アーク溶解法による B-C 系固溶体の作製とその熱電性能

後藤 孝, 李 剣輝, 平井 敏雄

東北大学金属材料研究所, 〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1.

Preparation of B-C System Solid Solutions by Arc Melting and their Thermoelectric Properties

Takashi Goto, Jianhui Li and Toshio Hirai

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980-77.

Received November 30, 1995

SYNOPSIS

B-C system compounds were prepared by arc melting in argon atmosphere using B_4C , B and C powders. The non-stoichiometric composition of the B-C compounds ranged between 10 and 20at%C. The maxima of the Seebeck coefficient values were observed at 20at%C (B_4C), and the greatest value was 270 $\mu V/K$ at 1100K. The electrical conductivity increased with increasing carbon content in general, but had minimum at 17at%C (B_5C). The thermal conductivity increased with increasing carbon content. The thermoelectric figure of merit values (Z) decreased with increasing carbon content, but the Z values showed maximum at 20at%C (B_4C). The greatest ZT value of B_4C at 1100K was 0.15.

KEY WORDS

boron carbide, non-stoichiometry, arc melting, high temperature, thermoelectric properties

1 緒 言

炭化ホウ素は、高温で化学的耐熱性が高く、優れた熱的および電気的性質を有することから、高温熱電材料として数多くの研究例が報告されている^{1,2)}。従来、溶解法³⁾、ホットプレス法⁴⁾、CVD法⁵⁾などの方法で試料が作製され、それらの熱的・電気的性質についても調べられているが、かなり異なった値が報告されている。その原因の一つとして、炭化ホウ素の広い非化学量論組成域の存在が関係しているものと考えられる。例えば、ホットプレス法で試料を作製する場合には黒鉛ダイスが一般に使われるが、そのダイスから炭素が試料中に拡散しやすい。また、電子ビーム法等の溶解法では、高真空下でホウ素が揮散しやすいことや、冷却時に炭素が偏析しやすいことが報告されてい

る⁶⁾。一方、アルゴン雰囲気1気圧下でのアーク溶解法では、ホウ素の揮散はほとんど起こらず、銅ハース上で溶解・凝固するため、るつぽからの炭素の拡散もない⁷⁾。そこで、本研究では、アルゴンアーク溶解法により種々の非化学量論組成の炭化ホウ素を作製し、それらの非化学量論組成と熱電性能（ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導度）の関係を調べた。

2 実験方法

B_4C , CおよびB粉体を種々の割合で秤量・混合し、それらの混合粉体を少量のアセトンとともにメノウ乳鉢中で混合した後、ペレット状（約15mm ϕ × 5mm）に圧粉成型した。これらのペレットをタングステン電極を用い、アルゴン雰囲気中でアー

ク溶解しボタン状試料を作製した。試料の密度の測定を、トルエン中、アルキメデス法により行った。試料を樹脂中に埋め込み、金相学的に研磨して、最終的にダイヤモンドペースト ($0.3\mu\text{m}$) を用いて表面を鏡面研磨した。微細組織を SEM, TEM および EPMA を用いて観察した。結晶構造を粉末 X 線回折 (XRD) 法 ($\text{CuK}\alpha$ 線) により調べた。発光分光分析法により, B, C および不純物 (W など) の化学分析を行った。

ボタン状試料から短冊状試料 ($10\text{mm} \times 2\text{mm} \times 4\text{mm}$) を切り出し、光交流法⁸⁾により $0.3 \sim 0.8\text{K}$ の温度差で熱起電力を測定しゼーベック係数 (α) を求めた。光交流法での測定値が、通常の定常法による結果と一致することを確認した⁹⁾。電気伝導度 (σ) の測定には、短冊状試料を用いて、四端子法により行った。熱伝導度 (κ) の測定には、円板状試料 ($10\text{mm} \phi \times 2\text{mm}$) を用い、レーザーフラッシュ法を用いて行った。測定は真空中で、室温から 1400K の温度範囲で行った。熱電性能指数 ($Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$) および無次元化性能指数 (ZT , T : 温度) を計算した。

3 結果と考察

図1に本実験で作製した試料の格子定数 (六方晶表示での a , c) と炭素量の関係を示す。炭素量が $8\text{at}\%$ と $20\text{at}\%$ 付近に不連続が認められる。また、

Fig.1 Relationship between lattice parameters (hexagonal a and c) and carbon content.

Fig.2 Temperature dependence of Seebeck coefficient (α) for boron carbides.

XRD から 8 および $10\text{at}\%$ C では遊離 B が、 $25\text{at}\%$ C では遊離 C の存在が認められた。(ただし、 $10\text{at}\%$ における遊離 B の量は極微量である。) $8 \sim 10\text{at}\%$ C 付近で格子定数が変化するのにもかかわらず遊離 B が認められたのは、アーク溶解法では急冷凝固によって試料が生成するため、生成相が必ずしも平衡状態ではないためと考えられる。炭化ホウ素の固溶範囲については、従来幾つかの報告例があり、例えば、Allen¹¹⁾ は $12.5 \sim 20.0\text{at}\%$ C が、Bouchacourt と Thevenot¹³⁾ は、 $8.8 \sim 20.0\text{at}\%$ が固溶範囲であると報告しているが、本実験結果は従来の報告とほぼ一致している。Bouchacourt と Thevenot¹³⁾ は、 $13.3\text{at}\%$ (B_{13}C_2) の組成を境に、格子定数と炭素量の関係が異なることを報告しているが、本実験では、その様な変化は認められなかった。従来の格子定数の報告値は $a = 0.560 \sim 0.567\text{nm}$, $c = 1.207 \sim 1.219\text{nm}$ であるが¹⁰⁻¹⁴⁾、本実験値はこれらの値とほぼ一致する。

図2に B-C 系試料のゼーベック係数 (α) の温度依存性を示す。 α は温度変化に対して単調な関数ではなく、温度上昇とともに、増加したり減少したり、あるいはある温度で極大を示したりする。図3に幾つかの温度における α と炭素量の関係を示す。従来の報告では、 α が炭素量とともに、増加あるいは減少する結果、また、 $13.3\text{at}\%$ (B_{13}C_2) で極大になる結果などが報告されている⁴⁾。本実験では、固溶範囲では $20\text{at}\%$ (B_4C) で α が極大になる。 $\text{B} + \text{B}_4\text{C}$ の二相域である $8\text{at}\%$ (B_{12}C) でも B_4C と同程度の α の値を示す。 100B の β -B な

Fig.3 Relationship between Seebeck coefficient (α) and carbon content for boron carbides.

でも高い α を有することが知られており¹⁶⁾, よりホウ素過剰域での α については, 今後の研究が必要である。

図4に, B-C系試料の電気伝導度 (σ) の温度依存性を示す。いずれの組成でも, 温度上昇とともに σ が増大する半導体的な挙動を示す。 σ の値は従来報告されている値とほぼ同程度である。図5に σ の値と炭素量の関係を示す。従来の報告では, σ が炭素量の増加とともに増大する結果や, 13.3at%C ($B_{13}C_2$) で極大を示すなどの結果があるが¹³⁾, 本実験では, 17at%C (B_5C) 付近で極小になり, 低温域ほど極小になる傾向は顕著である。特に, 17at%C (B_5C) の組成は, $B_{13}C_2$ と $B_{12}C_3$ の組成の丁度中間であり, 何らかの規則化が起こっ

Fig.4 Temperature dependence of electrical conductivity (σ) for boron carbides.

Fig.5 Relationship between electrical conductivity (σ) and carbon content for boron carbides.

ているのかもしれない。今後, この組成付近の試料の詳細な構造解析が必要である。

WoodとEmin¹⁾により, 炭化ホウ素の電気伝導機構はスモールポーラロンのホッピングによることが提唱され, $\sigma = CT^{3/2} \exp(-E_h/kT)$ の式が与えられている。ここで, E_h はホッピングの活性化エネルギー, T は絶対温度, k はボルツマン定数, C は定数である。ホットプレスにより作製された試料では, 炭素量が11.5~20.0at%の範囲では, E_h は0.157~0.180eVであることが報告されている⁴⁾。本実験では, 0.080~0.127eVの範囲にあり, 上述のホットプレス試料の値よりも小さい。この違いの原因は明らかではない。

図6にB-C系試料の熱伝導度 (κ) の温度依存性

Fig.6 Temperature dependence of thermal conductivity (κ) for boron carbides.

Fig.7 Relationship between thermal conductivity (κ) and carbon content for boron carbides.

を示す。25at% (B_3C) の組成では、比較的大きな κ の値を有し、温度の上昇とともに κ は低下するが、8~20at% C の範囲の試料の κ は 5~12 W/mK の小さな値であり、温度依存性もほとんどない、非晶質材料的な傾向を示す。炭化ホウ素の結晶構造中で、 B_{12} クラスタ内の B が C で一部置換され、また、それらのクラスタ間を連結している C-C-C 直鎖内の C が一部 B で置換されているため、構造自体が非晶質的であり、 κ が極めて小さな値を示すものと考えられている¹⁵⁾。図7に κ と炭素量の関係を示す。いずれの温度でも κ は、炭素量の増加とともに増大する。この結果は、従来報告されている炭化ホウ素の κ の傾向と一致する¹⁵⁾。

図8に B-C 系試料の無次元化性能指数 (ZT) の温

Fig.8 Temperature dependence of dimensionless figure of merit (ZT) for boron carbides.

Fig.9 Relationship between dimensionless figure of merit (ZT) and carbon content for boron carbides.

度依存性を示す。いずれの試料でも ZT の値は温度の上昇とともに、ほぼ指数関数的に増大する。この傾向は、 B_4C など他の多くのホウ素リッチなホウ化物に認められる¹⁶⁾。図9に ZT と炭素量の関係を示す。ホットプレスで作製した試料では、13.3at% C で ZT が極大になる報告例があるが、本実験ではほぼ炭素量の増加とともに ZT が減少する傾向があり、また、20at% (B_4C) でわずかな極大が認められる。本実験で得られた最大の ZT の値は 1100K で 0.15 であり、この値は他の多くのホウ化物熱電材料の最高レベルの値に匹敵している¹⁶⁾。

4 まとめ

B_4C 、B および C 粉体を原料として、アルゴンアーク溶解法により、8~25at% C の範囲で B-C 系固溶体および遊離 C あるいは B を含む B-C 系固溶体を作製した。得られた試料の熱電性能 (ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導度) を室温~1400K の温度範囲で測定し、以下の結果を得た。

- (1) B-C 系試料の固溶範囲はほぼ 10~20at% の範囲であり、この範囲では、格子定数は炭素量の増加とともに減少する。
- (2) B-C 系試料のゼーベック係数 (α) は、1000K 以上の温度域では、20at% (B_4C) の組成の試料が最大の値を示し、1100K では $270 \mu V/K$ である。
- (3) B-C 系試料の電気伝導度 (σ) は、いずれも温度の上昇とともに増大する半導体的な挙動を示す。また、17at% C (B_5C) 付近で、 σ の炭素量依

存性に極小が認められる。

(4) B-C系試料の熱伝導度 (κ) は, 25at%Cでは温度上昇とともに κ は低下するが, 8~20at%Cでは温度依存性がほとんどない非晶質的な挙動を示す。 κ は炭素量の増加とともにほぼ単調に増大する。

(5) B-C系試料の熱電性能指数(Z) は, いずれの組成でも温度上昇とともに指数関数的に増大する。炭素量の増加とともにZは減少する傾向があるが, 20at%C (B₄C) 付近で極大になる。無次元化性能指数 (ZT) の最大値は, 20at%C (B₄C) の試料で, T=1100KのときZT=0.15である。

謝 辞

本研究の一部は, 科学技術庁振興調整費「傾斜構造形成によるエネルギー変換材料の開発に関する研究」, 文部省科学研究費補助金創成的基礎研究NP0701および一般研究(B) 06453081の援助により行われた。

文 献

- 1) C. Wood, D. Emin: Phys. Rev. B, **29** (1984) 4582.
- 2) D. Emin: "Boron-rich Solids, AIP Conference Proceedings 140", edited by D. Emin, T. L. Aselage, C. L. Beckel, I. A. Howard, C. Wood, American Institute of Physics, (1985), p.189.
- 3) T. L. Aselage, D. Emin, C. Wood, I. Mackinnon: "Novel Refractory Semiconductor, Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 97", edited by D. Emin, T. L. Aselage, C. Wood, Materials Research Society, (1987), p.27.
- 4) M. Bouchacourt, F. Thevenot: J. Mater. Sci., **20** (1985) 1237.
- 5) K. Koumoto, T. Seki, C-H. Pai, H. Yanagida: J. Ceram. Soc. Jpn., **100** (1992) 853.
- 6) M. Bouchacourt, F. Thevenot: J. Less-Common Met., **67** (1979) 327.
- 7) 後藤, 伊藤, 向田, 平井: 粉体および粉末冶金, **41** (1994) 1304.
- 8) R. H. Freeman, J. Bass: Rev. Sci. Instrum., **41** (1970) 1171.
- 9) T. Goto, J. Li, T. Hirai, Y. Maeda, R. Kato, A. Maesono: Proc. 4th Asian Thermophysical Properties Conf., (ATPC'95), Tokyo, (1995), p.405.
- 10) F. W. Glaser, D. Moskowitz, B. Post: J. Appl. Phys., **24** (1953) 731.
- 11) R. D. Allen, J. Am. Chem. Soc., **75** (1953) 3582.
- 12) H. L. Yakel: Acta Cryst., **B31** (1975) 1797.
- 13) M. Bouchacourt, F. Thevenot: J. Mater. Sci., **20** (1981) 227.
- 14) T. L. Aselage, D. Emin: "Boron-rich Solids, AIP Conference Proceedings 231", edited by D. Emin, T. L. Aselage, A. C. Switendick, B. Morosin, C. L. Beckel, American Institute of Physics, (1991), p.177.
- 15) D. Emin: in Ref. 3, p.3.
- 16) C. Wood: in Ref. 3, p.335.