

鉄鋼工場廃熱発電用高性能熱電変換材料の創製

研究代表者 鳥取大学大学院工学研究科 教授 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つれて、鉄鋼工場等産業分野から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は、省エネルギー技術として注目されている。工場廃熱を電力に変換させるためには、廃熱温度により広範囲の熱電材料が要求されるが、鉄鋼工場の場合、熱延加熱炉排熱等 300～600°C のような中温範囲で効率の良い熱電変換材料が不可欠である。従来、中温領域で高い性能を示す PbTe 系材料が検討されていたが、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、半導体化合物 Zn_4Sb_3 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いる。例えば、400°C では Zn_4Sb_3 化合物の無次元熱電性能指数 $ZT=1.3$ という高い値を示しており¹⁾、鉄鋼工場等産業や民生分野から捨てられている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^{2,3)}やホットプレス法^{1,4-7)}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違いが生じるため、試料にクラックが入りやすい⁸⁾。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 相の生成、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。

鉄鋼工場廃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、粉末の「反応-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図る。 Zn_4Sb_3 バルク材の押出し成形挙動、相・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を明らかに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、亜鉛(Zn)とアンチモン(Sb)の2種類の金属粉末を用いた。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、機械的性質を改善することを主な目的として、平均粒径 50nm 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、金属シースに真空封入した。真空封入したビレットを 673～723 K、押出し比 5～25、押出し速度 1～10 mm/min の条件で熱間押出しを行った。ここでは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する

試みを行っている。

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、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、ゼーベック係数を定温傾斜法、電気抵抗率を 4 端子法、熱伝導率をレーザフラッシュ法によりそれぞれ測定し、無次元熱電性能指数(ZT)を次式により求めた。

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa} \quad (1)$$

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)により破壊靱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 バルク材の押出し挙動と組織

Fig. 1 に、押出し温度 $T = 723 \text{ K}$ 、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 点から B 点までは、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、金属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 点では金属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、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、その後、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^{9),10)}。

一方、押出し成形した試料の密度については、 $R \geq 7$ 、 $T = 723 \text{ K}$ の条件下で、SiC 粒子添加の有無にかかわらず、99%以上の高い相対密度を有する押出しバルク材が得られた。また、成形した試料は、外観上欠陥がなく、健全であることが確認された。

Fig. 2 に、異なる SiC 添加量を有し、723 K で押出しにより成形した試料の XRD パターンを示

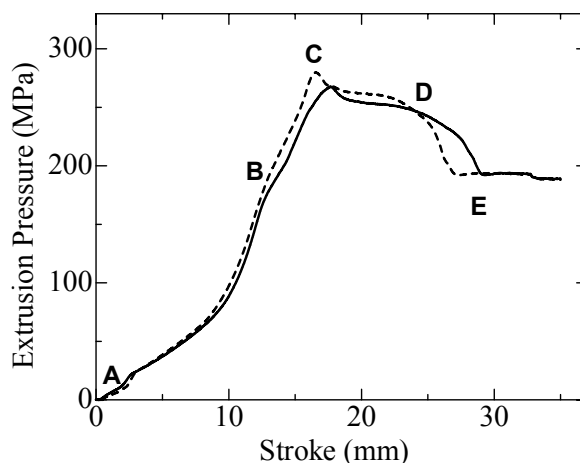


Fig. 1 Extrusion pressure vs. stroke curves under the conditions of $R = 7$ at 723 K. The solid and dotted lines correspond to the curves without and with 1%SiC addition, respectively.

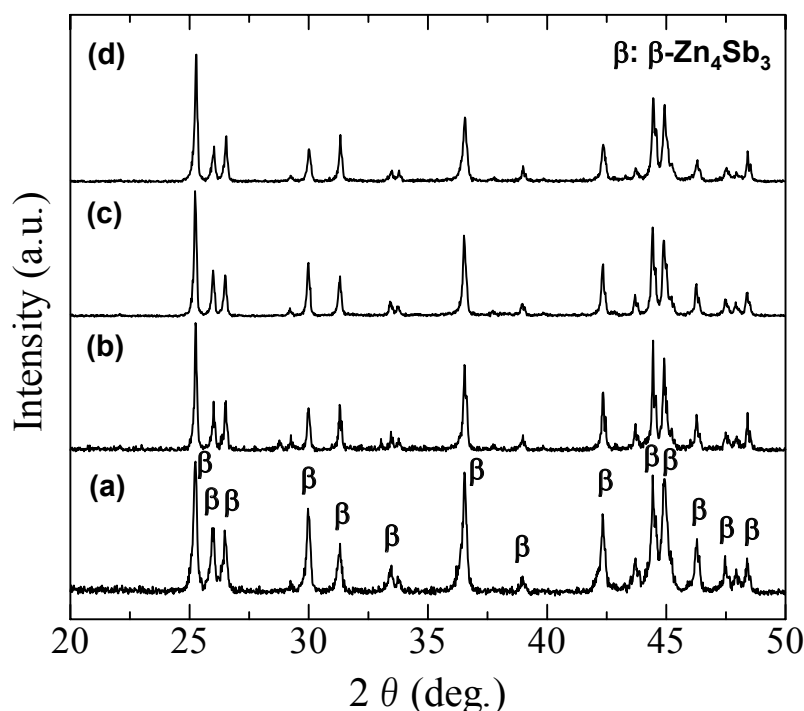


Fig. 2 XRD patterns of hot-extruded Zn_4Sb_3 bulk samples containing (a) 0%, (b) 1%, (c) 3%, and (d) 5% SiC.

した。本実験条件下で、SiC 粒子を添加した試料は、無添加のものと同様な XRD パターンを示し、単一の $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 相のピークから構成されている。したがって、ZnとSbの混合粉末が押出しの段階で確かに(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を示している。なお、明瞭な SiC 相のピークが見られなかったことは、SiC 粒子の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。



熱間押出しで成形した Zn_4Sb_3 化合物の組織については、押出しにより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伸びた結晶粒が観察されず、微細な等軸結晶粒を有する組織が形成されたことを確認した。これは熱間押出しにおける動的再結晶および押出し直後の静的再結晶によるものと思われる。Fig. 3(a)と(b)は、それぞれ無添加、1%SiC を添加した押出し材を4点曲げ試験後の破断面のSEM写真である。無添加材の破面は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(Fig. 3(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 化合物の破壊靱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パラメータおよび SiC 粒子添加の影響

Fig. 4 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

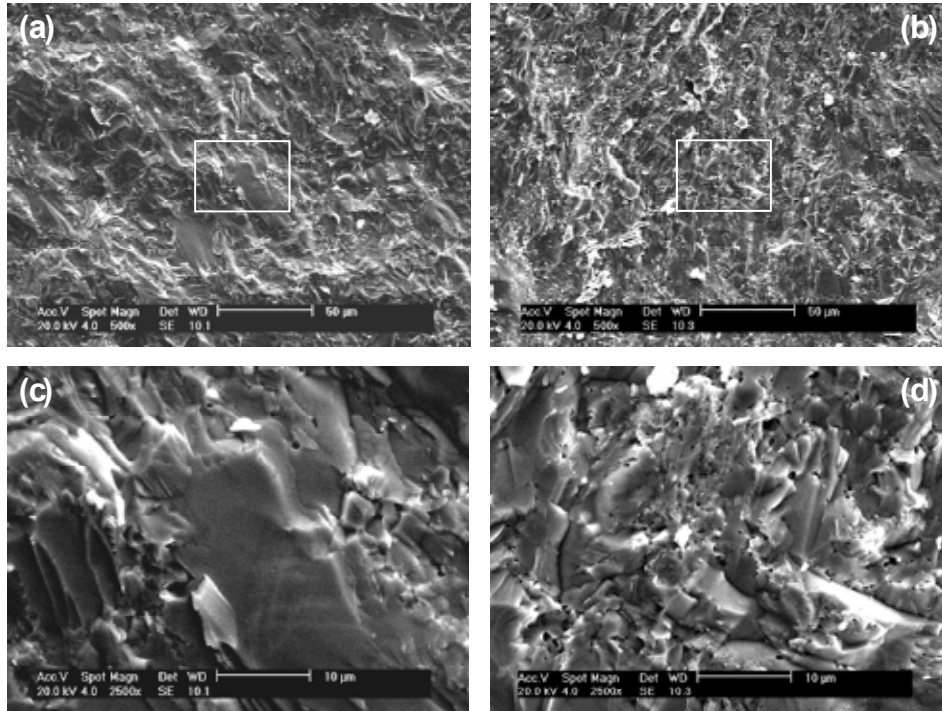


Fig. 3 SEM images of the Fracture surfaces of extruded Zn_4Sb_3 samples after 4-point bending tests. (a) 0%SiC and (b) 1%SiC. (c) and (d) are magnified images for the areas of the white frames shown in (a) and (b), respectively.

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 Fig. 4 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。これは押出しにおける再結晶と回復に関係すると思われる。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、Fig. 4 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よび静的再結晶によって、

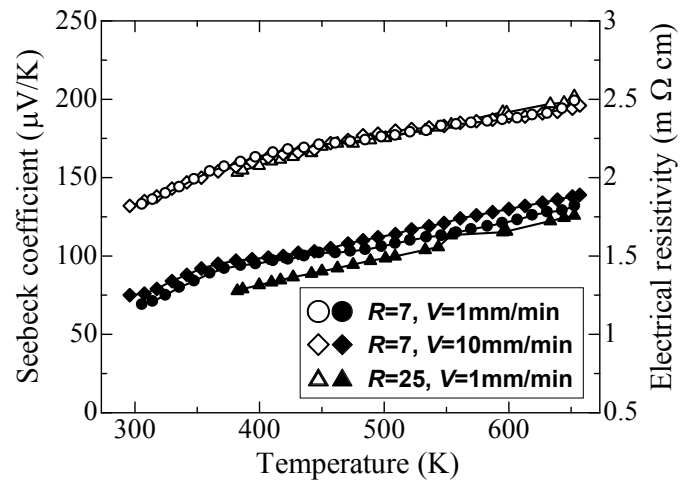


Fig. 4 Temperature dependence of the Seebeck coefficient and electrical resistivity of extruded Zn_4Sb_3 samples. The filled and unfilled symbols indicate electrical resistivity and Seebeck coefficient, respectively.

細かい結晶粒を有する組織が形成された。また、押し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⁷⁾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、高押し出し比で成形した Zn_4Sb_3 バルク材の電気抵抗率の低下は、熱間押し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^{11,12)}、転位、変形誘起構造欠陥¹³⁾等)に関連すると考えられる。熱伝導率に関しては、押し出し比が 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。押し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。

Fig. 5 に無次元熱電性能指数 ZT の温度変化を示した。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 押し出しバルク材の方が高い ZT 値を示している。押し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、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低いことによるものである。これは押し出し成形した製品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、原料粉末が金属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極めて低いことによると思われる。

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。本実験では機械的性質の改善に着目し、強化剤としてナノサイズの SiC 粒子を用いた。Fig. 6 に SiC の添加量ごとのゼーベック係数と電気抵抗の温度依存性を示した。SiC 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 450K 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。無添加のものより増加した原因としては、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

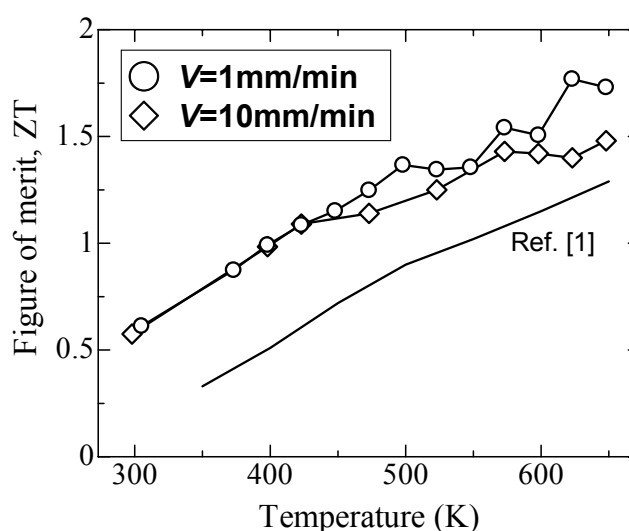


Fig. 5 Temperature dependence of dimensionless thermoelectric figure of merit of extruded Zn_4Sb_3 samples. The inserted curve indicates the results reported by Caillat *et al*¹⁾.

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。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 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 添加による電気抵抗率の低下は、Fig. 4 に示した押出し比の増加による低下に似ており、今後更なる検討が必要である。

Fig. 7 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 100W/mK 以上と、 Zn_4Sb_3 に比べるとはるかに高い値を示す。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、単純な複合熱伝導率の大きさの影響の方が大きくなり、全体として熱伝導率は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。

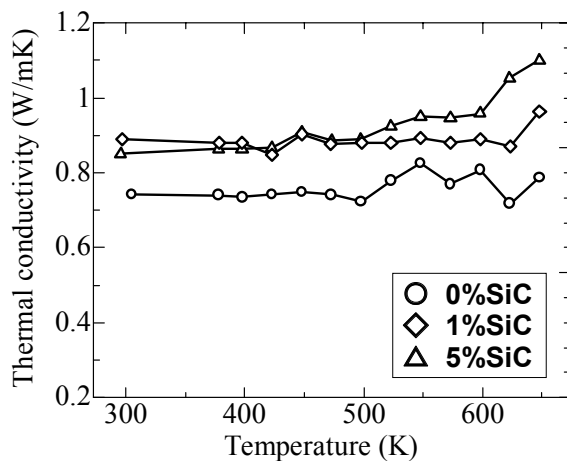


Fig. 7 Temperature dependence of thermal conductivity of Zn_4Sb_3 samples with different amounts of SiC particles.

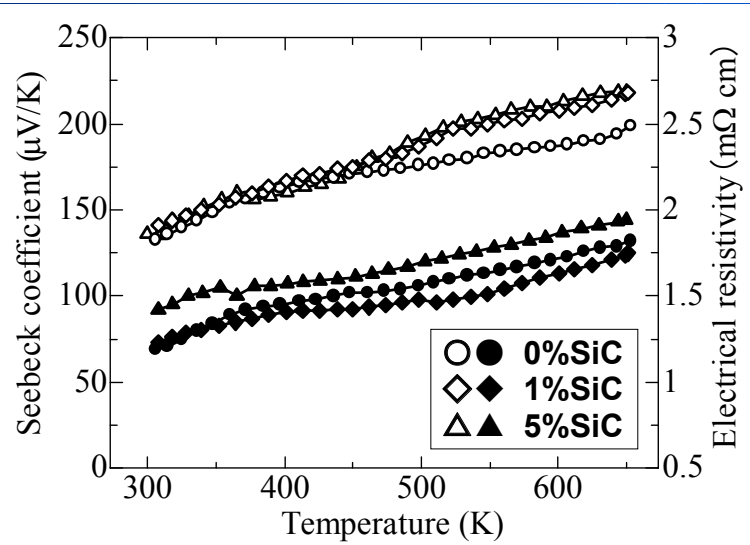


Fig. 6 Temperature dependence of the Seebeck coefficient and electrical resistivity of extruded Zn_4Sb_3 samples with different amounts of SiC particles. The filled and unfilled symbols indicate electrical resistivity and Seebeck coefficient, respectively.

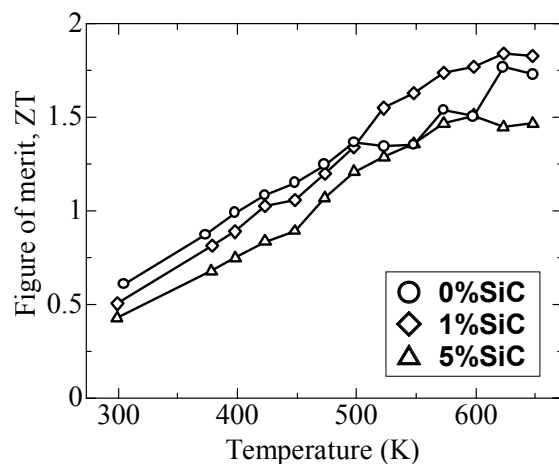


Fig. 8 Temperature dependence of dimensionless thermoelectric figure of merit of extruded Zn_4Sb_3 samples with different amounts of SiC particles.

Fig. 8 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%添加試料については、500K 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。Fig. 6、Fig. 7 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%添加試料では大きな ZT の低下を示した。

3.3 Zn_4Sb_3 バルク材の機械的性質に及ぼす SiC ナノ粒子添加の影響

Fig. 9 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。Fig. 10 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、その後さらに SiC 粒子を添加すると曲げ強度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凝集が生じやすくなるためと考えられる。

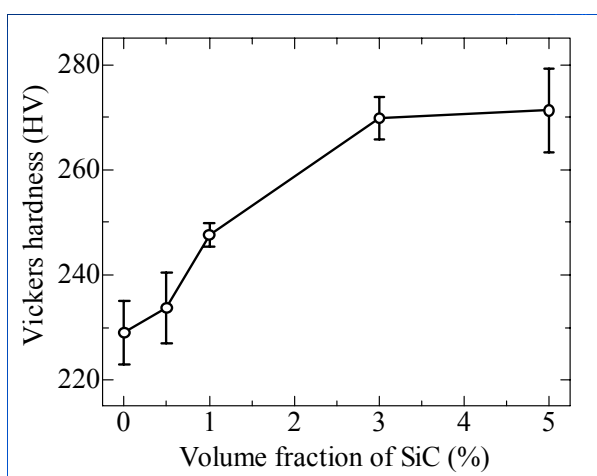


Fig. 9 Vickers hardness of extruded Zn_4Sb_3 samples as a function of volume fraction of SiC particles.

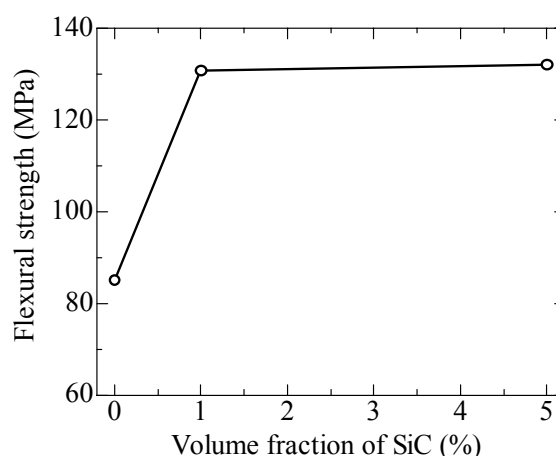


Fig. 10 Variation of flexural strength of extruded Zn_4Sb_3 samples with volume fraction of SiC particles.

なお、押出し成形した Zn_4Sb_3 バルク材の破壊靱性については、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、破壊靱性が約 50%向上したが、さらに SiC 粒子の量を増やすと破壊靱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 粒子の導入により靱性向上の傾向が見られるが、破壊靱性値としてはまだ小さく、さらなる改善が要求される。今後は、 Zn_4Sb_3 バルク材の破壊靱性に及ぼす 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、ナノサイズの SiC 粒子を Zn_4Sb_3 に 1%導入することによって、熱電性質が改善されると同時に、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 粉末を出発原料として用い、粉末の「反応-押出しプロセス」を検討し、 Zn_4Sb_3 バルク材の押出し成形挙動および熱電性質・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。熱間押出しの一工程で Zn と Sb 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確認された。押出し比や押出し速度等の加工パラメータは、 Zn_4Sb_3 バルク材の熱電性質に大きな影響を与え、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。本研究の条件下で押出し成形した Zn_4Sb_3 バルク材は、従来のホットプレス材に比べ、無次元熱電性能指数が約 36% 向上した。また、ナノサイズの SiC 粒子を 1% 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。今後、押出し成形した Zn_4Sb_3 バルク材の破壊靱性の更なる向上が必要である。

謝辞 本研究を遂行するにあたり、財団法人JFE21世紀財団から技術研究助成のご支援を賜りました。ここに記して深謝の意を表します。

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) Z. Chen, J. Tsujimura and F. Fujita, *Proc. of 5th Int. Conf. on Mater. Process. for Proper. and Perform.*, (2006), 190-192.
- 10) Z. Chen, J. Tsujimura and F. Fujita, *Proc. of 2008 World Cong. on Powder Metall. & Particulate Mater.*, (2008), 229-237.
- 11) G.R. Miller and C.Y. Li, *J. Phys. Chem. Solids*, 26 (1965), 173-177.
- 12) J. Horák, J. Navrátil and Z. Starý, *J. Phys. Chem. Solids*, 53 (1992), 1067-1072.
- 13) Z. Chen, K. Suzuki, S. Miura, K. Nishimura and K. Ikeda, *Mater. Sci. Eng. A*, 500 (2009), 70-78.