曲げ強度，圧子圧入法(IF 法)により破壊靭性等機械的性質も評価した．

3. 実験結果および考察

3.1 Zn_4Sb_3 化合物の合成・緻密化および押出し挙動

図 1 に Zn-Sb 混合粉末からの圧粉体および熱間押出しにより成形したバルク材の XRD パターンを示した．当然ながら，加熱なしの圧粉体は Zn と Sb のピークのみが観察されたが，673 K と 723 K で押出し成形した試料の場合，両者はほぼ同様な XRD パターンを示し，単一な β-Zn_4Sb_3 相のピークから構成されている．この結果より，Zn-Sb 混合粉末が押出しの加熱段階において確かに(2)式に示した化学反応が起こり，Zn_4Sb_3 相が生成されたことが確認された．

$$4\,Zn + 3\,Sb \rightarrow Zn_4Sb_3 \tag{2}$$

なお，1% SiC ナノ粒子を添加した押出し試料の XRD

＊鳥取大学大学院工学研究科　教授

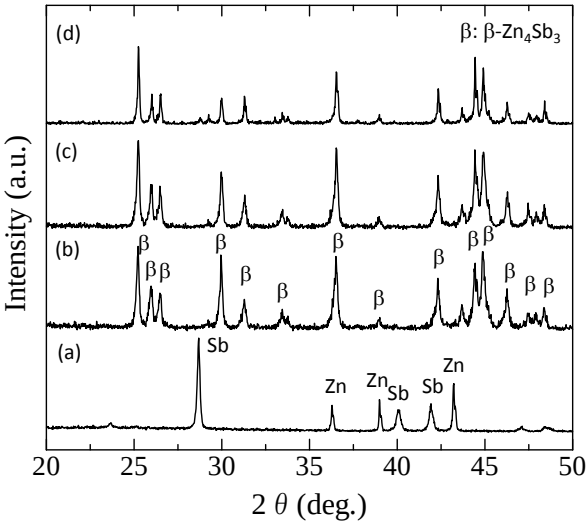

図 1　圧粉体(a)および押出し材(b~d)の XRD パターン．押出し温度：(b) 673 K，(c)と(d) 723 K．(d) 1% SiC 添加

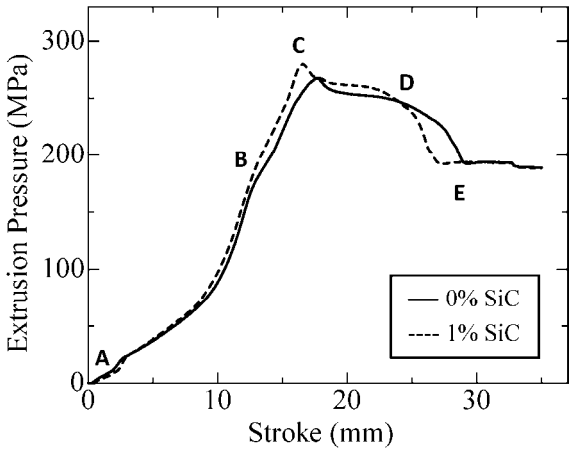

図 2　T = 723 K, R = 7 の条件での押出し圧力－ストローク曲線

パターン(図 1(d))から明瞭な SiC のピークが見られず，無添加のものとほとんど同じ結果を示した．これは SiC 粒子が細かいことおよび添加量が少ないことに起因すると考えられる．

図 2 に，押出し温度 T = 723 K，押出し比 R = 7 の条件で押出し成形した場合の圧力－ストローク曲線を示す．1% SiC 粒子を添加した方が，無添加のものより最大押出し圧力はやや高いが，両者の曲線は非常に似ている．押出し圧力－ストローク曲線には B，C，D，E のそれぞれの点を境として違った傾向が見られる．A から B までは，押出し操作を施す直前の加熱段階で Zn と Sb 粉末間の化学反応により生成した Zn_4Sb_3 化合物粉末が圧密されると同時に，Al シースが塑性変形により押出し圧力が急激に増加した．その後，B 点では Al シース材が押し出され，ピーク圧力の C 点から Zn_4Sb_3 化合物が押し出されはじめ，C～D では Zn_4Sb_3 とシース材が同時に押し出された．また，押出しの進行にしたがって，ビレットとコンテナとの接触面積の減少により摩擦力が低下し，結果として押出し圧力が減少している．D 点では Zn_4Sb_3 化合物がすべて押し出されたため圧力は急激に落ち，E 点以降はシース材のみが押し出されていることに対応している．なお，押出し比の増加や押出し温度の減少に伴って押出し圧力のレベルが上昇することがわかった [12,13]．

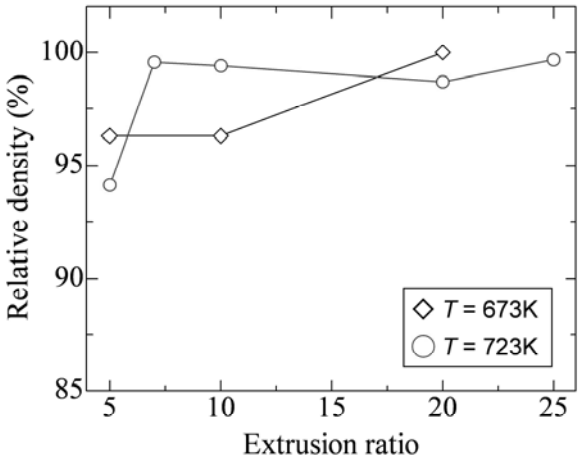

図 3　異なる押出し条件で成形した Zn_4Sb_3 バルク材の相対密度

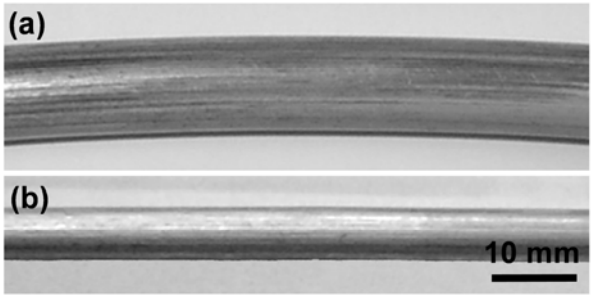

図 4　押出し成形した Zn_4Sb_3 バルク材の外観写真　(a) R = 7，(b) R = 25

図 3 に異なる押出し温度や押出し比の条件で成形した Zn_4Sb_3 バルク材の相対密度を示した．R = 5，T = 723 K および R ≦10，T = 673 K の条件においては，押出し製品の密度が低く，それに伴い押出し製品にクラックが生じたことが確認された [14,15]．しかしながら，R = 7 以上，T = 723 K の熱間押出しで成形した製品は密度の高い健全なものであった．なお，SiC 粒子添加による密度低下の傾向が見られる [16] が，5%以下の SiC 粒子を添加した場合，98%以上の高密度を有する押出しバルク材が得られた．**図 4** は例として，熱間押出しにより成形した押出し製品の実物写真である．外観上欠陥がなく，健全であることを示した．なお，定常押出し段階で成形した丸棒の縦断面 (押出し方向に平行する面)上において Zn_4Sb_3 バルク材が均一であり，Al 合金シースとの接合も良好であることが示された [11]．

図 5 は R = 10，T = 723 K の条件で熱間押出しにより成形した Zn_4Sb_3 バルク材の縦断面における光学顕微鏡写真である．押出しにおいて大きな塑性ひずみを与えたにも拘らず，押出し方向に顕著に延びた結晶粒が見られず，微細な等軸結晶粒(平均粒径が約 5 μm)を有する組織

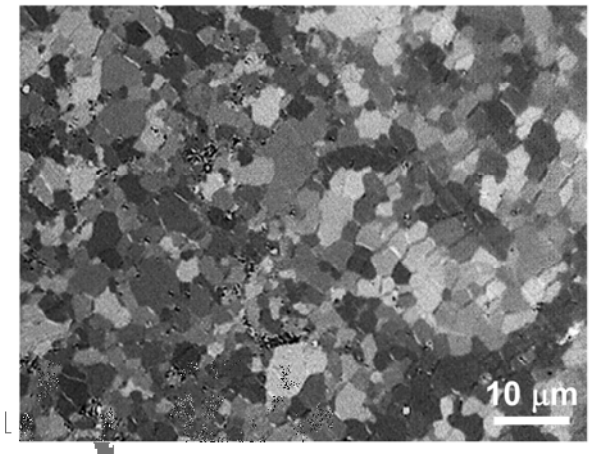

図5　723 K で押出し成形したZn_4Sb_3バルク材のミクロ組織

が形成されたことが分かる．この平均結晶粒径が原料粉末としての Zn や Sb の粒径よりはるかに小さい．これは主として熱間押出しにおける動的再結晶が生じたためと思われる．一方，本研究では押出し温度が高く(673～723K)，ダイ出口を出た後，押し出された材料がまだ高い温度を有するため，静的再結晶が発生することが可能であると考えられる．なお，押出し比の増加に伴って得られた Zn_4Sb_3 化合物の結晶粒径が小さくなることが実験結果[10,15]から明らかになった．

図 6(a)と(b)は，それぞれ無添加と 1% SiC ナノ粒子を添加した押出し材が 4 点曲げ試験後の破断面の SEM 写真である．無添加材の破面が比較的滑らかであるのに対し，1% SiC 粒子を添加した試料の破面が粗くなった．また，それぞれの拡大写真(図 6(c)と(d))から見られるように，SiC 粒子を添加した場合，結晶粒のサイズが小さくなり，結晶粒内および粒界で SiC ナノ粒子が分散していることが分かる．これらのことは，後述する SiC ナノ粒子の添加による Zn_4Sb_3 化合物の破壊靭性の改善に寄与すると思われる．

3.2　Zn_4Sb_3 バルク材の熱電性質に及ぼす押出し条件の影響

図 7 は，異なる条件で押出し成形した Zn_4Sb_3 バルク材のゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性を示したものである．ゼーベック係数，電気抵抗率ともに温度の上昇に伴って増加する傾向が見られるが，押出し製品のゼーベック係数に及ぼす押出し比や押出し速度等条件の影響が小さいことを示している．しかしながら，電気抵抗率への押出し加工パラメータの影響が大きいことが図 7 から分かる．押出し比が一定の場合，押出し速度が小さいほど，電気抵抗率が低い．これは熱間押出しにおける動的再結晶および押出し後の静的再結晶と回復によるものと思われる．押出し速度が遅くなると，押し出される材料に存在する格子欠陥がより少なくなり，結果として，電気抵抗率が低くなる．

一方，図 7 から分かるように，押出し比が大きい場合(R = 25)でも，成形した Zn_4Sb_3 バルク材の電気抵抗率が小さくなった．前述したように，押出しにおける動的お

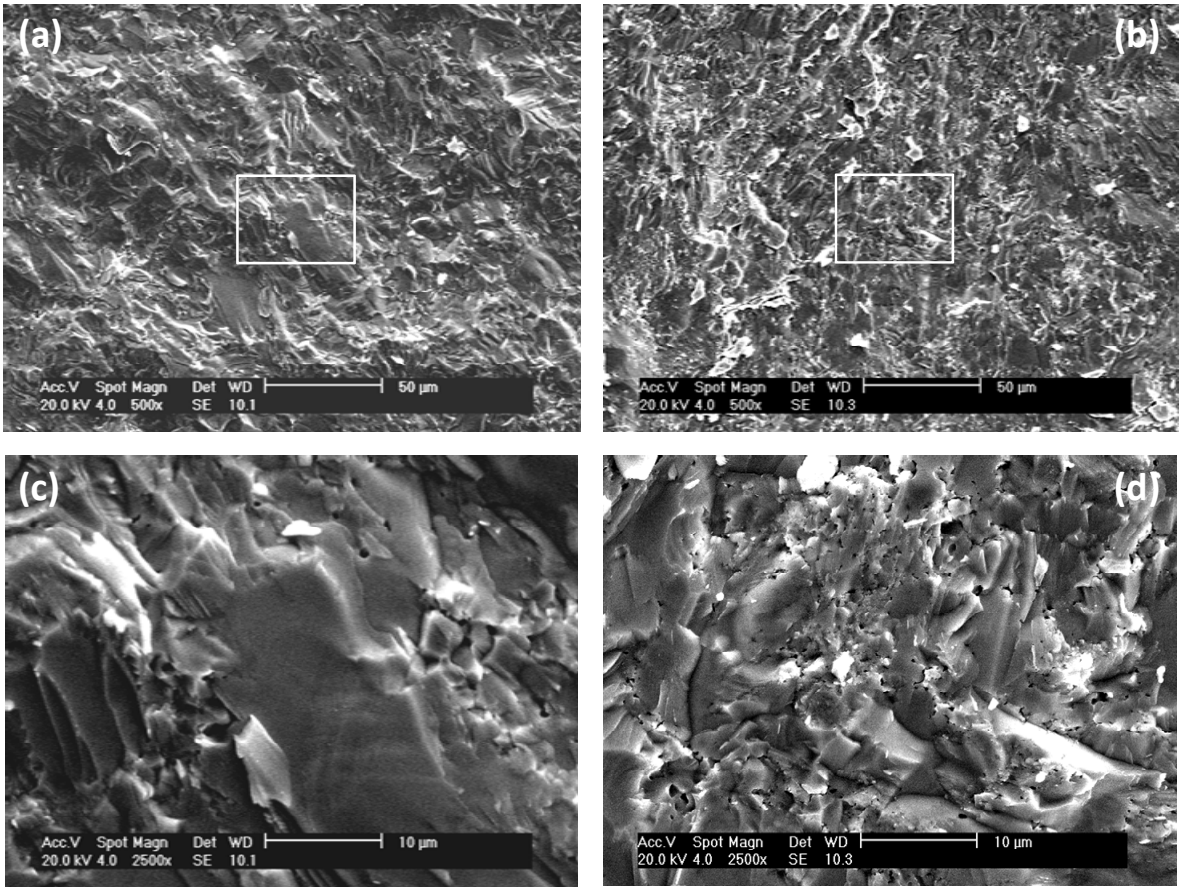

図 6　無添加(a, c)および 1% SiC ナノ粒子を添加した(b, d)押出しバルク材の破断面の SEM 写真

よび静的再結晶によって，細かい結晶粒を有する組織が形成された．また，押出し比が大きいほど，結晶粒径が小さくなる傾向もあった．結晶粒界散乱メカニズムによると，多結晶材料において，電気抵抗率が結晶粒径の減少に伴って増加するということがよく知られている．Ueno ら [8]は，ホットプレスにより作製した Zn_4Sb_3 化合物の場合，結晶粒界の電気抵抗率への貢献が極めて小さいことを示した．本実験の場合，高押出し比で成形した Zn_4Sb_3 バルク材の電気抵抗率の低下は，熱間押出しにおいて形成した様々な格子欠陥(例えば，空隙や逆サイト欠陥(anti-site defects [17,18])，転位，変形誘起構造欠陥 [19]等)に関連すると考えられる．熱伝導率に関しては，押出し比が 1 mm/min の場合，温度の増加に伴って熱伝導率の値が大きく変化せず，約 0.75 W/mK であった．押出し速度が速くなると，例えば 10 mm/min の場合，423 K 以上で熱伝導率が温度の増加とともに上昇している傾向が見られる．

図 8 に，測定した押出し材(R = 7)のゼーベック係数と電気抵抗率，熱伝導率を用いて式(1)より算出した無次元熱電性能指数 ZT の変化を示した．Caillat ら [1]の実験データに比べ，測定の温度範囲において，本実験で得られた Zn_4Sb_3 押出しバルク材が高い ZT 値を示している．押出し速度の違いについて，423 K 以下では，速度の違いによる ZT への影響がほとんど見られないが，その後，速度の低い(1 mm/min)方が高い ZT 値を示した．特に，623 K で ZT = 1.77 という最大値を得ている．この値は，現在，世界で Zn_4Sb_3 バルク材の最高値であり，従来のホットプレス材(673 K で ZT = 1.3)より約 36%上昇した．本実験で押出し成形した Zn_4Sb_3 バルク材はホットプレス材より熱伝導率の値(図 10 参照)がやや大きいにも拘らず，より高い ZT 値を有するのは，ゼーベック係数が大きいこと，および電気抵抗率が極めて低いことによるものである．これは押出し成形したものの高密度に起因すると思われる．もう一つの理由は，本実験の場合，原料粉末が Al 合金のシースに真空封入されたため，熱間押出し段階での酸化が少なく，成形した Zn_4Sb_3 化合物における酸素含有量がかなり低いと考えられる．

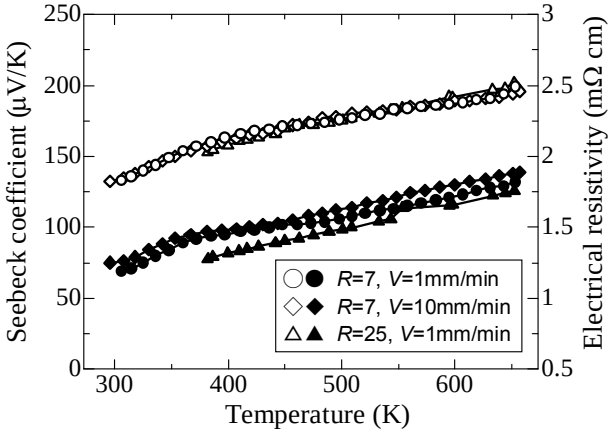

図 7　Zn_4Sb_3 バルク材のゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性．白いシンボルと黒いシンボルはそれぞれゼーベック係数と電気抵抗率である．

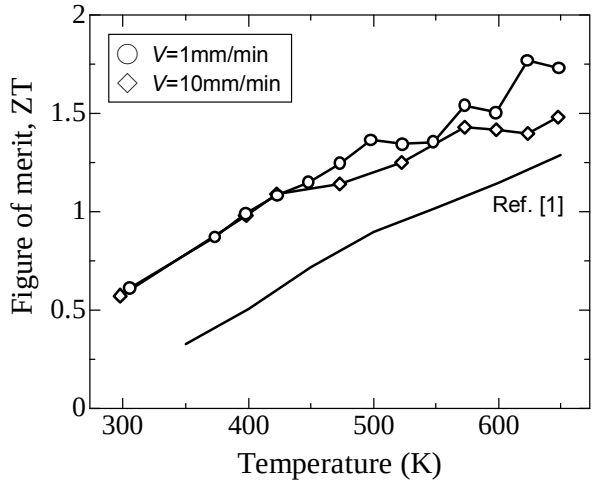

図 8　Zn_4Sb_3 バルク材の熱電性能指数の温度依存性

3.3　熱電性質と機械的性質に及ぼす SiC ナノ粒子添加の影響

前述したように，Zn_4Sb_3 化合物は優れた熱電性質を有するが，機械強度が低く，脆くて破壊しやすい問題点がある．本実験では，Zn_4Sb_3 の機械的性質の改善に着目し，強化相としてナノサイズの SiC 粒子を用いた．**図 9** に SiC の添加量ごとのゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性を示した．SiC ナノ粒子を添加した試料のゼーベック係数は，無添加のものに比べて高くなる傾向を示した．特に，約 450 K 以上で SiC の添加によるゼーベック係数の増加が顕著である．無添加のものよりゼーベック係数が増加する原因としては，原料粉末の粒径および SiC 粒子の存在による結晶粒の微細化によるものと考えられる．本実験では，超音波分散－ボールミルという粉末混合プロセスを用いることにより，粉末粒径は半分ほどまで小さくなっていることが確認された [20,21]．一方，電気抵抗率については，1% SiC 粒子を添加した試料では若干低下したが，5%の場合，電気抵抗率が高くなった．電気抵抗率の増加は，SiC ナノ粒子による散乱および結晶粒径の微細化による粒界散乱が生じるためと理解できるが，1% SiC ナノ粒子の添加による電気抵抗率の低下は，図 7 に示した押出し比の増加による低下に似ており，今後更な

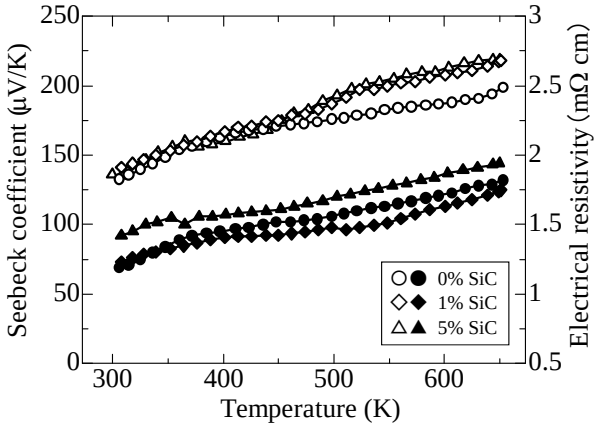

図 9　SiC を添加した Zn_4Sb_3 バルク材のゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性．白いシンボルと黒いシンボルはそれぞれゼーベック係数と電気抵抗率である．

る検討が必要である．

図 10 に熱伝導率の測定結果を示す．熱伝導率は SiC 粒子の添加により増加した．SiC の熱伝導率は 100 W/mK 以上であり，Zn_4Sb_3 に比べてはるかに高い値を有する．そのため，SiC 粒子の導入や，結晶粒径が小さくなったこと等によるフォノン散乱の影響よりも，Zn_4Sb_3 と SiC の複合化による熱伝導率への影響の方が大きくなり，全体として熱伝導率が増加したものと考えられる．しかしながら，1%添加と 5%添加でさえそれほど大きな違いはなく，Zn_4Sb_3 の特殊な結晶構造に起因する熱伝導率への影響が大きいものと考えられる．

図 11 は，無次元熱電性能指数 *ZT* の温度依存性を示したものである．1% SiC を添加した試料については，500 K 以上で無添加試料に比べて *ZT* が増加し，623K で *ZT* = 1.84 となった．図 9，図 10 に示したように，熱伝導率が増加していたが，ゼーベック係数の増加および電気抵抗率の低下の影響で，全体として *ZT* は増加した．しかしながら，5% SiC を添加した試料では *ZT* の大きな低下を示した．

図 12 に押出し成形した Zn_4Sb_3 バルク材のビッカース硬さと SiC 粒子の添加量との関係を示した．SiC 添加量の増加につれて，ビッカース硬さは上昇していることがわかる．これは SiC 粒子自身の分散強化効果，および SiC 粒子の存在による Zn_4Sb_3 結晶粒成長の抑制に伴う微細化に起因すると思われる．**図 13** は，4 点曲げ試験により求めた曲げ強度の変化を示したものである．1% SiC 粒子を添加することにより曲げ強度が大きく向上したが，さらに SiC 粒子の含有量を増やすと曲げ強度の増加への貢献が小さくなった．これは，SiC 粒子のサイズが小さいので，添加量の増加に伴って SiC 粒子の凝集が生じやすくなるためと考えられる．

なお，押出し成形した Zn_4Sb_3 バルク材の破壊靭性については，IF 法により測定した結果から，1% SiC ナノ粒子を添加することによって，破壊靭性が約 50%向上したが，さらに SiC 粒子の量を増やすと破壊靭性改善の効果が小さくなることを示した．このように，ナノサイズの SiC 粒子の導入により靭性向上の傾向が見られるが，破壊靭性値としてはまだ小さく，さらなる改善が必要である．今後，Zn_4Sb_3 バルク材の破壊靭性に及ぼす SiC 粒子サイズの影響を解明する必要があると思われる．

以上の結果から，1%ナノサイズの SiC 粒子を Zn_4Sb_3 のマトリックスに導入することによって，熱電性質が改

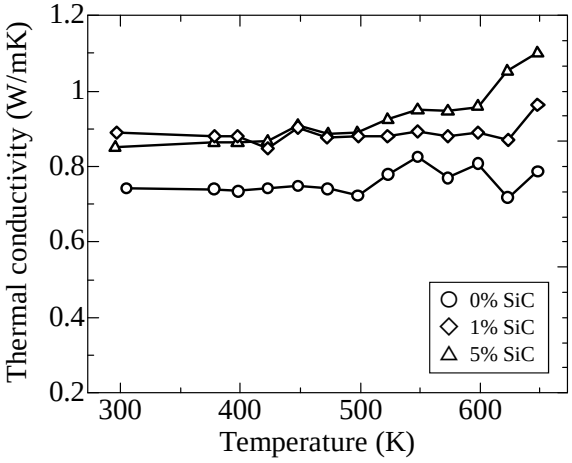

図 10　SiC ナノ粒子を添加した Zn_4Sb_3 バルク材の熱伝導率の温度依存性

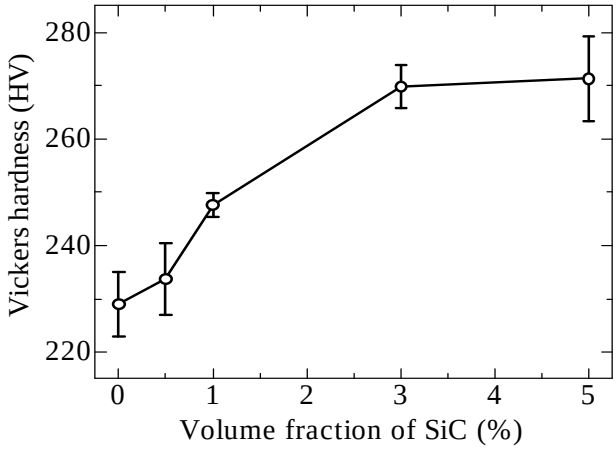

図 12　Zn_4Sb_3 バルク材のビッカース硬さと SiC ナノ粒子添加量との関係

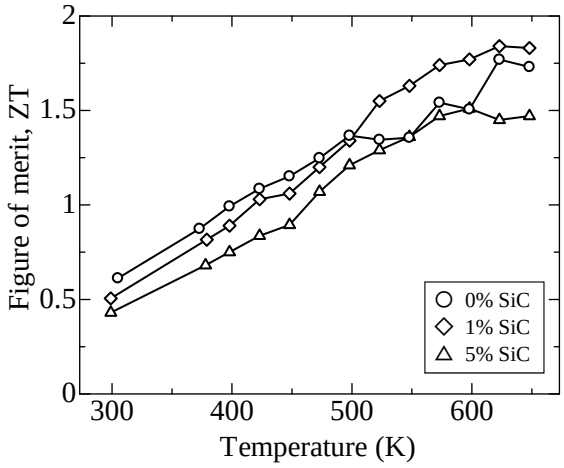

図 11　SiC ナノ粒子を添加した Zn_4Sb_3 バルク材の熱電性能指数の温度依存性

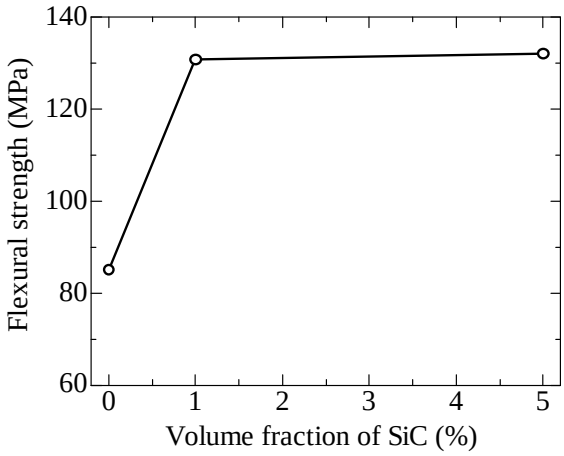

図 13　Zn_4Sb_3 バルク材の曲げ強度と SiC ナノ粒子添加量との関係

善されると同時に，硬さや曲げ強度も向上した．添加量がさらに増加すると，熱電性質に悪影響を与えることが分かった．

4．結　言

本研究では，Zn と Sb の 2 種類金属粉末を出発原料として用い，Zn_4Sb_3 バルク熱電材料の新しい成形技術として粉末の「反応－押出しプロセス」を提案し，Zn_4Sb_3 バルク材の押出し挙動，押出し製品の健全性および熱電性質・機械的性質に及ぼす押出しパラメータや強化第二相の影響について調べた結果，以下のことが明らかになった．

(1) Zn と Sb の混合粉末による熱間押出しの一工程で粉末間の化学反応による Zn_4Sb_3 化合物の合成，および塑性加工による形状付与と緻密化を同時に実現することができる．

(2) 押出し比 7 以上，押出し温度 723 K のような熱間押出し条件下で，緻密・健全な Zn_4Sb_3 単相バルク材が得られる．

(3) 押出し成形した Zn_4Sb_3 バルク材は細かい等軸結晶粒(平均結晶粒径 5 μm 以下)を有する．これは熱間押出しにおける動的再結晶および押出し後の静的再結晶によるものと思われる．

(4) 押出し加工パラメータ(例えば，押出し比や押出し速度)は押出し製品の熱電性質に大きな影響を与える．大きい押出し比および遅い押出し速度は押出し製品の熱電性質の向上に寄与する．

(5) 押出し成形した Zn_4Sb_3 バルク材は優れた熱電性質を示した．従来のホットプレス材に比べ，ゼーベック係数が大きく，電気抵抗率が低くなり，結果として，無次元熱電性能指数が著しく向上した．例えば，623 K で ZT = 1.77 に達した．

(6) 1%ナノサイズの SiC 粒子を Zn_4Sb_3 のマトリックスに導入することによって，熱電性質が若干改善され，硬さや曲げ強度など機械的性質も向上した．

謝　辞

本研究の一部は，公益財団法人天田財団の研究開発助成を受けて行ったものであり，ここに記して深甚な謝意を表します．また，本研究を遂行するにあたり，実験に協力していただいた辻村潤一君，神山望君，宇矢憲司君に感謝いたします．

参考文献

1) T. Caillat, J.-P. Fleurial and A. Borshchevsky, *J. Phys. Chem. Solids*, 58 (1997), 1119-1125.
2) G.F. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat and B.B. Iversen, *Nature Mater.*, 3 (2004), 458-463.
3) T.J. Zhu, X.B. Zhao, M. Yan, S.H. Hu, T. Li and B.C. Zhou, *Mater. Lett.*, 46 (2000), 44-48.
4) T. Souma, G. Nakamoto and M. Kurisu, *J. Alloy Comp.*, 340 (2002), 275-280.
5) L.T. Zhang, M. Tsutsui, K. Ito and M. Yamaguchi, *J. Alloy Comp.*, 358 (2003), 252-256.
6) S.-C. Ur, I.-H. Kim and P. Nash, *Mater. Lett.*, 58 (2004), 2132-2136.
7) K. Ueno, A. Yamamoto, T. Noguchi, T. Inoue, S. Sodeoka, H. Takazawa, C.H. Lee and H. Obara, *J. Alloy Comp.*, 384 (2004), 254-260.
8) K. Ueno, A. Yamamoto, T. Noguchi, T. Inoue, S. Sodeoka and H. Obara, *J. Alloy Comp.*, 392 (2005), 295-299.
9) V. Izard, M.C. Record, J.C. Tedenac and S.G. Fries, *Calphad*, 25 (2001), 567-581.
10) 辻村潤一・陳中春・藤田文夫，平成 20 年度粉体粉末冶金協会春季大会講演概要集，(2008), 53.
11) Z. Chen, J. Tsujimura and F. Fujita, *Proc. of 2008 World Cong. on Powder Metall. & Particulate Mater.*, (2008), 229- 237.
12) 辻村潤一・西村圭央・陳中春・藤田文夫，平成 18 年度粉体粉末冶金協会春季大会講演概要集，(2006), 203.
13) Z. Chen, J. Tsujimura and F. Fujita, *Proc. of 5th Int. Conf. on Mater. Process. for Proper. & Perform.*, (2006), 190-192.
14) 辻村潤一・神山望・陳中春・藤田文夫，第 58 回塑加連講論，(2007)，197-198.
15) 辻村潤一・神山望・陳中春・藤田文夫，平成 20 年度日本金属学会春期大会講演概要集，(2008), 330.
16) 陳中春・蔵本遼・宇矢憲司・藤田文夫，第 61 回塑加連講論，(2010)，157-158.
17) G.R. Miller and C.Y. Li, *J. Phys. Chem. Solids*, 26 (1965), 173-177.
18) J. Horák, J. Navrátil and Z. Starỳ, *J. Phys. Chem. Solids*, 53 (1992), 1067-1072.
19) Z. Chen, K. Suzuki, S. Miura, K. Nishimura and K. Ikeda, *Mater. Sci. Eng. A*, 500 (2009), 70-78.
20) Z. Chen, J. Tsujimura and R. Kuramoto, *J. Metall. Mater.*, 10 (2011), 51-57.
21) T. Akao, K. Uya, T. Onda and Z. Chen, *Proc. of 2012 Mech. Eng. Conf. on Sust. Res. & Innov.*, 4 (2012), 219-223.