

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-135159

(P2017-135159A)

(43) 公開日 平成29年8月3日(2017.8.3)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
HO 1 L	35/22 (2006.01)	HO 1 L 35/22	4 G O O 1
HO 1 L	35/34 (2006.01)	HO 1 L 35/34	
CO 4 B	35/563 (2006.01)	CO 4 B 35/56	B
CO 4 B	35/64 (2006.01)	CO 4 B 35/64	E

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2016-11679 (P2016-11679)
 (22) 出願日 平成28年1月25日 (2016.1.25)

(71) 出願人 503027931
 学校法人同志社
 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地
 (74) 代理人 110000475
 特許業務法人みのり特許事務所
 (72) 発明者 廣田 健
 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内
 (72) 発明者 加藤 将樹
 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内
 (72) 発明者 山川 拓真
 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化ホウ素セラミックスからなる熱電素子及びその製造方法

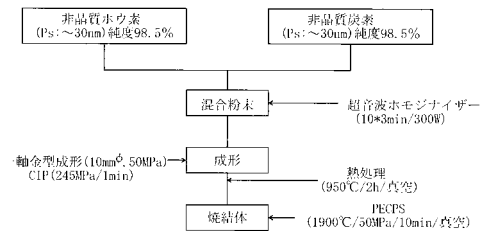
(57) 【要約】

【課題】 熱電特性に優れた炭化ホウ素セラミックスからなる熱電素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 化学式： $B_{1-x}C_x$ ($x = 0.11 \sim 0.13$) で表される炭化ホウ素セラミックスからなる熱電素子で、上記 x は 0.12 であることが特に好ましい。上記の熱電素子を製造する際には、非晶質ホウ素と非晶質炭素を $B : C = 0.89 \sim 0.87 : 0.11 \sim 0.13$ のモル比となるように秤量し、混合を行ない、混合粉末を調製した後、前記混合粉末を用いて金型成形を行い、所望の形状を有した成形体を得、得られた成形体を冷間静水圧プレス処理し、その後、パルス通電加圧焼結して炭化ホウ素セラミックスを合成同時焼結する。

【選択図】 図 1

フローチャート



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式： $B_{1-x}C_x$ ($x = 0.11 \sim 0.13$) で表される炭化ホウ素セラミックスからなることを特徴とする熱電素子。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の炭化ホウ素セラミックスからなる熱電素子の製造方法であって、
非晶質ホウ素と非晶質炭素を $B : C = 0.89 \sim 0.87 : 0.11 \sim 0.13$ のモル比となるように秤量し、混合を行ない、混合粉末を調製する工程と、
前記混合粉末を用いて金型成形を行い、所望の形状を有した成形体を得、得られた成形体を冷間静水圧プレス処理する工程と、
前記の冷間静水圧プレス処理された成形体をパルス通電加圧焼結して炭化ホウ素セラミックスを合成同時焼結する工程
を含むことを特徴とする熱電素子の製造方法。

10

【請求項 3】

前記のパルス通電加圧焼結が、10 Pa 以下の真空中で、10 ~ 100 MPa の圧力、1600 ~ 1950 の焼結温度、および 5 ~ 30 分の保持時間の条件にて行なわれることを特徴とする請求項 2 に記載の熱電素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、熱電特性に優れた炭化ホウ素セラミックスからなる熱電素子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

省エネルギー、低炭素社会を実現する為に、廃熱の高度利用が必要不可欠である。その高度利用の一つが熱電発電であり、中・高温領域で環境に優しく低コストの熱電素子が求められているが、未だ最終的に採用が決定された素材は報告されていない。

炭化ホウ素 (B_4C) は、軽量 (理論密度 $D_x = 2.515 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)、高融点 ($T_m = 2450$) の物質で、ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素 ($c\text{-BN}$) に次ぐ高硬度 (ピッカーズ硬度 $H_v : 29 \sim 33 \text{ GPa}$) や、高い熱伝導性 ($\kappa = 82.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ at 425)、低電気抵抗率 ($\rho = 3.0 \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{ } \cdot \text{m}$) を示すため、耐摩耗性材料や変形しにくい軽量部材として注目されている。そして、この炭化ホウ素は、以前から熱電特性を示すことが知られているが、多くの炭化ホウ素化合物 (B_4C , $B_{12}C_3$, $B_{12}C_2$) の中で最も高い無次元性能指数 ZT を示す組成や作製法は知られていない。

30

発電効率は、無次元性能指数 $ZT = S^2 \cdot T / \rho \kappa$ [ここで S はゼーベック係数、 ρ は電気伝導率、 T は温度、 κ は熱伝導率] で評価され、より大きな値であることが好ましい。

【0003】

又、例えば下記の特許文献 1 には、ホウ素を 0.01 ~ 40 質量% 含有し、抵抗率が $4 \times 10^{-5} \text{ } \cdot \text{m}$ 以下である炭素 炭化ホウ素焼結体を用いた熱電素子、及び、当該炭素 炭化ホウ素焼結体と、抵抗率が $4 \times 10^{-5} \text{ } \cdot \text{m}$ 以下の炭素質材料とを組み合わせた熱電素子が開示されているが、この熱電素子の場合には、ホウ素濃度が 40 質量% を超えると焼結しにくくなり、焼結体の強度が弱くなるという問題点があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 7 - 118068 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

50

本発明は、優れた熱電特性を発揮し得る組成を有した炭化ホウ素セラミックスからなる熱電素子を提供することを課題とする。又、本発明の課題は、このような熱電素子の製造方法を提供することでもある。

本発明者等は、ホウ素Bと炭素Cの元素混合粉の圧粉体をパルス通電力加圧焼結(Pulsed Electric-Current Pressure Sintering: PECPS)することで、加熱昇温時に自己燃焼合成(SHS)を誘起し、その付随する生成エネルギーを活用しながら B_4C 焼結としては比較的低温の1900℃で10分という短時間で緻密な B_4C の固溶体を合成し、その熱電特性を評価すると、炭素の含有割合が特定の範囲内(11原子%~13原子%)の B_4C 固溶体が高いゼーベック係数 S 、低い熱伝導率 κ 、比較的高い電気伝導率 σ を示し、熱電特性に優れることを見出して、本発明を完成した。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

優れた熱電特性を示す本発明の熱電素子は、化学式： $B_{1-x}C_x$ ($x = 0.11 \sim 0.13$) で表される炭化ホウ素セラミックスからなることを特徴とする。

【0007】

又、上記の熱電素子を製造するための本発明の製造方法は、非晶質ホウ素と非晶質炭素を $B : C = 0.89 \sim 0.87 : 0.11 \sim 0.13$ のモル比となるように秤量し、混合を行ない、混合粉末を調製する工程と、

前記混合粉末を用いて金型成形を行い、所望の形状を有した成形体を得、得られた成形体を冷間静水圧プレス処理する工程と、

20

前記の冷間静水圧プレス処理された成形体をパルス通電加圧焼結して炭化ホウ素セラミックスを合成同時焼結する工程を含むことを特徴とする。

【0008】

又、本発明は、上記の特徴を有した熱電素子の製造方法において、前記のパルス通電加圧焼結が、10 Pa以下の真空中で、10~100 MPaの圧力、1600~1950℃の焼結温度、および5~30分の保持時間の条件にて行なわれることを特徴とするものでもある。

【発明の効果】

【0009】

炭化ホウ素セラミックスからなる本発明の熱電素子は軽量で、優れた機械的特性を有しており、高温での熱電特性に優れ、高温作動タービン等に有用である。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の熱電素子を製造する際の、好ましい製造工程の一例を示すフローチャートである。

【図2】室温、673K、873K、1073Kにおける、炭素含有量と、 $B_{1-x}C_x$ セラミックスのゼーベック係数 S との関係を示すグラフである。

【図3】温度と、 $B_{1-x}C_x$ セラミックスのゼーベック係数 S との関係を示すグラフである。

【図4】室温、673K、873K、1073Kにおける、炭素含有量と、 $B_{1-x}C_x$ セラミックスの電気伝導率 σ との関係を示すグラフである。

40

【図5】温度と、 $B_{1-x}C_x$ セラミックスの電気伝導率 σ との関係を示すグラフである。

【図6】室温、673K、873K、1073Kにおける、炭素含有量と、 $B_{1-x}C_x$ セラミックスの出力因子 $S^2 \sigma$ 。(パワーファクター)との関係を示すグラフである。

【図7】室温における、炭素含有量と、 $B_{1-x}C_x$ セラミックスの熱伝導率 κ との関係を示すグラフである。

【図8】温度と、 $B_{1-x}C_x$ セラミックスの熱伝導率 κ との関係を示すグラフである。

【図9】室温、673K、873K、1073Kにおける、炭素含有量と、 $B_{1-x}C_x$ セラミックスの ZT (無次元性能指数)との関係を示すグラフである。

50

【発明を実施するための形態】

【0011】

まず、本発明の熱電素子の製造方法における各工程について説明する。図1は、本発明の製造方法における好ましい一例の手順を示すフローチャートである。

最初の工程では、非晶質ホウ素と非晶質炭素をモル比が $B : C = 0.89 \sim 0.87 : 0.11 \sim 0.13$ となるように秤量し、混合を行なって、非晶質ホウ素と非晶質炭素とが均質に混合された混合粉末を調製するが、この際、非晶質ホウ素及び非晶質炭素としてはいずれも市販品をそのまま使用することができ、粒子径としては30 nm程度のものを使用することが好ましい。非晶質ホウ素と非晶質炭素との混合は、水又はアルコール中に非晶質ホウ素と非晶質炭素を投入し、例えば超音波ホモジナイザーを用いて均一に混合を行い、その後、乾燥を行って混合粉末を得る。

10

【0012】

次の工程では、前記工程で得られた混合粉末を用いて成形を行い、所望の形状の成形体を得、得られた成形体を冷間静水圧プレス(CIP)処理する。この工程における成形体の形成手段としては一軸金型成形が一般的であるが、これに限定されるものではない。

【0013】

最終工程においては、前記の冷間静水圧プレス処理された成形体を、アルミナ焼結助剤不存在下でパルス通電加圧焼結して炭化ホウ素セラミックスを合成同時焼結する。本発明では、図1に示されるように、パルス通電加圧焼結する前の成形体を真空中で加熱して、成形体を構成する微粒子表面の水分や吸着ガスを予め除去することが好ましい。

20

本明細書中で「合成同時焼結」とは、出発原料(ホウ素と炭素)の均質な混合物から緻密な化合物焼結体(炭化ホウ素セラミックス)を作製することを指し示すものとする。

【0014】

本発明の製造方法におけるパルス通電加圧焼結は、市販のパルス通電加圧焼結装置を用いて実施される。

パルス通電加圧焼結の場合、一軸加圧下(10~100 MPa)において、低電圧(数V)でパルス状直流大電流(数10~数100 A:この電流値は試料の大きさによって変化する)をカーボンプランジャー・モールドに流し、成形体中に火花放電現象を誘起し、瞬時に粒子間に高エネルギーを発生させて試料を焼結することができ、急激なジュール加熱により溶解と高速拡散、及び自己燃焼合成(SHS: Self-propagating High-temperature Synthesis)が生じる。そして、高圧下、高速昇温(50~100 /min)、短時間焼結(5~30min)により、粒成長を抑えた緻密な焼結体(高密度、微細結晶粒径)を得ることができる。

30

本発明では、非晶質のホウ素と炭素の混合粉末をパルス通電加圧焼結することにより、加熱昇温時に元素混合粉末から自己燃焼合成により炭化ホウ素セラミックスを生成させることができ、その時の生成熱により外部加熱温度よりも内部温度が高くなることも誘因として緻密な焼結体を得られる。

【0015】

本発明の製造方法におけるパルス通電加圧焼結は、10 Pa以下の真空中で、10~100 MPaの圧力、1600~1950 の焼結温度、および5~30分の保持時間の条件にて行なわれることが好ましく、特に好ましいパルス通電加圧焼結の条件は、10 Pa以下の真空下、焼結温度1700~1900、保持時間7~15分、圧力30~60 MPaである。この際、圧力が10 MPa未満では焼結密度が低くなり、逆に100 MPaを超えるとパルス通電加圧焼結に使用する金型の強度に上限があり使用出来なくなる。又、焼結温度が1600 未満になると焼結体の密度が低くなり、逆に1950 を超えると粒成長しやすくなるので好ましくない。尚、保持時間については5~30分で充分緻密化する。

40

【0016】

上記の本発明の製造方法によって製造された炭化ホウ素セラミックスは、炭素含有量が11原子%未満の炭化ホウ素セラミックスや、炭素含有量が13原子%を超える炭化ホウ素セラミックスと比べて、高温(特に1073K)での熱電特性に優れ、無次元性能指数ZTが大きく、炭素含有量12原子%の組成において最も大きなZTを示す。

50

ホウ素と炭素のモル比が0.89~0.87:0.11~0.13の範囲である本発明の熱電素子は軽量であり、しかも、高い機械的強度（特に、高い靱性値）を有しているため、高温下で使用される製品の構成材料として好適である。

【0017】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【実施例】

【0018】

[本発明の熱電素子の製造例]

市販の非晶質ホウ素（平均粒径：30 nm、純度98.5%）と非晶質炭素（平均粒径：30 nm、純度98.5%）を、モル比がB:C=0.88:0.12となるように秤量し、これをメタノール中で超音波ホモジナイザー（周波数20 kHz、出力300 W）を用いて30分間（10分×3回）分散処理し、乾燥を行うことにより混合粉末を得た。

そして、このようにして得られた混合粉末を整粒した後、一軸金型成形し（10.0 mm、50 MPa）、ついで冷間静水圧プレス処理（245 MPa）を行った。

その後、得られた成形体を熱処理（950 /2h/真空）し、さらに、市販のパルス通電加圧焼結装置（SPSシンテックス（株）製、SPS-5104Aを使用）を用いて、10 Pa以下の真空下、焼結温度1900、保持時間10分、圧力50 MPa、昇温速度100 /分の条件でパルス通電加圧焼結を行い、焼結体（本発明品）を得た。

【0019】

[比較用熱電素子の製造]

上記の製造例における混合粉末を調製する際に、市販の非晶質ホウ素（平均粒径：30 nm、純度98.5%）と非晶質炭素（平均粒径：30 nm、純度98.5%）を、以下のモル比：

B:C=0.90:0.10（比較品1）

B:C=0.85:0.15（比較品2）

B:C=0.82:0.18（比較品3）

B:C=0.79:0.21（比較品4）

となるように秤量する以外、上記と同様にして、各焼結体を製造した。

【0020】

以下の表1には、B/C構成モル比の異なる上記の本発明品、比較品1~4の密度が示されており、表2には、これら焼結体の機械的特性が示されている。

表1において、 D_{obs} は嵩密度、 D_x は理論密度、 D_{obs}/D_x は相対密度であり、表2において、 H_v はビッカース硬度、 K_{IC} は破壊靱性値である。

【0021】

【表1】

B₄C固溶体セラミックスの密度

C (at%)	D_{obs} (Mg · m ⁻³)	D_x (Mg · m ⁻³)*	D_{obs}/D_x (%)
10	2.466	2.427	99.9
12	2.409	2.491	96.7
15	2.451	2.512	97.6
18	2.425	2.528	95.9
21	2.476	2.542	97.4

*：格子パラメーター、分子量、単位格子中の分子数Z値=9から計算された値

【0022】

10

20

30

40

50

【表 2】

B₄C固溶体セラミックスの機械的特性、ビッカース硬度H_v、破壊靱性値K_{IC}

C (at%)	H _v (GPa)	K _{IC} (MPa·m ^{1/2})
10.0	22.3	2.48
12.0	21.9	5.23
15.0	24.7	4.48
18.0	24.7	4.63
21.0	27.3	3.85

10

【0023】

上記表1の結果から、炭素含有量10～21原子%の範囲においては相対密度95%以上の炭化ホウ素セラミックスが得られることがわかり、表2の結果は、上記の炭素含有量の範囲では、炭素含有量が小さくなる（ホウ素含有量が多くなる）ほど柔らかくなる傾向があり、炭素含有量12原子%の構成比において破壊靱性値が最も大きく（5 MPa·m^{1/2}以上）、高い機械的強度を有するものであることを示している。

20

【0024】

次に、B/C構成モル比の異なる上記の本発明品、比較品1～4のそれぞれについて、熱電特性評価装置（オザワ科学（株）製、RZ2001i）を用いて熱電特性を測定し、熱伝導率測定装置（ネッチジャパン（株）製、LFA445 Microflash）を用いて熱伝導率を測定した。

【0025】

図2には、室温、673K、873K、1073Kにおける、炭素含有量と、B_{1-x}C_xセラミックスのゼーベック係数Sの関係が示されており、このグラフは、673K以上の高温においては、炭素含有量21原子%の炭化ホウ素セラミックス（比較品4）が大きなゼーベック係数Sを有していることを示している。

30

又、図3には、温度を変化させた際の、B_{1-x}C_xセラミックスのゼーベック係数Sの変化が示されており、このグラフからも、炭素含有量21原子%の炭化ホウ素セラミックス（比較品4）が大きなゼーベック係数Sを有していることがわかる。

【0026】

図4には、室温、673K、873K、1073Kにおける、炭素含有量と、B_{1-x}C_xセラミックスの電気伝導率σ₀の関係が示されており、このグラフは、673K以上の高温においては、炭素含有量12原子%の炭化ホウ素セラミックス（本発明品）が大きな電気伝導率σ₀を有していることを示しており、炭素含有量21原子%の場合（比較品4）の電気伝導率σ₀は非常に小さくなっている。

40

又、図5には、温度を変化させた際の、B_{1-x}C_xセラミックスの電気伝導率σ₀の変化が示されており、このグラフは、炭素含有量12原子%の炭化ホウ素セラミックス（本発明品）が最も大きな電気伝導率σ₀を有していることを示しており、炭素含有量21原子%の炭化ホウ素セラミックス（比較品4）の電気伝導率は、他の焼結体の電気伝導率よりも小さい。

【0027】

図6には、室温、673K、873K、1073Kにおける、炭素含有量と、B_{1-x}C_xセラミックスの出力因子S²（パワーファクター）の関係が示されており、このグラフは、炭素含有量12原子%の炭化ホウ素セラミックス（本発明品）が最も大きな出力因子S²

50

。を有しており、温度が高くなるほど出力因子の値が大きくなり、1073Kの温度での値が最も大きくなることを示している。

【0028】

図7には、室温における、炭素含有量と、 $B_{1-x}C_x$ セラミックスの熱伝導率との関係が示されており、このグラフは、炭素含有量21原子%の炭化ホウ素セラミックス(比較品4)が大きな熱伝導率を有し、熱伝導率が最も小さいのは、炭素含有量10原子%の炭化ホウ素セラミックス(比較品1)であることを示している。

又、図8には、温度を変化させた際の、 $B_{1-x}C_x$ セラミックスの熱伝導率の変化が示されており、このグラフは、熱伝導率が最も小さい焼結体は、炭素含有量12原子%の炭化ホウ素セラミックス(本発明品)であり、炭素含有量21原子%の場合(比較品4)には、熱伝導率が大きいことを示している。

10

【0029】

図9は、室温、673K、873K、1073Kにおける、炭素含有量と、 $B_{1-x}C_x$ セラミックスのZT(無次元性能指数)との関係を示すグラフであり、このグラフは、673K以上の高温において、炭素含有量12原子%の炭化ホウ素セラミックス(本発明品)が大きな無次元性能指数ZTを示し、熱電特性が最も優れており、1073KにおけるZTが約0.15であることを示している。これに対し、炭素含有量21原子%の場合(比較品4)の無次元性能指数ZTは非常に小さく、熱電特性をほとんど示さない。

又、図9のグラフは、高温下での優れた熱電特性を示す炭化ホウ素セラミックスの炭素含有量が11~13原子%の範囲であることを示している。

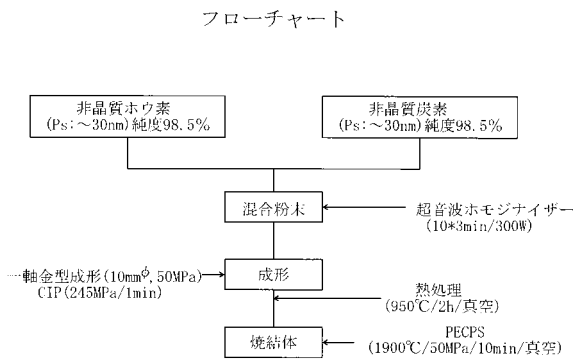
20

【産業上の利用可能性】

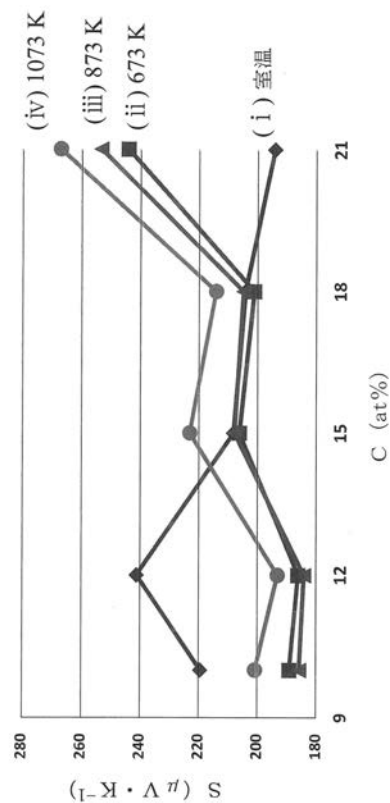
【0030】

本発明の熱電素子は軽量で、優れた機械的特性を有し、高温(約1073 K以上)での熱電特性に特に優れており、高温下で使用される熱電素子として有用である。

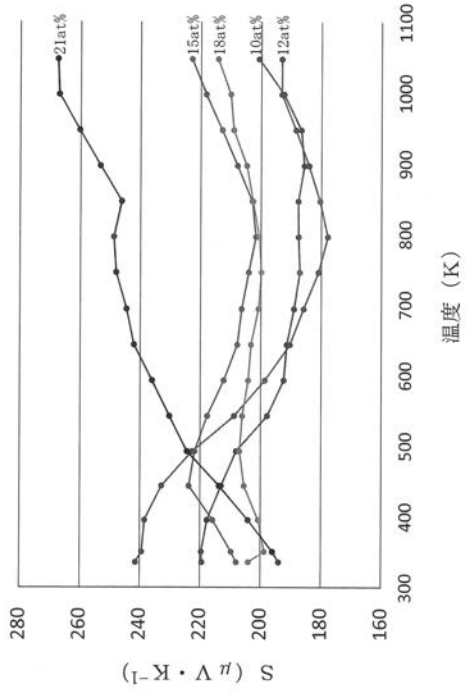
【図1】



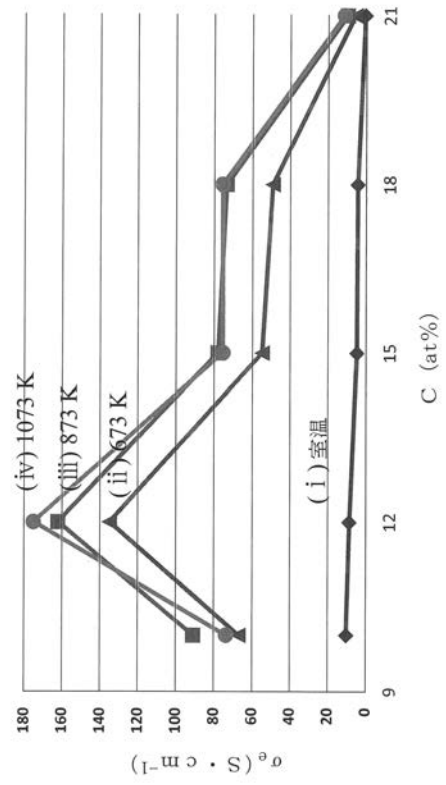
【図2】



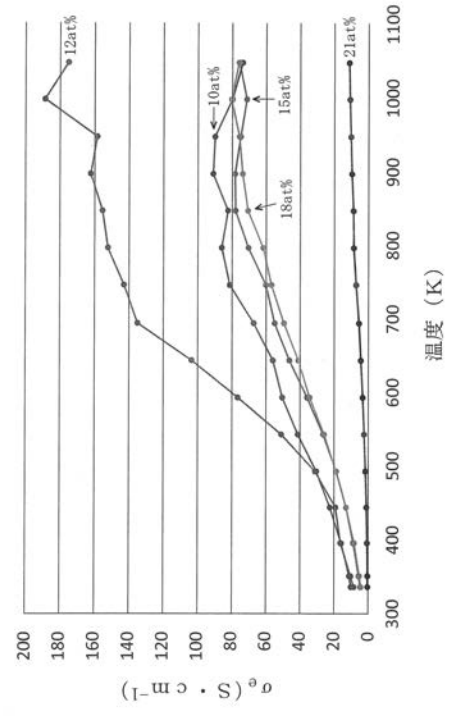
【 図 3 】



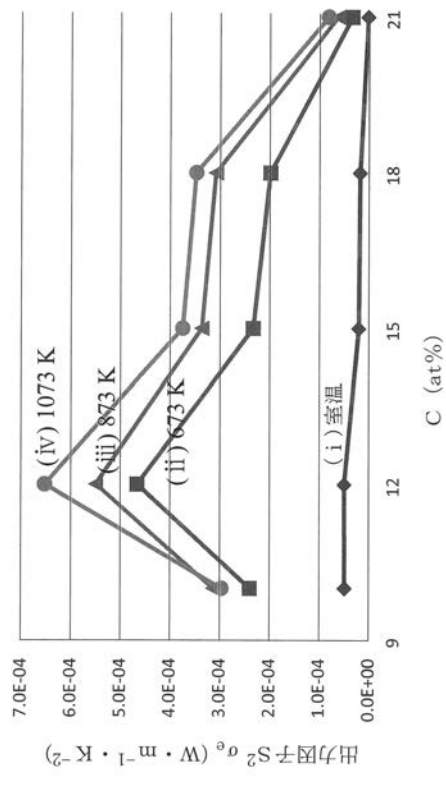
【 図 4 】



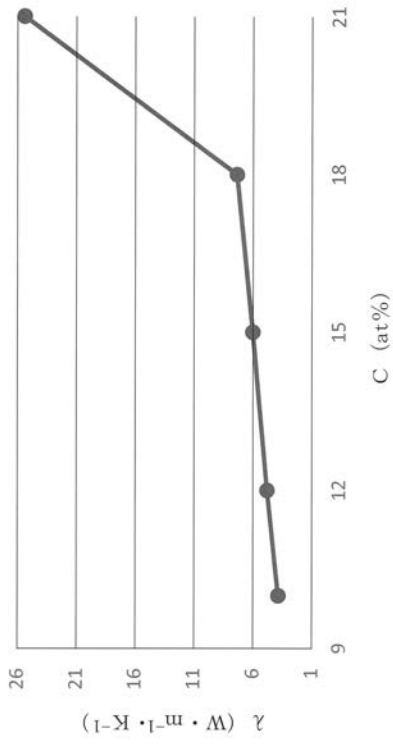
【 図 5 】



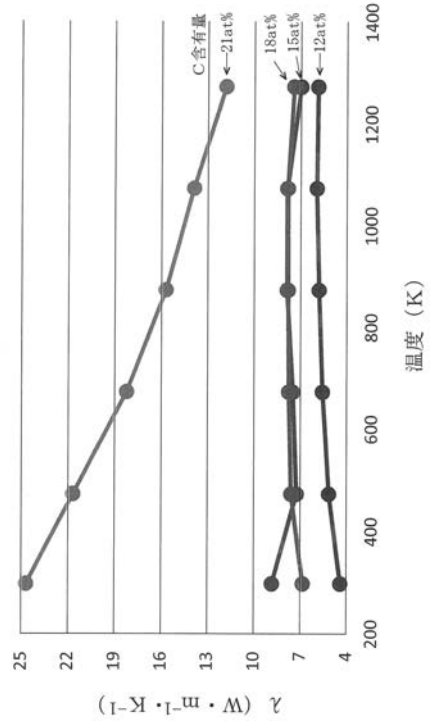
【 図 6 】



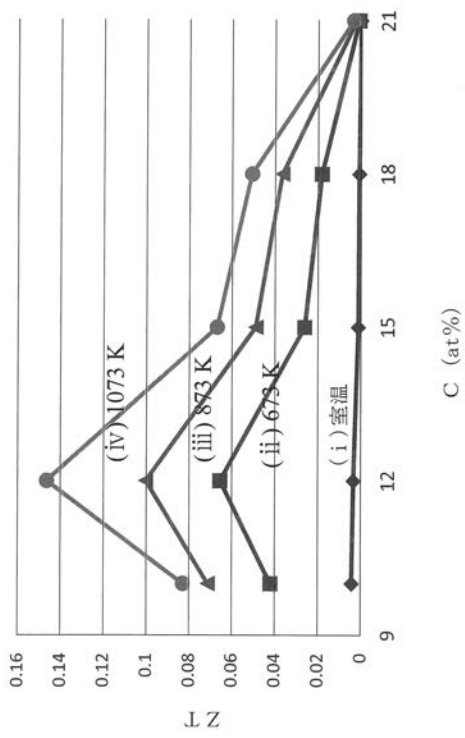
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G001 BA60 BA68 BB33 BC44 BC52 BC55 BC63 BD01 BD21