

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：32678

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14030

研究課題名(和文) 金属ホウ化物中間相を利用した粉末冶金的手法による熱電ホウ素化合物の開発

研究課題名(英文) Development of thermoelectric borides by powder metallurgy method using metal boride interphases

研究代表者

丸山 恵史 (MARUYAMA, Satofumi)

東京都市大学・理工学部・准教授

研究者番号：40780573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ホウ素-金属間の共晶反応を利用した液相焼結技術を用いて高温用ホウ素系複合型熱電材料を作製した。ホウ素との共晶液相を生じるNi, Co, Fe, Mnといった金属をホウ素系材料の原料混合粉末に添加し、放電プラズマ焼結(SPS)を用いて粉末冶金的に試料を作製した。共晶液相の導入に伴い、ホウ化物相の反応促進およびホウ素系材料の高密度化を達成した。作製した炭化ホウ素系複合材料の熱電特性について、添加金属種によってはSeebeck係数を200 μ V/K程度に維持したまま電気伝導率が向上した。更に共晶液相の生成ならびに濡れ広がりとの差異によって生じる微細構造の違いにより、熱伝導率も低減可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

粉末冶金的手法という簡便な手法でホウ素系複合型熱電材料を作製した。ホウ素-金属間の共晶反応を利用することで、高密度化が困難であった炭化ホウ素の焼結温度の低下と反応の促進を同時に達成した。複合化に伴い熱電性能も向上しており、ホウ素系材料は高温用熱電材料として有望である。また、共晶液相を利用したホウ素系焼結技術は硬質材料分野にも適用可能であり、高温構造材料などにも応用可能な技術である。

研究成果の概要(英文)：Boron-based composite thermoelectric materials for high-temperature applications were fabricated using a liquid-phase sintering based on the eutectic reaction between boride and metals. Metals such as Ni, Co, Fe and Mn, which form eutectic liquid phases with boron, were added to the raw powder mixture of boron-based materials. All samples were sintered by powder metallurgy method using SPS.

Due to the introduction of the eutectic liquid phase, the reaction of the boride phase was accelerated, and the densification of the boron-based composite material was achieved. The electrical conductivity was improved while maintaining the Seebeck coefficient around 200 μ V/K, depending on the metal additives. Furthermore, it was observed that the thermal conductivity can be reduced due to the microstructural differences caused by the formation of the eutectic liquid phase and the difference in the wettability between the liquid phase and boride phase.

研究分野：材料工学

キーワード：粉末冶金 熱電変換 ホウ化物 焼結

1. 研究開始当初の背景

エネルギー資源の少ない日本にとってエネルギーの効率的な利用は重要な課題である。とりわけ東日本大震災以降、原子力発電に対する風当たりが厳しくなり、新しいエネルギー源を見出す必要性が大きくなってきている。加えて、現在消費されているエネルギーの2/3は排熱として失われていると言われており、エネルギー問題ならびに環境問題の観点からエネルギーの効率的な利用は解決が急がれる問題である。

熱電変換材料は、室温近傍ではビスマス-テルル系熱電材料等、重金属を用いた合金を中心に精力的に研究されており、幾つかの材料系ではデバイス化も達成されている。しかし、広範な普及には程遠く、例えば、①熱電材料の作製工程が複雑、ならびに②高温域において使用可能な熱電材料が稀有といった課題が存在する。そこで本研究では、高温域においても化学的に安定なホウ素系材料に着目し、熱電材料への応用を試みた。ホウ素系材料は単相材料の作製には高温・高圧といった環境が必要であるが、ホウ化物系サーメットのように金属材料と複合化させることで、ホウ素-金属間の共晶反応を利用した液相焼結が可能となり、焼結温度を下げる事が可能である。また近年、ホウ素二十面体化合物を中心に複合化を通じた熱電性能の飛躍的な向上が報告されている(P. Anastasiia et al., *Materials Research Bulletin*, **48** (2013)1972)。そこで本研究では、複合化を通じたホウ素系熱電変換材料の簡便な作製法の開発と複合化を通じた熱電性能の向上を同時に実施する。

2. 研究の目的

ホウ化物サーメット作製方法の1つに反応ホウ化焼結法がある。この手法は粉末冶金的手法を元にし、金属とホウ化物の擬共晶反応によって生じる液相を反応促進ならび緻密化に利用した焼結方法である(高木, *Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **45** (1998) 507)。本研究では、反応ホウ化焼結法をホウ化物熱電材料の合成に適用するとともに、各種金属-ホウ化物間の特異な反応機構を利用し、金属的な金属ホウ化物中間相による微細組織制御を利用した熱電性能の向上を目的とする。

3. 研究の方法

粉末冶金的手法により試料を作製した。炭化ホウ素(B4.5C~B10C)を中心とした種々のホウ素系材料の原料混合粉末に対し、Ni, Co, Fe, Mnといった金属、Al系化合物等を適量添加し混合した後、放電プラズマ焼結(PS)法を用いて焼結した。焼結後の試料はX線回折実験(XRD)およびRietveld解析による構成相の結晶学的評価、走査型電子顕微鏡(SEM)による微細組織観察、ビッカース硬さ試験による硬さ試験を通じた焼結状態・焼結性の評価を通して作製した焼結体の評価を行った。また、導電率、Seebeck係数、熱伝導率の測定を行い、構成相の結晶学的知見および微細組織との関係性について調査した。

4. 研究成果

図1(a)は各種金属を添加し焼結した炭化ホウ素系材料の相対密度である。焼結条件は1700度にて10分保持、印加した圧力は30MPaである。金属添加をすることで、試料密度は大幅に向上した。NiおよびMnいずれの試料においても5~15mol%の添加で最大値を示した。

SEMによる微細組織観察の結果を図1(b)に示す。金属無添加の試料は、空隙が目立つ組織であったのに対し、金属添加した試料は空隙が減少し、密な微細組織へと変化した。MnやFeにおいては、焼結の進行に伴う粒子の再配列等によるひげが生じたため、局所的に空隙が発生し、

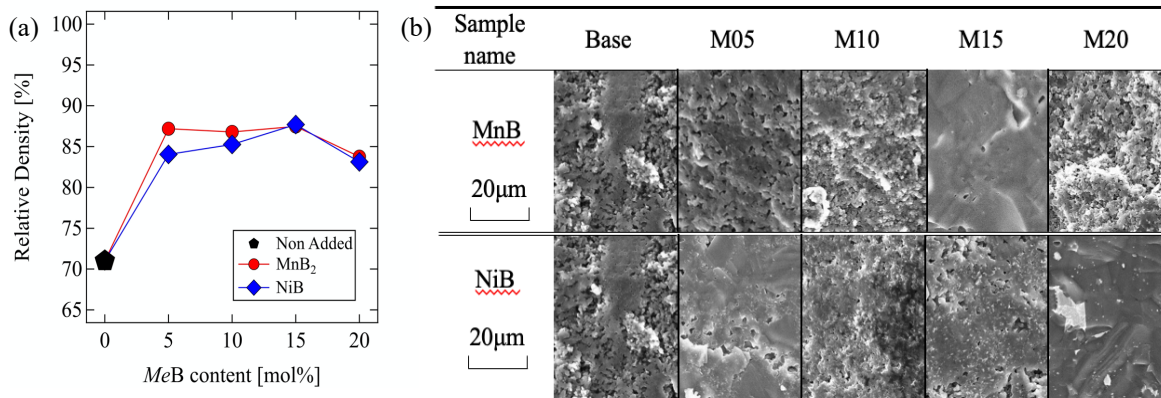


図1 Mn および Ni を添加し焼結した炭化ホウ素系複合材料の相対密度(a)および微細組織(b).

相対密度が低下したと考えられる。

昇温途中である 1400 度にて加熱を中止し、組織観察した結果を図 2 に示す。Ni を添加した試料においては、炭化ホウ素粒子間に微細な Ni 系金属ホウ化物が存在している。Ni はホウ化物との濡性が良いとされており、液相が硬質相粒子間(ホウ化物相)に侵入しながら焼結が進行している。しかし、Mn はホウ化物に対し濡れ性が悪く、液相の粒子間への湿潤がない結果、図にあるような空隙が局所的に発生する。従って、金属ホウ素間の濡性の差異により、金属添加量と相対密度の挙動に違いが生じたと考えられる。また、R. M. German によると、固相の液相への溶解度が大きい時、液相は濡れ広がり、緻密化が起こりやすいが、液相が固相中への溶解度が大きい際は、図の Mn のように液相の近傍に空隙が発生する (R. M. German; Liquid Phase Sintering, Plenum Publishing Co, New York, (1985)). すなわち、Mn など液相の濡れ広がりが少ない金属においては、液相化した Mn-B 液相の成分が炭化ホウ素中へと侵入・固溶している可能性が示唆された。

XRD 回折結果より、無添加の試料においては原料粉末であるホウ素に起因するブロードなピークが観測されたが、金属添加に伴い、ホウ素起因のブロードなピークが消滅し、炭化ホウ素および金属ホウ化物 (MB 相もしくは MB2 相) の複合化された構成相であることが判明した。

以上より、金属添加に伴い発生する金属-ホウ化物間の共晶液相により、炭化ホウ素生成が促進されるとともに緻密化が促進され、従来では炭化ホウ素が生成・高密度化が難しかった焼結条件においても、金属添加に伴う複合化を通して炭化ホウ素の生成量の増加、そして高密度化が可能となった。

作製時の挙動が異なる Mn 添加ならびに Ni 添加した B6.5C 炭化ホウ素系材料の Seebeck 係数測定結果を図 3 に示す。尚、金属添加の際、金属-ホウ素間の反応による金属ホウ化物が生成し、炭化ホウ素中の「組成ずれ」が生じる。そこで、本研究では、予め過剰量のホウ素も添加することで、炭化ホウ素中の組成ずれを防ぎ、炭化ホウ素の組成に起因する熱電性能の変化を無視することとした。

Mn 添加した炭化ホウ素は、Mn 添加量の増加に対し、Seebeck 係数の低下はあまり見られず、 $200 \mu\text{V/K}$ と良好な Seebeck 係数であったが、Ni 添加した炭化ホウ素においては、Ni 添加量の増加に伴い、一度 Seebeck 係数が増加した後に減少し、金属的な挙動となった。微細組織観察結果より、Mn 添加した炭化ホウ素は液相が濡れ広がらず、金属相が局在するが、Ni 添加した炭化ホウ素は金属相が組織全体に濡れ広がる。したがって、Ni 添加において微量の添加であれば、炭化ホウ素生成促進に伴う熱電ホウ化物相の増加に伴い Seebeck 係数が増加するが、過剰添加は金属相増加に伴う Seebeck 係数低下をもたらすことが判明した。逆に Mn 添加した炭化ホウ素は、過剰添加した際には Seebeck 係数の低下が見られたものの、添加に伴う均一な金属相の分散などは見られず、金属相が局在したことから Seebeck 係数の低下を抑制できたと考えられる。

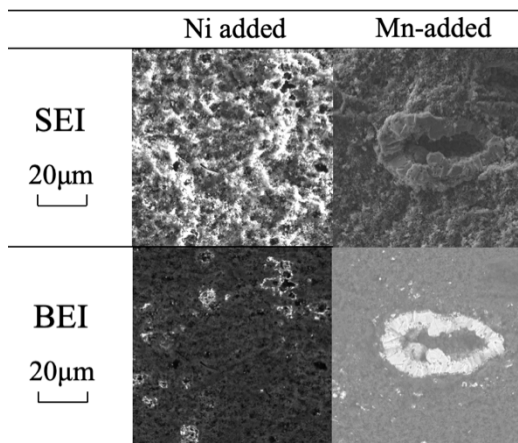
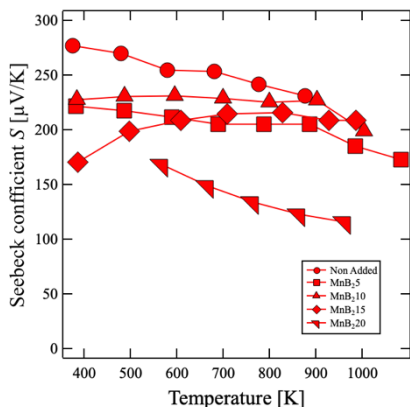


図 2 Mn および Ni を添加し焼結した炭化ホウ素系複合材料の焼結途中(1400 度)における微細組織。

(a)



(b)

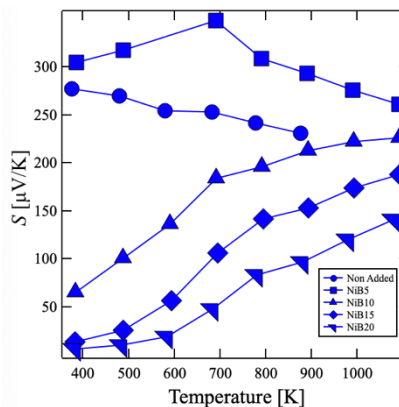
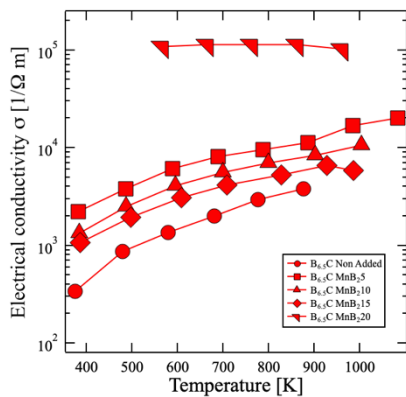


図 3 金属添加した B6.5C ホウ素系熱電材料の Seebeck 係数。(a)は MnB₂ 添加試料であり、(b)は NiB 添加試料。

(a)



(b)

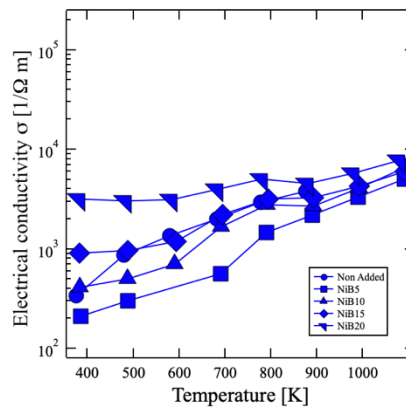


図4 金属添加した B6.5C ホウ素系熱電材料の電気伝導率の測定結果。(a)は MnB2 添加試料であり、(b)は NiB 添加試料。

Mn 添加ならびに Ni 添加した B6.5C 炭化ホウ素系材料の電気伝導率の測定結果を図4に示す。Mn 添加した炭化ホウ素の電気伝導率は、添加に伴い向上した。焼結体の緻密化の影響を受けており、微量の添加量であっても電気伝導率は大幅に向上した。Ni 添加した炭化ホウ素においては、添加量の増加に伴い少しずつ密度が増加したことから、電気伝導率の向上も僅かであった。

室温における熱伝導率の測定結果を図5に示す。低密度の試料もあったことから、FRANCL らの式に基づき、空孔による熱伝導率の影響を補正した結果を白抜きにて図中に示す。補正式は以下の通りである(J. Franclet et al., J. Am. Ceram. Sci., **37** (1954)99)。

$$\kappa = \kappa_0(1 - P)$$

κ は実測値、 κ_0 は補正值、 P は空孔率をそれぞれ示している。Ni 系においては添加に伴い、熱伝導率が増加したものの、添加量の増加に伴い、熱伝導率は低下した。これは、Ni 添加に伴い組織が微細化したため、フォノンの散乱が促進したためと考えられる。逆に Mn 添加した試料においては添加量の増加に伴い、熱伝導率が増加した。Mn 添加試料は組織の微細化ではなく、粒子の肥大化が生じていたため、Ni 添加とは異なり熱伝導率が増加したと考えられる。しかし、Mn0.2の試料においては、補正結果においても熱伝導率の増加があまり見られないことから、炭化ホウ素中に侵入・固溶が示唆されている Mn に起因して、熱伝導率の増加が見られなかったと考えられる。

以上より本研究では、反応ホウ化焼結法と呼ばれるホウ素系複合材料の作製方法を熱電ホウ化物の作製に適用し、構造、微細組織そして熱電性能に関して調査を行った。その結果、ホウ素系熱電材料における金属相との複合化は、共晶液相の導入に伴う反応促進および高密度化を達成するだけでなく、元素種によっては Seebeck 係数を維持したまま、電気伝導率の向上を達成することが可能である。更に、共晶液相の生成ならびに濡れ広がりとの差異によって生じる微細構造の違いにより、熱伝導率も低減可能であることを実験的に見出した。

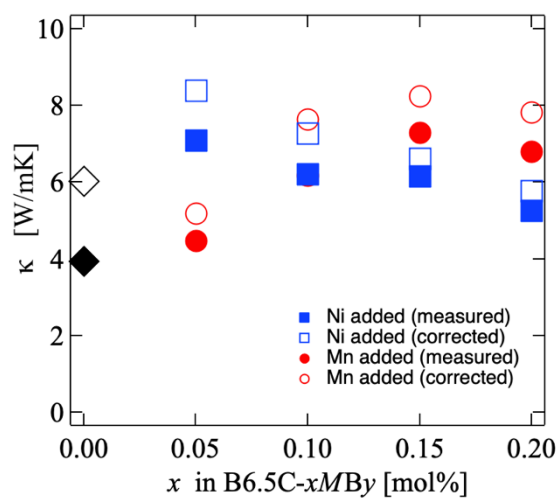


図5 炭化ホウ素系複合材料の熱伝導率測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|----------------------|
| 1. 著者名 Junya Watanabe, Toshiki Ota and Satofumi Maruyama | 4. 巻 108 |
| 2. 論文標題 Synthesis and crystal structure of Mo ₂ Ni _{1-x} Cr _x B ₂ hard materials | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Solid State Science | 6. 最初と最後の頁 106373 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106373 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 WATANABE Junya, KOYAMA Ryuichiro, MARUYAMA Satofumi | 4. 巻 68 |
| 2. 論文標題 Fabrication and Mechanical Properties of Cr, V Doped Mo ₂ Ni _{1-x} Cr _x B ₂ Hard Materials Based on Crystallographic | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy | 6. 最初と最後の頁 278 ~ 285 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2497/jjspm.68.278 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 0件／うち国際学会 10件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 小山柳一郎, 平井凌, 太田俊樹, 長田祐貴, 丸山恵史 |
| 2. 発表標題 炭化ホウ素系複合材料の液相焼結と熱電的特性 |
| 3. 学会等名 第18回日本熱電学会学術講演会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryuichiro Koyama, Satofumi Maruyama |
| 2. 発表標題 Fabrication and Thermoelectric Properties of Boron Carbide Based Hard Materials Sintered by SPS |
| 3. 学会等名 The 1st Japan-France Virtual Workshop on Thermoelectrics (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryuichiro Koyama, Ryo Hirai, Ryoma Sato, Toshiki Ota, Satofumi Maruyama |
| 2. 発表標題 Fabrication of Boron Carbide Based Hard Materials Using Reaction Boronizing Sintering |
| 3. 学会等名 Material Research Meeting 2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ryo Hirai, Ryuichiro Koyama, Satofumi Maruyama |
| 2. 発表標題 Fabrication and mechanical properties of the AlN added AlMgB14 |
| 3. 学会等名 The 8th International Congress on Ceramics (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryuichiro Koyama, Toshiki Ota, Junya Watanabe, Ryo Hirai, Ryoma Sato, Satofumi Maruyama |
| 2. 発表標題 Fabrication of metal added boron carbide based hard materials |
| 3. 学会等名 The 8th International Congress on Ceramics (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 高橋枝里, 佐藤良磨, 渡辺順也, 丸山恵史 |
| 2. 発表標題 Mo2NiB2系硬質材料の液相焼結とMo過剰添加効果 |
| 3. 学会等名 第15回日本フラックス成長研究発表会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 野村知司, 渡辺順也, 西村聡之, 丸山恵史 |
| 2. 発表標題 MoAlB系硬質材料の合成と結晶構造 |
| 3. 学会等名 第15回日本フラックス成長研究発表会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 林亜佑美, 渡辺順也, 西村聡之, 丸山恵史 |
| 2. 発表標題 Co置換したMo ₂ NiB ₂ 系硬質材料の合成 |
| 3. 学会等名 第15回日本フラックス成長研究発表会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ryoma Sato, Junya Watanabe, Satofumi Maruyama |
| 2. 発表標題 Effect of Ni Content on the Mechanical Properties for Mo ₂ NiB ₂ -Ni Cermets |
| 3. 学会等名 Material Research Meeting 2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 小山柳一郎, 平井凌, 中西裕聖, 吉田猛将, 丸山恵史 |
| 2. 発表標題 共晶液相を利用した熱電炭化ホウ素焼結体の合成 |
| 3. 学会等名 第17回日本熱電学会学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 渡辺順也, 小山柳一郎, 丸山恵史 |
| 2. 発表標題 Mo ₂ Ni _{1-x} Cr _x B ₂ 系硬質材料の結晶構造と機械的特性 |
| 3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2020年度秋季大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryo Hirai, Toshiki Ota, Junya Watanabe, Ryuichiro Koyama, Satofumi Maruyama and Takuya Fujima |
| 2. 発表標題 Synthesis and Mechanical Properties of AlN doped AlMgB ₁₄ |
| 3. 学会等名 20th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Toshiki Ota, Ryuichiro Koyama, Koga Nakamura, Junya Watanabe and Satofumi Maruyama |
| 2. 発表標題 Low-Temperature synthesis of Boron carbide by reaction boronizing sintering method |
| 3. 学会等名 20th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryuichiro Koyama, Toshiki Ota, Koga Nakamura, Junya Watanabe and Satofumi Maruyama |
| 2. 発表標題 Effects of the metal additives on the microstructure and mechanical properties of Boron carbide based materials |
| 3. 学会等名 20th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Junya Watanabe, Toshiki Ota and Satofumi Maruyama |
| 2. 発表標題 Substitution effects on the crystal structure and mechanical properties of Mo ₂ Ni _{1-x} Cr _x B ₂ hard materials |
| 3. 学会等名 Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Toshiki Ota, Ryuichiro Koyama, Koga Nakamura, Watanabe Junya and Satofumi Maruyama |
| 2. 発表標題 Doping effects on the sintering behavior and microstructures of boron carbides |
| 3. 学会等名 Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 渡辺順也, 田澤匠, 太田俊樹, 丸山恵史, 藤間卓也, 白木尚人 |
| 2. 発表標題 Mo ₂ Ni _{1-x} Cr _x B ₂ 硬質材料の合成と結晶構造 |
| 3. 学会等名 第34回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 田澤匠, 丸山恵史, 藤間卓也, 白木尚人 |
| 2. 発表標題 共晶液相を利用したMo ₂ NiB ₂ 系材料の合成とCu添加効果 |
| 3. 学会等名 第13回日本フラックス成長研究発表会 |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 丸山恵史, 森孝雄 | 4. 発行年 2020年 |
| 2. 出版社 技術情報協会 | 5. 総ページ数 9 |
| 3. 書名 次世代自動車の熱マネジメント～車室内の温熱快適性・廃熱利用技術～ | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|