

# 自動車排気熱発電用熱電変換材料の押出し成形

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 18 年度一般研究開発助成 AF-2006004)

キーワード：押出し，熱電変換材料，廃熱発電

## 1. 研究の目的と背景

近年，エネルギー問題や地球温暖化問題の深刻化につれて，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<sub>2</sub> 排出量を削減する技術として注目されている．特に，自動車の場合，ガソリンエンジンの機械エネルギーへの変換効率は高くても 30% 程度であり，エネルギーの 70% 以上は熱として外部に放出されている．自動車は，一台あたりの規模が小さい廃熱源であるが，その絶対量が極めて多く，この廃熱の有効利用は，大量の化石エネルギー消費と温室効果ガスの削減につながると思われる．

自動車排気熱を電力に変換させるためには，573～773 K の温度範囲で高性能の熱電変換材料が不可欠である．従来，このような中間温度領域で高い熱電性能を示す Pb-Te 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<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 半導体化合物は p 型熱電材料として中間温度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<sup>1)</sup>，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<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> バルク材の作製について，今まで溶製法<sup>2,3)</sup>やホットプレス法<sup>4-7)</sup>を中心として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<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> の相変態による体積変化や熱膨張率の違いが生じるため，試料にクラックが入ってしまう<sup>8)</sup>．また，長時間高温過程による Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 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，合成された材料の機械強度は極めて小さく，破壊しやすい．なお，これまで国内外で塑性加工による Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 熱電材料の成形がまだ見受けていない現状である．

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．そこで，本研究では，新しい加工プロセスとして粉末熱間押し出し法を提案し，押し出し工程で異なる金属粉末間の化学反応による熱電化合物の合成，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た．押し出し加

工パラメータと製品の健全性，相や組織，および熱電性能との関係を解明した上で，緻密・健全かつ高熱電性能を有する Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 単相材の作製プロセスを確立することを目的とした．

## 2. 実験条件および方法

本研究では，出発原料として，Zn と Sb の 2 種類の金属粉末(それぞれ純度 99.9%と 99.7%)を用いた．Fig. 1 は Zn と Sb 粉末の SEM 写真を示したものであり，Zn 粉末の表面は比較的滑らかである．粒度分布を測定した結果，Zn と Sb 粉末の平均粒径はそれぞれ 45 μm と 9 μm である．また，Sb 粉末は Zn 粉末より平均粒径が小さいが，粒度分布の範囲が広い．

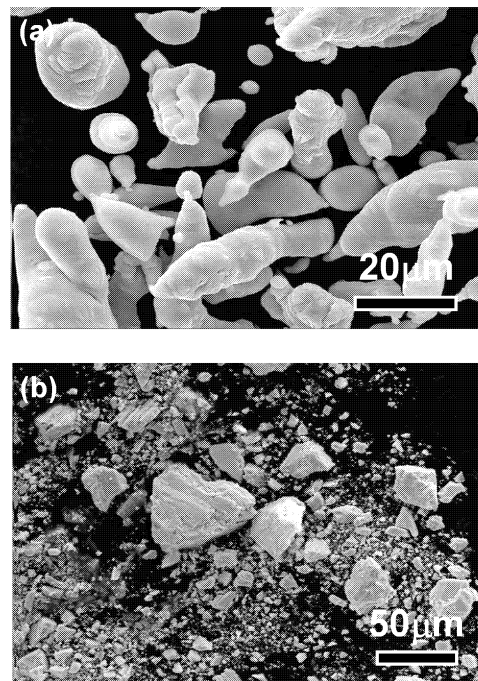


Fig. 1 SEM micrographs of (a) Zn and (b) Sb powders.

Zn と Sb 粉末をボールミルにより混合し，さらに 200 MPa の圧力で金型により圧粉した後，Al 合金のシースに真空封入した．真空封入したピレットを 673～723 K，押し出し比 5～20，押し出し速度 1 mm/min と 10 mm/min の条件

で熱間押出しを行った。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  $Zn_4Sb_3$  化合物の緻密化と形状付与を同時に実現した。

熱間押出し成形した試料について、X線回折により結晶相の同定、光学顕微鏡により組織観察、アルキメデス法により密度の測定を行った。また、熱伝導率をレーザーフラッシュ法、Seebeck 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。

$$ZT = \alpha^2 T / (\rho \kappa) \quad (1)$$

ここで、 $\alpha$  は Seebeck 係数、 $\rho$  は電気抵抗率、 $\kappa$  は熱伝導率、 $T$  は絶対温度である。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 押出しの加熱段階における $Zn_4Sb_3$ 化合物の合成

本研究では、押出しビレットとして、Zn と Sb の混合粉末を圧粉し、さらに Al 合金シースに真空封入したものをを用いた。圧粉体の密度は理論密度の約 80% であり、押出し操作を施す直前の加熱段階において、圧粉体中に Zn と Sb の間の化学反応を生じさせ、 $Zn_4Sb_3$  化合物が生成される (Fig. 3 参照)。反応前の Zn や Sb と反応後の  $Zn_4Sb_3$  の密度に大きな相違があるため、化学反応に伴う体積変化が生じると思われる。Fig. 2 は、押出しビレットが 723 K で 20 分加熱後、長手方向(縦断面)に沿って切断された試料の様子を示したものである。破線で示した領域は加熱前の圧粉体に対応している。押出しの加熱段階において  $Zn_4Sb_3$  化合物の生成によって圧粉体が大きく膨張していることが確認された。その結果、押出しビレットの相対密度は、加熱前の約 80% から反応後の 60% に低下した。

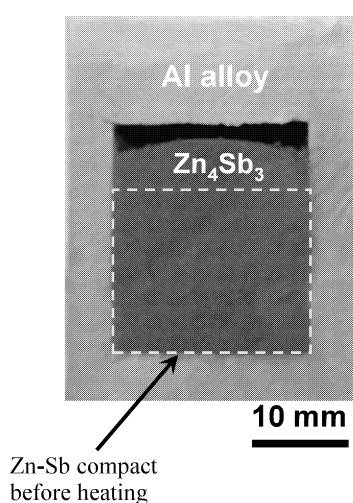


Fig. 2 A picture showing the longitudinal section of the billet after heating in the container at 723 K for 20 min. The dashed lines indicate the position of initial green compact.

Fig. 3 にそれぞれ 673 K と 723 K で押出しにより成形したバルク材の XRD パターンを示した。比較のため、圧粉体の XRD 回折結果も図に入れた。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、単一の  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$  相のピークから構成されている。この結果より、Zn-Sb 混合粉末の圧粉体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。

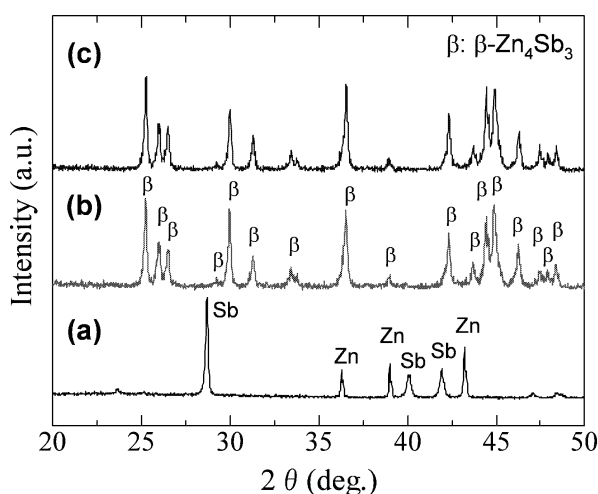
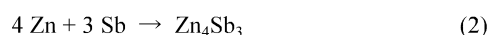


Fig. 3 XRD patterns of (a) green compact and hot-extruded  $Zn_4Sb_3$  bulk samples at (b) 673 K and (c) 723 K.

#### 3.2 $Zn_4Sb_3$ 化合物バルク材の押出し挙動

Fig. 4 に代表例として、押出し温度  $T = 723 \text{ K}$ 、押出し比  $R = 10$  の条件で押出し成形した場合の圧力-ストローク曲線を

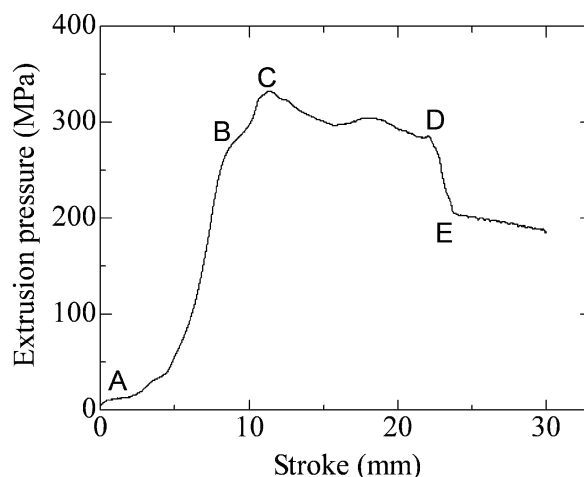


Fig. 4 A typical extrusion pressure vs. stroke curve under the condition of  $R = 10$  at 723 K.

示す。押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。B点までは押し操作を施す直前の加熱段階で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合金シースが塑性変形することにより圧力が急激に増加した。その後、B点でAl合金が押し出され、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Al合金が同時に押し出された。また押し出しの進行にしたがって、ピ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、結果として押し出し圧力が減る。D点では $Zn_4Sb_3$ 化合物はすべて押し出されたため圧力は急激に落ち、その後、E点以降はAl合金のみが押し出されていると考えられる。なお、押し出し比の増加や押し出し温度の減少に伴って押し出し圧力レベルが上昇することが確認された<sup>9-12)</sup>。

Fig. 5に異なる押し出し温度や押し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 $R \leq 10$ ,  $T=673$  Kの条件においては、押し出し製品の密度が低く、それに伴う押し出し製品にクラックが生じたことが確認された<sup>12,13)</sup>。しかしながら、 $R=7$ 以上、 $T=723$  Kの熱間押し出しで成形した製品は密度の高い健全なものであった。Fig. 6(a)と(b)は例として、熱間押し出しにより成形した押し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。さらに、押し出し材の縦断面(押し出し方向に平行する面)の写真(Fig. 6(c))から、定常押し出し段階で成形した丸棒の断面上において $Zn_4Sb_3$ 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った。

Fig. 7は $R=10$ ,  $T=723$  Kの条件で押し出し成形した $Zn_4Sb_3$ 化合物バルク材の縦断面における代表的な光学顕微鏡写真である。押し出しにおいて大きな塑性ひずみを与えたにも拘らず、押し出し方向に顕著に伸びた結晶粒が見られず、微細な等軸結晶粒(平均粒径が約 $5 \mu m$ )を有する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。これは熱間押し出しにおける動的再結晶が生じたためと思われる。一方、本研究では押し出し温度が

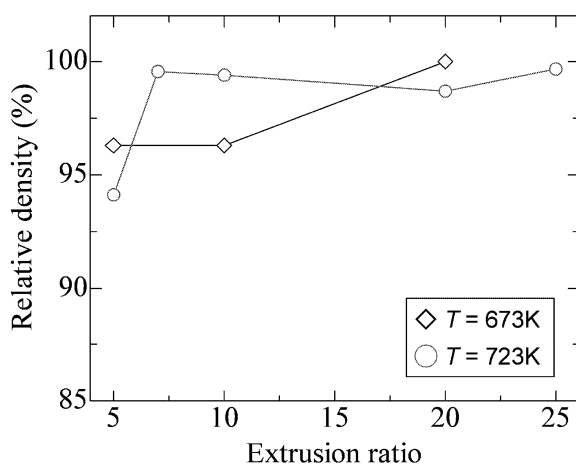


Fig. 5 Variation of relative density of extruded samples as a function of extrusion ratio.

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、押し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<sup>13-15)</sup>ことが実験結果から明らかになった。

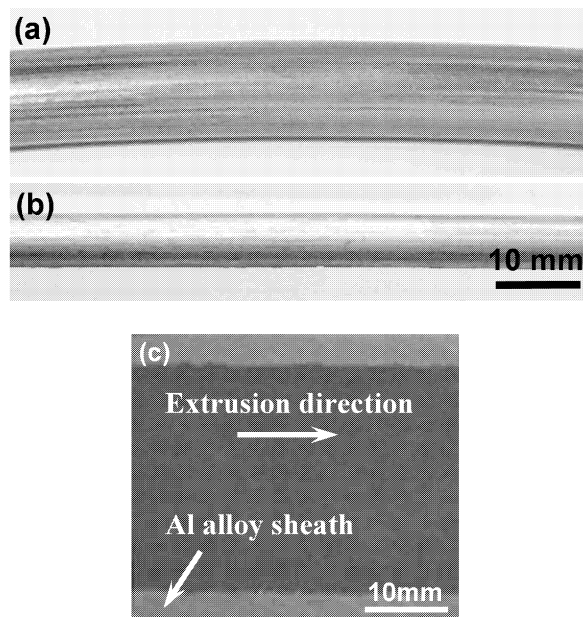


Fig. 6 Appearances of as-extruded  $Zn_4Sb_3$  samples with extrusion ratios of (a)  $R=7$  and (b)  $R=25$ . (c) Longitudinal section of the extruded sample.

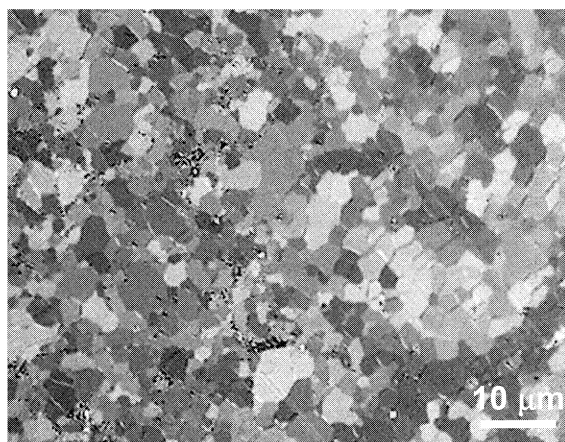


Fig. 7 A typical optical micrograph observed on the longitudinal section (parallel to the extrusion direction) of  $Zn_4Sb_3$  sample extruded at 723 K.

### 3・3 押し出し成形した $Zn_4Sb_3$ バルク材の熱電性質

Fig. 8に $R=7$ ,  $T=723$  Kの条件で押し出し成形した $Zn_4Sb_3$ バルク材のSeebeck係数 $\alpha$ と電気抵抗率 $\rho$ の温度依存性を示した。Seebeck係数、電気抵抗率ともに温度の上

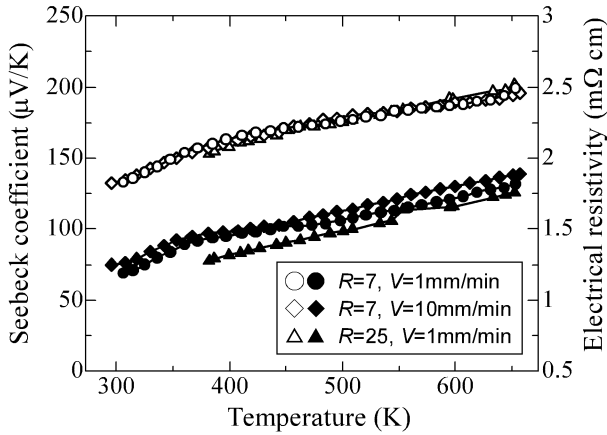


Fig. 8 Temperature dependence of the Seebeck coefficient and electrical resistivity of extruded  $Zn_4Sb_3$  samples under different conditions. The filled and unfilled symbols indicate electrical resistivity and Seebeck coefficient, respectively.

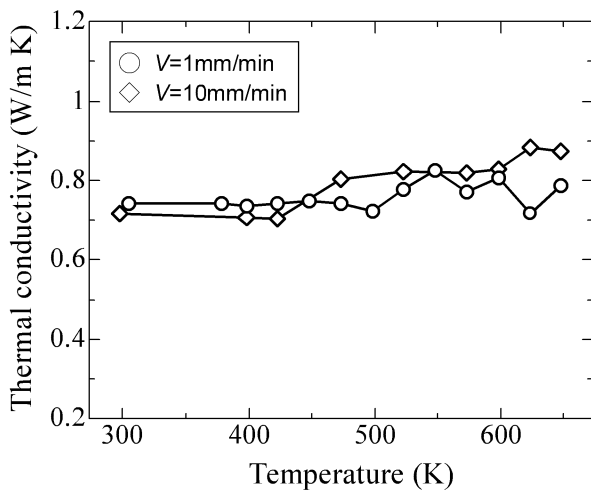


Fig. 9 Temperature dependence of thermal conductivity of  $Zn_4Sb_3$  samples extruded with an extrusion ratio of  $R = 7$  under different punch speeds.

昇に伴って増加した。本実験で異なる押し条件(例えば、押し比、押し速度)を用いたが、得られた押し製品の Seebeck 係数がほとんど同じであった。すなわち、Seebeck 係数への押し比や速度の影響が小さいと言える。しかしながら、押し条件は電気抵抗率への影響が大きいことが Fig. 8 から分かる。押し比が一定の場合、押し速度が小さいほど、電気抵抗率が低い。これは熱間押しにおける動的再結晶および押し後の静的再結晶と回復によるものと思われる。押し速度が遅くなると、押し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、Fig. 8 から見られるように、押し比が大きい( $R$

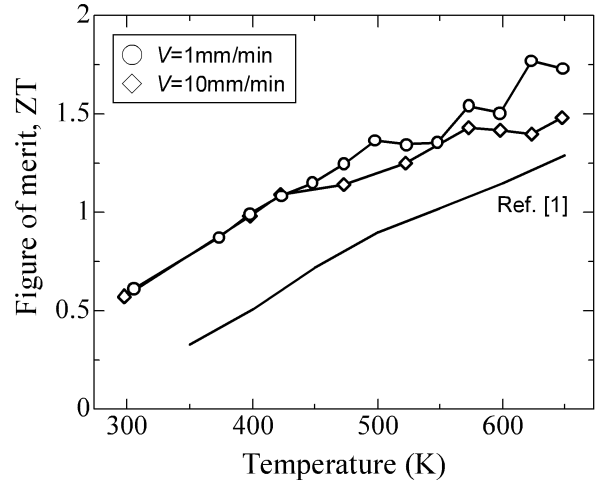


Fig. 10 Temperature dependence of dimensionless thermo-electric figure of merit of extruded  $Zn_4Sb_3$  samples. The inserted curve indicates the results reported in Ref. [1].

= 25)場合、成形した押し製品の電気抵抗率が小さくなった。前述したように、押しにおける動的お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、押し比が大きいほど、結晶粒径が小さくなる傾向も見られた。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<sup>7)</sup>は、ホットプレスにより作製した  $Zn_4Sb_3$  化合物の場合、結晶粒界が電気抵抗率への貢献が極めて小さいことが示された。本実験の場合、高押し比で成形した  $Zn_4Sb_3$  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<sup>16,17)</sup>、転位、変形誘起構造欠陥<sup>18)</sup>等)に関係すると考えられる。

Fig. 9 は、押し比を一定( $R = 7$ )とし、異なる押し速度で押し成形した  $Zn_4Sb_3$  バルク材の熱伝導率の温度依存性を示したものである。押し比が 1 mm/min の場合、実験データに若干のばらつきがあるが、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。これに対して、押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。Fig. 8 および Fig. 9 に示した電気抵抗率、熱伝導率の結果から、熱間押しの際で遅い押し速度を用いた方が、成形した  $Zn_4Sb_3$  バルク材の熱電性質の向上に有利であることが明らかになった。

Fig. 10 に、測定した押し材( $R = 7$ )の Seebeck 係数、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<sup>1)</sup>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  $Zn_4Sb_3$  押しバルク材が高い  $ZT$  値を示している。押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。著者が知っている範囲で、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。本実験で押し出し成形した  $Zn_4Sb_3$  バルク材はホットプレス材より熱伝導率の値(Fig. 9)がやや大きいにも拘らず、より高い ZT 値を有するのは、Seebeck 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。これは押し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 合金のシースに封入されたため、熱間押し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。

熱電性質に及ぼす押し出し比の影響については、Fig. 8 に示したように、押し出し比の大きい方が成形した材料は低い電気抵抗率を有する。一方、押し出し比が大きい( $R > 10$ )場合、押し出し製品の直径が小さいため、レーザーフラッシュ法により熱伝導率を評価するのは困難であるが、押し出し比の増加に伴う結晶粒の微細化によって、熱伝導率が低下することが知られている。したがって、高押し出し比で成形した  $Zn_4Sb_3$  バルク材は、電気抵抗率と熱伝導率の低下による熱電性質の更なる向上が期待できる。例えば、押し出し比  $R = 25$  の場合、 $R = 10$  の熱伝導率を仮定しても、Fig. 8 に示した Seebeck 係数と電気抵抗率を用いて計算した ZT は 1.96 に達する(623 K)。

#### 4. 結 言

本研究では、Zn と Sb の二種類金属粉末を出発原料として用い、高熱電性能を有する  $Zn_4Sb_3$  バルク材の新しい成形技術として粉末押し出し法を提案し、押し出し挙動、押し出し製品の健全性および熱電性能に及ぼす押し出しパラメータの影響について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) Zn と Sb 混合粉末による熱間押し出しの一工程で粉末間の化学反応による  $Zn_4Sb_3$  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ができる。

(2) 押し出し比  $R = 7$  以上、723 K のような熱間押し出し条件で、緻密・健全な  $Zn_4Sb_3$  単相バルク材が得られる。

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

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

(5) 押し出し成形した  $Zn_4Sb_3$  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、Seebeck 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  $ZT = 1.77$  という現在世界で同材料の最高熱電性質を得た。

#### 謝 辞

本研究は、天田金属加工機械技術振興財団の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当時の東北大学大学院生辻村潤一氏、神山望氏に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) T. Caillat, J.-P. Fleurial and A. Borshchevsky, *J. Phys. Chem. Solids*, 58 (1997), 1119-1125.
- 2) T.J. Zhu, X.B. Zhao, M. Yan, S.H. Hu, T. Li and B.C. Zhou, *Mater. Lett.*, 46 (2000), 44-48.
- 3) T. Souma, G. Nakamoto and M. Kurisu, *J. Alloy Comp.*, 340 (2002), 275-280.
- 4) L.T. Zhang, M. Tsutsui, K. Ito and M. Yamaguchi, *J. Alloy Comp.*, 358 (2003), 252-256.
- 5) S.-C. Ur, I.-H. Kim and P. Nash, *Mater. Lett.*, 58 (2004), 2132-2136.
- 6) 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.
- 7) K. Ueno, A. Yamamoto, T. Noguchi, T. Inoue, S. Sodeoka and H. Obara, *J. Alloy Comp.*, 392 (2005), 295-299.
- 8) V. Izard, M.C. Record, J.C. Tedenac and S.G. Fries, *Calphad*, 25 (2001), 567-581.
- 9) 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.
- 10) 辻村潤一・神山望・西村圭央・陳中春・藤田文夫, 平成 18 年度日本金属学会秋期大会講演概要集, (2006), 178.
- 11) Z. Chen, J. Tsujimura and F. Fujita, *Proc. of 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Mater. Process. for Proper. and Perform.*, (2006), 190-192.
- 12) 辻村潤一・神山望・陳中春・藤田文夫, 平成 19 年度塑加連講演, (2007), 197-198.
- 13) 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.
- 14) 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.
- 15) Z. Chen, J. Tsujimura and F. Fujita, *Proc. of 2008 World Cong. on Powder Metall. & Particulate Mater.*, (2008), 1435-1443.
- 16) G.R. Miller and C.Y. Li, *J. Phys. Chem. Solids*, 26 (1965), 173-177.
- 17) J. Horák, J. Navrátil and Z. Starý, *J. Phys. Chem. Solids*, 53 (1992), 1067-1072.
- 18) Z. Chen, K. Suzuki, S. Miura, K. Nishimura and K. Ikeda, *Mater. Sci. Eng. A*, 500 (2009), 70-78.