

氏名	り けんき 李 劍輝
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料物性学専攻
学位論文題目	炭化ホウ素基複合材料の熱電特性に関する研究
指導教官	東北大学教授 平井 敏雄
論文審査委員	主査 東北大学教授 平井 敏雄 東北大学教授 渡邊 龍三 東北大学教授 後藤 孝

論文内容要旨

第1章 緒論

環境問題に関連して、熱電変換技術が注目されている。熱電変換効率は性能指数(Z)の大きい材料を用い、動作温度を高くするほど上昇することから、高い性能指数を有する高温熱電材料の開発が必要である。従来1000 K付近の高温域で比較的高い性能指数を有する熱電材料として、Si-Ge合金、カルコゲン化合物、 FeSi_2 、 SiC などが知られているが、使用中に組成や結晶構造が変化して、特性が劣化するのが問題になっている。一方、炭化ホウ素(B_4C)をはじめとするホウ素リッチなホウ化物は、高温安定性が優れ、1000 K以上の温度域でも Z がさらに増加することから、有望な高温熱電材料である。しかし、 B_4C の非化学量論組成の範囲や性能指数の組成による変化については明らかではない。また、 B_4C を熱電発電材料として実用化するためには、その性能指数をさらに大きくすることも重要である。

B_4C のゼーベック係数(α)は構造欠陥に大きく依存することから、 B_4C 中に第二相を微細に分散させ、積層欠陥や粒界などを導入することにより、複合材料の α が増大することが期待される。また、電気伝導度(σ)の高い第二相を分散させて、複合材料の σ を大きくすることにより、性能指数を向上させることが可能になる。

B_4C 中に分散する第二相としては、 B_4C との両立性が優れ、熱電性能も優れた高温材料である必要がある。本研究では、このような候補材料として、 B_4C と反応しない、しかも α が高い SiB_4 、 SiB_6 、 SiB_{14} 、 SiC や、 σ が高い W_2B_5 、 TiB_2 、 YB_6 などのホウ化物を選んだ。さらに、これらの複合材料を熔融凝固し、共晶や包晶反応を利用して、 B_4C のマトリックス中にこれらのホウ化物を析出させ、分散相の組織や形状を制御して、熱電性能を向上することを試みた。

第2章 実験方法

出発原料の粉体を種々の割合で秤量・混合し、圧粉成型した後、Ar雰囲気中でアーク溶解しボタン状試料（約20mmφ×5mm）を作製した。得られた試料をAr気流中、種々の条件で熱処理した。

溶解したまま、および熱処理を施した試料の生成相と結晶構造を粉末X線回折法（CuK α 線）により調べた。走査型および透過型電子顕微鏡を用いて組織を観察した。ゼーベック係数（ α ）は、薄片状試料（10mm×4mm×0.2mm）を用い、光交流法により測定した。 α の符号は直流法により確認した。Van der Pauw法により、ホール電圧を測定し、キャリア濃度（ n ）およびホール移動度（ μ_H ）を計算した。電気伝導度（ σ ）は、短冊状試料（10mm×4mm×2mm）を用い、四端子法により測定した。熱伝導度（ κ ）は、円板状試料（10mmφ×2mm）を用い、レーザーフラッシュ法により測定した。測定は真空中あるいはAr雰囲気中、約1100Kまでの温度範囲で行った。性能指数は、 $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ の式により計算した。

第3章 B-C系固溶体

アーク溶解法により5～25at% Cの範囲でB-C系の試料を作製した。B-C系固溶体の非化学量論組成の範囲は約10～20at% C（B₉C～B₄C）であり、この範囲では、格子定数はC量の増加とともに減少した。

B-C系試料の α はB/Cモル比によって、異なる温度依存性を示した。 σ は温度の上昇とともに増大する半導体的な挙動を示した。室温での μ_H は1～10cm²·V⁻¹·sec⁻¹で、温度の上昇とともに μ_H は増加した。 n の値は10¹⁸～10¹⁹cm⁻³であった。固溶範囲では、 κ の温度依存性はほとんどなかった。ZTは温度の上昇とともにほぼ指数関数的に増加した。C量の増加とともに κ は単調に増大した。固溶範囲では、 α 、 σ 、ZTはB₅C～B_{6.5}Cの組成で極小、B₄Cの組成で極大になった。1100 Kで得られた最大のZTは0.15であった。

第4章 B-Si系複合材料

80～97mol%Bの組成で溶解したB-Si系の試料を1663 Kで熱処理し、SiB₁₄-SiB₆-Si複合材料を作製した。溶解したままの試料では、SiB₁₄と遊離Siの2相が共存した。熱処理によって、80および86mol%Bの試料では、遊離SiとSiB₁₄が反応してSiB₆に変化し、94と97mol%Bの試料では、遊離SiがSiB₁₄中に拡散固溶してSiB₁₄単相が得られた。また、熱処理に伴う積層欠陥の生成・消失も認められた。

熱処理によって、 σ と κ は低下したが、 α とZTは5.4ksの熱処理によって増大し、19.8ksの熱処理によって低下した。熱処理による α の顕著な増大は、マトリックス相内への積層欠陥の発生に関係しているものと思われる。1100 Kで得られた最大のZTは、86mol%Bの組成の試料を5.4ks熱処理したもので、ZTは0.14であった。

第5章 B-C-Si系複合材料

B_4C 、Si、BおよびSiC粉体を原料として、 B_4C-SiB_n ($n=4, 6, 14$) および B_4C-SiC 複合材料を作製した。溶解したままの B_4C-SiB_n 系の試料では B_4C 、 SiB_{14} と遊離Siの3相が共存した。5.4ksの熱処理によって SiB_4 相が生成した。19.8ks熱処理すると、 SiB_4 が消失するとともに、 SiB_6 が生成し、 B_4C+SiB_6 の2相の試料、およびSiが B_4C および SiB_{14} へ固溶した単一相の B_4C や B_4C+SiB_{14} の2相の試料が得られた。

溶解したままの B_4C-SiB_n 系の試料では、 B_4C の α はSiの固溶によって800 K付近で極大を示した。 σ は遊離Siの共存によって増大し、金属的な電気伝導を示した。 κ はSiの固溶によって上昇し、Bの固溶によって低下した。熱処理によって κ は変化しなかったが、 σ は低下した。 α は5.4ksの熱処理によって増大し、19.8ksの熱処理を行うと、 B_4C に近い組成の試料の α は低下したが、それ以外の試料の α はさらに増大した。1100 Kで得られた最大のZTは0.4であった。

B_4C-SiC 系は擬二元共晶系であり、共晶組成が約50~55mol% B_4C であった。SiC量の増加とともに、低温域での σ および α とZTは共晶組成付近で極大を示した。

第6章 B-C-W系複合材料

B_4C 、WB、WCおよびB粉体を原料として、 $B_4C-W_2B_5-WB_4$ 系複合材料を作製した。 $B_4C-W_2B_5$ 系は擬二元共晶系であり、共晶組成が約20mol% B_4C であった。Wは B_4C に固溶しなかった。

W_2B_5 と WB_4 量の増加とともに、 σ と κ は増大し、 α とZTは低下したが、2mol% W_2B_5 (約12mass% W)を含む試料のZTは B_4C とほぼ同程度で、1100Kで0.1であった。

第7章 B-C-Ti系複合材料

B_4C 、 TiB_2 、BおよびC粉末を原料として、 B_4C-TiB_2 系複合材料を作製した。 B_4C-TiB_2 系は擬二元共晶系であり、共晶組成が約75mol% B_4C であり、微細なラメラ状共晶組織が認められた。Tiは B_4C に固溶しなかった。

TiB_2 量の増加とともに、 σ と μ_H は顕著に増大し、2~10mol% TiB_2 の組成で κ は極小、 α とZTは極大を示した。6mol% TiB_2 を含む試料は最大のZTの値を示し、1100Kで0.55であった。

第8章 B-C-Y系複合材料

B_4C 、 YB_6 およびB粉体を原料として、 B_4C-YB_n ($n=6, 66$ 等)系複合材料を作製した。B-C-Y系の高濃度B組成域での相状態図を作成した。 B_4C-YB_6 二相域は擬二元共晶系であり、共晶組成が約60mol% B_4C であった。溶解した B_4C-YB_6 系の試料では、少量の不純物相 (YB_{12} や YB_{66})も共存した。

B₄C-YB₆共晶系の試料では、YB₆量の増加とともに μ_H 、 n 、 σ 、 κ は増大し、 α とZTは低下したが、B₄Cに近い組成の試料の α とZTは、B₄Cの値よりも大きかった。1100 Kで最大のZTは0.54であった。B₄C-YB₆₆包晶系の試料では、 α は500～800 Kで極大を示し、 σ 、 κ とZTはYB₆₆量の増加とともに低下した。

第9章 総括

本研究では、アーク溶解および熱処理により、包晶や共晶反応を利用して、種々のB₄C基複合材料の作製を試み、以下の結果を得た。

(1) B-C系固溶体では、固溶範囲は約10～20at % C(B₉C～B₄C)であった。 κ はC量の増加とともに増大し、 α 、 σ 、ZTはB₅C～B_{6.5}Cの組成で極小、B₄Cの組成で極大を示した。ZTは温度上昇とともに指数関数的に増加し、1100 Kで最大のZTは0.15であった。

(2) B-C-Si包晶系では、溶解したままの試料ではB₄C+SiB₁₄+Siの3相が共存し、熱処理によってSiの拡散固溶、SiB₄の生成と消失、SiB₆の生成および積層欠陥の発生が認められた。熱処理によって σ は低下したが、 α はある熱処理時間(5.4ks)で極大を示した。1100 Kで最大のZTは0.4であった。

(3) B₄C-W₂B₅、B₄C-SiC、B₄C-YB₆、B₄C-TiB₂系は擬二元共晶系であり、共晶組成はそれぞれ20、50～55、60、75mol % B₄Cで、いずれも微細なラメラ状共晶組織が認められた。YB₆やTiB₂などの第二相を少量添加することによって、ある組成でZTは極大を示すことが明らかにした。共晶組成がB₄Cに近く、共晶組織が微細であるほど、ZTの向上は顕著である。1100 Kで得られた最大のZTはB₄C-TiB₂系で0.55であった。

図1に従来報告されているホウ化物系熱電材料(図中破線で示した)と本研究で得られたB₄C基複合材料(図中●、■、▼、▲印)のZTの温度依存性を示す。本研究によって見出されたB₄C-TiB₂系およびB-C-Y系複合材料は、最高レベルの熱電性能を有していることがわかる。

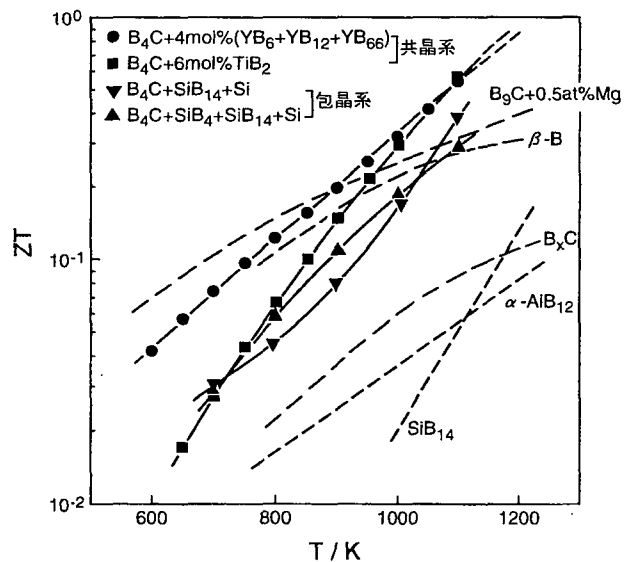


図1 いくつかのホウ化物と本研究で作製した複合材料の無次元化性能指数(ZT)の温度依存性

論文審査の結果の要旨

本研究は、アーク溶解法によるB-C-M(M: Si, W, Ti, Y)系の種々の B_4C 基複合材料の作製を試み、それらの相関係および熱電性能と微細組織の関係を調べ、優れた高温熱電材料を探索したものであり、全文9章よりなる。

第1章は緒論であり、高温熱電材料開発の現状、ホウ化物の結晶構造と熱電特性、第二相を分散することによって熱電性能が向上する可能性を述べている。

第2章では、試料の作製方法、組織と物性（ゼーベック係数(α)、電気伝導度(σ)、熱伝導度(κ)、無次元化性能指数(ZT))の評価方法について述べている。

第3章では、溶解法によりB-C系の試料を作製し、炭化ホウ素の固溶範囲は約10~20 at% C($B_9C \sim B_4C$)であり、 κ はC量の増加とともに増大し、 α 、 σ 、ZTは $B_5C \sim B_{6.5}C$ の組成で極小、 B_4C の組成で極大になり、1100 Kで最大のZTは0.15であることを明らかにしている。

第4章では、溶解したB-Si系の試料を1663 Kで熱処理し、 SiB_{14} - SiB_6 -Si複合材料を作製した。 α とZTは5.4 ksの熱処理によって増大し、19.8 ksの熱処理によって低下する傾向が認められた。 α の顕著な増大は、熱処理に伴う積層欠陥の発生に関係していることを確認している。

第5章では、 B_4C - SiB_n ($n=4,6,14$)および B_4C -SiC複合材料を作製した。 B_4C - SiB_n 包晶系では、熱処理によるSiの拡散固溶、 SiB_4 の生成と消失、 SiB_6 の生成を確認し、熱処理によって α を大きく増大することができた。ZTは1100 Kで最大0.4であった。 B_4C -SiC擬二元共晶系では、共晶組成は約50~55 mol% B_4C で、 σ 、 α 、ZTは共晶組成付近で極大を示すことを明らかにしている。

第6章では、 B_4C - W_2B_5 擬二元共晶系複合材料を作製した。共晶組成は約20 mol% B_4C で、 W_2B_5 量の増加とともに σ と κ は増大し、 α とZTは低下する傾向にあるが、2 mol% W_2B_5 (約12 mass% W)を含む試料のZTは800 K以下での温度域では B_4C よりも大きいことを明らかにしている。

第7章では、 B_4C - TiB_2 擬二元共晶系複合材料を作製した。共晶組成は約75 mol% B_4C で、微細なラメラ状共晶組織が認められた。 TiB_2 量の増加とともに σ は顕著に増大し、2~10 mol% TiB_2 の組成で κ は極小、 α とZTは極大を示すことを明らかにしている。ZTは1100 Kで最大0.55の値を得ている。

第8章では、 B_4C - YB_6 擬二元共晶系複合材料を作製した。共晶組成は約60 mol% B_4C であり、少量の YB_6 を含む試料の σ は顕著に増大し、 α とZTは B_4C の値よりも大きいことを明らかにし、1100 Kで最大0.54のZTを得ている。

第9章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめている。

以上要するに本論文は、包晶や共晶反応を利用して分散相の組織や形状を制御することにより、ホウ化物の中で最高の熱電性能を有する B_4C 基複合材料の合成に成功したものであり、高温熱電材料の開発に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。