Fe₂Si₅-B 系合金の β 化と熱起電力に及ぼす Cu 添加の影響

山内 勇* 大畑 創**† 大中逸雄***

*大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻

**大阪大学工学部材料開発工学科

***大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 10 (1997), pp. 1021-1030

Effects of Cu Addition on β -Phase Formation Rate in Fe₂Si₅-B Alloys and Their Thermoelectric Power

Isamu Yamauchi*, Hajime Ohata**† and Itsuo Ohnaka***

*Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Osaka 565

**Department of Materials Science and Processing, Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka 565

***Department of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Engineering, Osaka University, Osaka 565

The formation behavior of a β -phase in the newly proposed Fe₂Si₅-B alloy with a small amount of Cu and their thermo-electric power were examined. The results are summarized as follows: The as-solidified structure of the Fe₂Si₅ based alloys with B and Cu was found to be mostly the α single phase by conventional X-ray diffractometry while a few B-rich and ϵ phase were observed by SEM. The β -phase formation rate in a conventional (FeSi₂)₉₉B₁ alloy was increased by the addition of Cu, but still quite a long annealing period was necessary to attain the complete formation of β -phase. In the case of the Cu-added (Fe₂Si₅)₉₉B₁ alloy, the β formation was completed by annealing at 1073 K for 1.8×10^2 s. It is 100 times shorter than that in the binary Fe₂Si₅. The thermoelectric power of the newly proposed (Fe₂Si₅)₉₉B₁ alloy elucidated to be comparable with the conventional (Fe₂Si₅)₉₉B₁ alloy. The Si phase retained in the final state also found to cause no deterioration on the thermoelectric power.

(Received March 21, 1997)

Keywords: thermoelectric power, iron-silicon, solidification, transformation

I. 緒 言

FeSi₂ 合金は高温の大気中で安定して使用できる熱電材料として知られている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし、高い熱電能を示す β 相は平衡状態図⁽⁴⁾によると溶湯から凝固によって直接生成される相ではなく、共晶凝固した金属相の ϵ 相と α 相からの固相反応によって生成される⁽³⁾。通常の凝固では粗大な共晶組織のために、 β 化には極めて長時間の熱処理が必要と言われている⁽⁵⁾。このため、急冷凝固法⁽⁶⁾⁽⁷⁾、粉末冶金法やメカニカルアロイング等⁽⁸⁾⁻⁽¹⁴⁾によって熱電素子作成のための検討が試みられている。

著者らはこの合金の方向性凝固によって得られた α と ϵ のロッド状共晶を熱処理することによって β 化過程を詳細に調べた⁽¹⁵⁾。この結果、 β 化過程は共析温度以下の温度で熱処理された場合、 α と β の包析反応、潜伏期間を持った後に生じる α の Si+ ϵ への共析変態および共析変態で生じた

Si と ϵ の反応によるものなど3種類の反応があり、急冷凝固などで組織が微細になった場合には、西田らが報告しているような結果⁽⁵⁾とは見かけ上異なる結果が得られる可能性を報告した⁽¹⁵⁾。また、この合金に Cu を添加することにより、 β 化が促進され⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、中でも α からの共析変態に著しい効果があることを見出した⁽¹⁷⁾。しかし、最終的に β 単相になる FeSi₂ 組成では凝固時に金属相で熱起電力の低い ϵ 相が晶出し、 ϵ 相が存在する限り、金属相による電気的短絡回路が形成され熱電能が低下する⁽¹⁸⁾。

Cu を添加しても ϵ 相が粗大な場合には α 相が消滅した後、 ϵ 相は共析変態で生じた Si 相との反応によってのみその量を減少させることが可能となる。この場合には、包析変態によって ϵ 相の周囲に生成した β 相を介しての ϵ 相と Si 相との固相反応であるため、 ϵ 相を熱処理によって消滅させるためには時間がかかる。結果として、Cu 添加の効果が低減される⁽¹⁷⁾。そこで ϵ 相の大きさの影響を無視できると同時に Cu 添加の効果を活かすために凝固時に α 相単相になる組成に注目して実験を行った結果、最終組織は β と Si の二

† 大阪大学学生 (Undergraduate Student, Osaka University)

相となるが、熱起電力は従来の FeSi_2 組成のものより大きい値になることが分かった⁽¹⁹⁾。

1 at%Co をドーピングした n 型の場合に得られた熱起電力は約 $-200 \mu\text{V/K}$ であり、p 型の場合に比べて約半分であった⁽¹⁹⁾。磯田らは FeSi_2 合金に B を添加することにより熱衝撃特性の向上と同時に約 $-500 \mu\text{V/K}$ という高い起電力が得られたと報告している⁽²⁰⁾。

本研究では Cu を添加した Fe_2Si_5 -B 合金における β 化の速度やその熱起電力について報告する。

II. 実験方法

2 元状態図⁽³⁾で α 単相になる Fe_2Si_5 組成および比較のために FeSi_2 組成に Cu を 0.2 at% およびドーパントとして B を 1 および 2 at% 添加した合金を Ar 雰囲気中で高周波溶解し、内径 4 mm の透明石英管に吸い上げて試料を作成した。Table 1 に本実験で用いた試料の配合組成一覧表を示す。

凝固組織や熱処理後の組織は腐食せず SEM の組成像によって観察した。また、変態挙動を調べるために鋳造したままの試料を約 25 mg 使い 0.25 K/s の速度で Ar 雰囲気中で加熱と冷却を繰り返す示差熱分析(DTA)を行った。さらに、種々の温度で等温熱処理を行った後、組織観察および Cu ターゲットを使い X 線回折を行った。X 線回折結果から β 相の生成率を α 相の (001) 面と β 相の (202) 面の積分回折強度比から、予め求めておいた検量曲線を使って求めた。熱起電力測定は高温部と低温部に約 25 K の温度差を与えて測定し、高温部が 373 K の時の値で評価した。

III. 実験結果および考察

1. 鋳造材の凝固組織

Fig. 1(a)~(f)に吸い上げ法によって石英管内で徐冷凝固させた試料の組織を示す。 FeSi_2 組成のもの(Fig. 1(a))では粗大な初晶デンドライト状の ϵ (白色)とその間に微細な α と ϵ の共晶が存在している。B 添加(Fig. 1(b))によって共晶組織が粗くなり、一方、初晶の ϵ は小さくなるため、初晶と共晶の ϵ との区別が困難になり、分離共晶的な組織を示した⁽⁷⁾。また、Cu を添加(Fig. 1(c))しても B 添加の場合と類

似的組織を示す。これらの凝固組織は前報⁽¹⁷⁾⁽²¹⁾と同じく共晶相の α と ϵ 相各々に対する第 3 元素の B の分配の違いから生じたものであろう。一方、 Fe_2Si_5 合金(Fig. 1(d))では α 単相になるが、B 添加(Fig. 1(e))によって黒い線状の B 富化相と白色の ϵ 相がわずかに見られる。また、0.2Cu 添加(Fig. 1(f))では一部 B 富化相と α 相との網目状の共晶が見られる。いずれにしてもその量は少なく、本研究では FeSi_2 合金に比べて Fe_2Si_5 合金はほぼ単相の α と見なすことができる。

2. DTA 測定による変態挙動

Fig. 2(a)~(f)に Fig. 1 で示した試料の DTA 曲線を示す。Fig. 2(a)の FeSi_2 合金では昇温時に 1100 K 付近で緩やかで僅かな発熱が見られ、1270 K 付近で鋭い吸熱ピークを示す。降温時には吸熱も発熱も示さず、再び昇温時に僅かな発熱を示し、これらの過程を繰り返す。昇温時の僅かな発熱は α 相と ϵ 相の界面で包析反応によって β 相が生じたことに対応している。昇温時に吸熱反応を示す温度は繰り返しの測定でもほぼ一定で、平衡状態図⁽⁴⁾の包析温度に相当している。これらのことは、昇温時に包析反応により生じた β 相が平衡温度で α 相と ϵ 相に吸熱反応を伴って分解したことを示している。

(FeSi_2)₉₉B₁ 合金では定性的には Fig. 2(a)と同じであるが、吸熱量が少なく、包析反応で生じた β 相の量が少ないことを示している。この理由として考えられるのは B 添加によって包析反応の速度そのものが抑制されたのかあるいは Fig. 1(b)で見られるように B 添加によって微細共晶組織が見られなくなり、包析反応を生じる α と ϵ の界面の総面積が少なくなって β の生成量が減少したかいずれかであろう。これに対して、Fig. 2(c)の 0.2Cu を添加した場合には 1 回目の昇温過程で 930 K から 1050 K の間で明瞭な発熱反応が見られ、X 線回折でも、この温度範囲で α と ϵ による包析反応と α から β と Si への共析変態が生じていることを示した。このようにして生成した共析 β と Si は平衡状態図の共析変態に相当する 1240 K 付近で吸熱反応を伴って、 α 相に変態する。さらに、包析変態で生じた β は 2 元系の場合とはほぼ同じ温度で吸熱反応を伴って α と ϵ に分解する。1300 K より高温では α と ϵ の 2 相になり、これらは降温過程において平衡温度で逆変態を起こさず、過冷された後、約 1150 K 付近で急激な発熱反応を伴って平衡相に変態した。1 回目の発熱ピークには小さなショルダーが見られること、2 回目の加熱時における $\beta + \text{Si} \rightarrow \alpha$ 反応に伴う吸熱ピークが小さく、加熱時のショルダーが見られなくなったことなどから、1 回目の降温時のショルダーは共析変態によるものであり、それに引き続いて $\epsilon + \alpha \rightarrow \beta$ が生じたものと考えられる。いずれにしても、Cu 添加によって共析変態だけでなく、包析変態の速度も加速されていることが定性的に分かる。

一方、Fig. 2(d)に示す Fe_2Si_5 2 元合金では昇温および冷却過程ではどのような吸熱や発熱反応も見られず凝固時に生

Table 1 Nominal composition of alloys (at%).

Alloy	Fe	Si	B	Cu
FeSi_2	33.3	66.7	0.0	0.0
(FeSi_2) ₉₉ B ₁	33.0	66.0	1.0	0.0
Fe_2Si_5	28.19	71.81	0.0	0.0
(Fe_2Si_5) ₉₉ B ₁	29.0	70.0	1.0	0.0
(Fe_2Si_5) _{98.8} B ₁ Cu _{0.2}	28.8	70.0	1.0	0.2
(Fe_2Si_5) _{97.8} B ₂ Cu _{0.2}	28.3	69.5	2.0	0.2
(FeSi_2) _{98.8} B ₁ Cu _{0.2}	32.8	66.0	1.0	0.2

Fig. 1 Microstructures of as-cast FeSi₂ and Fe₂Si₅ alloys.

(a) FeSi₂ binary, (b) (FeSi₂)₉₉B₁, (c) (FeSi₂)_{98.8}B₁Cu_{0.2}, (d) Fe₂Si₅ binary, (e) (Fe₂Si₅)₉₉B₁, (f) (Fe₂Si₅)_{98.8}B₁Cu_{0.2}.

成した α 相が極めて安定であることが分かる。また, Fig. 2(e) に示す B 添加材でも同様に変態は生ぜず α 相が安定であることが分かり, 少なくとも B の添加だけでは α 相の分解が早まることは認められなかった。Fig. 2(f) の Cu 添加材では 1 回目の昇温過程において 970 K 付近で発熱ピークが見られた後, 1210 K 付近で大きな吸熱反応を示す。FeSi₂ 系と違って一つの吸熱ピークしか示さず, 吸熱を示す温度は FeSi₂ の場合の低温度側の温度に相当する。X 線回折によると発熱反応は α 相が β と Si に共析変態で変態し, 吸熱反応は β と Si が α 相に分解することに対応していた。このように α 単相になる組成では FeSi₂ 組成のものに比べて, 冷却過程での β 生成温度は低くなった。これは FeSi₂ 組成では α と ε の界面でまず β の核生成が起こった後, 成長するのに対し, Fe₂Si₅ 組成の場合には核生成サイトが前者のように明確でなく, より過冷され易くなったのもこの理由の一つであると考えられる。

3. 等温熱処理による β 化過程

(1) X 線回折による β 化過程

Fig. 3(a), (b) に (FeSi₂)₉₉B₁ 合金および (FeSi₂)_{98.8}B₁Cu_{0.2} 合金における 1073 K での等温熱処理に伴う相変化を X 線回折によって調べた結果を示す。Cu を添加していない場合には 3.0×10^2 s の熱処理ではパターンは全く変化していないが, 1.8×10^3 s の熱処理では α と ε のピーク高さが減少し, β 相が生成している。また, Si 相のピークは小さく, β 相が主として α と ε の包析変態によって生じたことを意味している。 7.2×10^3 s 時間熱処理すると α 相は消滅し, β と ε および共析変態で生じた僅かな Si が見られる。さらに 1.46×10^5 s 後の X 線回折では ε 相の存在が認められない程度まで減少し, 同時に Si のピークも認められなくなった。このように α 相が消滅してから ε が減少して行くプロセスは包析変態ではなく, 共析変態で生じた Si と ε の反応によ

Fig. 2 Effect of Cu addition on DTA curves in various alloys.

(a) FeSi_2 binary, (b) $(\text{FeSi}_2)_{99}\text{B}_1$, (c) $(\text{FeSi}_2)_{98.8}\text{B}_1\text{Cu}_{0.2}$, (d) Fe_2Si_5 binary, (e) $(\text{Fe}_2\text{Si}_5)_{99}\text{B}_1$, (f) $(\text{Fe}_2\text{Si}_5)_{98.8}\text{B}_1\text{Cu}_{0.2}$.

ると考えると上述のX線回折結果は説明できる。

一方, Cu を 0.2 at% 添加した場合には α 相は 3.0×10^2 s の熱処理ですでに消滅し, ε 相のピークも減少している。一方, β 相のピークが極めて強く, 同時に Si 相のピークが明瞭に見られる。このことは包析変態だけでなく, α 相の共析変態も Cu 添加によって加速されたことを示している。しかし, その後の X 線回折パターンの変化は遅く, ε 相のピークが熱処理時間とともに徐々に減少し, これとともに Si のピークも徐々に下がっている。これらのことは, 包析変態によって ε 相が減少する反応は α 相が消滅する 3.0×10^2 s の熱処理ではほぼ終了し, その後の ε 相の減少は ε 相と共析変態で生じた Si 相との反応によって β が生成する付加的反応によるものであることを示している。この付加的反応は包析変態で生じた β 相を通しての反応であるため遅い。したがって, Cu を添加して β 化が早くなっても凝固時に粗大な ε 相が晶出した場合にはすべてを β にするためには長時間の熱処理が必要であると言えよう。

Fig. 4(a), (b) に $(\text{Fe}_2\text{Si}_5)_{99}\text{B}_1$ 合金および $(\text{Fe}_2\text{Si}_5)_{98.8}\text{B}_1\text{Cu}_{0.2}$ 合金における 1073 K での熱処理に伴う相変化を X 線回折によって調べた結果を示す。 Fe_2Si_5 組成の合金では B の添

加によっても添加しない場合⁽¹⁸⁾に比べて β 化は促進されることはなく, 9.0×10^2 s の熱処理でも α 単相のままで, β は全く見られない。 1.8×10^3 s の熱処理では α のピークが小さくなり, 一方, β と Si のピークが現れ, 共析変態が生じたことを示している。 α のピークは 5.04×10^4 s の熱処理によって完全に消滅し, β 化が終了したことを X 線回折結果は示している。

一方, Cu を 0.2% 添加した場合には 1.8×10^2 s ですでに α 相が消滅し, β の強いピークと明瞭な Si のピークが認められる。このように Cu を微量添加するだけで β が極めて迅速に生じたことを示している。X 線回折パターンは長時間の熱処理によっても β と Si の 2 相を示しており, FeSi_2 系合金の場合のように Si が消滅することはない, X 線回折結果では 1.8×10^2 s ではほぼ相変化が完了したと見なすことができる。

(2) SEM 観察による組織変化

Fig. 5(a)~(f) に $(\text{FeSi}_2)_{99}\text{B}_1$ および $(\text{FeSi}_2)_{99}\text{B}_1\text{Cu}_{0.2}$ 合金を 1073 K で種々の時間熱処理を行った後の試料のマイクロ組織を示す。Cu を添加しない場合, 3×10^2 s の熱処理(Fig. 5(a))では Fig. 1(b)に示す鑄造状態の組織と同じであり, β

Fig. 3 Variation of X-ray diffraction patterns with annealing time in $(\text{FeSi}_2)_{99}\text{B}_1$ (a) and $(\text{Fe}_2\text{Si}_5)_{98.8}\text{B}_1\text{Cu}_{0.2}$ (b) alloys.

Fig. 4 Variation of X-ray diffraction patterns with annealing time in $(\text{Fe}_2\text{Si}_5)_{99}\text{B}_1$ (a) and $(\text{Fe}_2\text{Si}_5)_{98.8}\text{B}_1\text{Cu}_{0.2}$ (b) alloys.

の生成は認められない。 1.8×10^3 s (Fig. 5(b)) では ϵ を取り囲むように灰色の β が見られ、包析反応で β が生じたことを示している。また、包析変態に寄与しなかった α の一部が β と Si に分解し、共析変態が生じていることが分かる。さらに、 1.46×10^5 s 熱処理 (Fig. 5(c)) しても Fig. 3(a) の X 線回折では ϵ の存在は確認できない程度であったが、組織観察すると ϵ は僅かに残っていることが分かる。 α 相が無くなった後、 ϵ の減少ははじめは包析反応で生じた β 相の層を介しての Si 相との反応で進む。この反応の進行に伴い β + Si 領域は β のみとなり、Si 相と ϵ 相との距離は熱処理時間が

長くなるにつれて大きくなり、 ϵ と Si の反応が遅くなる。このように ϵ 相が完全に消滅するために必要な時間が長いのは以上のように説明できる。

一方、Cu を添加した場合には 3.0×10^2 s (Fig. 5(d)) で全面にわたって共析反応による β と Si の薄いコントラストが見られる。また、Cu 無添加の場合には観察されなかった包析反応も観察され、Cu 添加によって包析反応も加速されていることが分かる。 Fig. 5(e) に示す 1.8×10^3 s の熱処理では ϵ 相を取り囲む β 相が厚くなっているが、これは α が存在しないことから包析反応が進行したのではなく、共析反応

Fig. 5 Microstructure changes with annealing time in $(\text{Fe}_2\text{Si}_2)_{99}\text{B}_1$ (a), (b), (c) and $(\text{Fe}_2\text{Si}_2)_{98.8}\text{B}_1\text{Cu}_{0.2}$ (d), (e), (f) alloys (annealed at 1073 K).

(a), (d) 3.0×10^2 s (b), (e) 1.8×10^3 s (c), (f) 1.46×10^5 s.

で生じた $\beta + \text{Si}$ の内, Si と ϵ が反応により β に変化したことによるものであろう. また, 1.46×10^5 s (Fig. 5(f)) の長時間の熱処理後も, Cu 無添加の場合と同様, 依然として ϵ が存在している. これらのことから, Cu を添加すると α 相の消滅には劇的な効果を示すが, これによって熱処理の初期段階で α 相が消滅して包析変態が停止し, ϵ 相は Si との反応のみで減少する. Cu 添加の有無による ϵ と Si 反応の速度には有意の差は認められず, ϵ 相を完全に無くすために必要な時間は ϵ 相が大きい時には Cu 添加によっても長くなる可能性がある.

Fig. 6(a)~(h) に $(\text{Fe}_2\text{Si}_5)_{99}\text{B}_1$ および $(\text{Fe}_2\text{Si}_5)_{98.8}\text{B}_1\text{Cu}_{0.2}$ 合金を 1073 K で熱処理を行った後の試料のミクロ組織を示す.

Cu を添加しない場合には 1.8×10^3 s の熱処理 (Fig. 6(a)) では鑄造状態の組織 (Fig. 1(d)) と見かけ上変わらず, β の生成を明確に認めることは困難であるが, Fig. 4(a) の X 線

回折では約 14% の β が生じている. このことから極めて微細な $\beta + \text{Si}$ が生成しているものと思われる. 3.6×10^3 s (Fig. 6(b)) では明瞭に $\beta + \text{Si}$ の共析組織が見られるようになる. X 線回折では約 54% の β が生成しており, 図に見られるように一部未変態の領域も見られることと対応している. 5.04×10^4 s (Fig. 6(c)) では全面に層状の共析組織が見られ, α の分解がすべて完了し, 粗大化が生じていることを示している. 4.0×10^5 s の長時間の熱処理 (Fig. 6(d)) ではさらに組織は粗大化するが, Si の形状は粒状でなくやや細長く, 崩れた層状組織と見なされるものであった.

Cu を添加した場合には 3.0×10^2 s (Fig. 6(e)) で極めて微細な組織が見られ, X 線回折では α 相が消滅し, 共析変態が完了していることから, 微細な組織は β と Si の共析組織であることが分かる. その後熱処理時間が長くなる (Fig. 6(f)~(h)) につれて共析組織は粗大になるが, Cu を含まない場合に比べて Si の形状は粒状であることおよび同じ熱処

Fig. 6 Microstructure changes with annealing time in (Fe₂Si₅)₉₉B₁ (a), (b), (c), (d) and (Fe₂Si₅)_{98.8}B₁Cu_{0.2} (e), (f), (g), (h) alloys (annealed at 1073 K).

(a) 1.8×10^3 s, (b) 3.6×10^3 s, (c) 5.04×10^4 s, (d) 4.0×10^5 s, (e) 2.4×10^3 s, (f) 1.8×10^3 s, (g) 5.04×10^4 s, (h) 4.0×10^5 s.

理時間の場合には組織が粗大であるなどの特長を持っている。

Fig. 7(a)~(d) に (Fe₂Si₅)₉₉B₁Cu_{0.2} 合金の 973 K での組織変化を示す。 3.0×10^2 s の熱処理 (Fig. 7(a)) では鑄造組織と変わらない組織を示しているが、X 線回折によると一部共析変態が生じ、 1.2×10^3 s で変態が完了している。しかし、その試料の組織は、Fig. 7(b) を見る限り、共析変態が生じていると判断できないほど微細である。長時間の熱処理

(Fig. 7(c), (d)) でも粗大化は余り進まず、973 K の熱処理では微細な Si 粒子が β の地に分散している組織となっている。熱電材料の特性向上のために熱伝導率が低い方が望ましいが、このような微細な Si がフォノン散乱に寄与する可能性があり⁽²¹⁾、その場合には熱伝導率の低下が期待できる。従来の β 単相材料とは異なった特性の向上の可能性を示していると思われ、今後熱伝導率に及ぼす Si 粒径についての

検討をして行く必要がある。

(3) β 化率の時間変化

Ⅲ.3.(1)で述べた X 線回折による β 化率の時間変化をまとめると, Fig. 8 に示すような β 化率の熱処理温度および, 熱処理時間依存性が得られる. FeSi_2 系の場合には包析反応があるため, 凝固組織を微細にし, 包析反応が生じる総界面積を大きくすることによって β 化を見かけ上加速することは可能であるが, Fe_2Si_5 系の場合には, 包析反応が生じないため微細化の効果を期待することができない. この場合には β 化の速度は Cu 添加の効果だけに依存することになる. 1073 K および 973 K の温度でも Cu を添加することにより β 化の速度が数10倍から100倍程度まで速くなり, その効果は Mn あるいは Co をドーブした合金に Cu を添加した場合と同じ程度⁽¹⁸⁾であり, B をドーブした場合でも Cu の効果が減少することはない.

Cu 添加により β 化が促進される理由は現在のところ明確ではない. Cu 添加によって拡散係数が大きくなったとしても, 約100倍近い速度の上昇に相当する大きさになるとは考えにくく, 別のメカニズムを考える必要がある.

Dusauroy らによる β 相の結晶構造の詳細な解析⁽²³⁾と角田らによる電子顕微鏡による観察と解析⁽²⁴⁾, 羽坂らによる急冷薄帯の電子顕微鏡観察結果⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾などから, β 相は単位格子に48個の原子を含む斜方晶格子⁽²³⁾であり, 積層欠陥を伴って生成するのが多いと言われている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾. これらの結果から, β 相生成には積層欠陥を導入することによって変態が

進みやすくなっていると推定される. 角田らの結果⁽²⁴⁾では積層欠陥は(100)面上で[011]方向の変位によって生じるとしているが, 著者らによる β 相の原子配列に基づく幾何学的な検討では(100)面上で1/2[010]方向の変位による積層欠陥の可能性もある. このタイプの積層欠陥を導入することにより, 結晶学的には[100]方向の格子の周期が1/2, つまり,

Fig. 8 Variation of volume fraction of β with annealing time.

Fig. 7 Microstructure changes with annealing time in $(\text{Fe}_2\text{Si}_5)_{99.8}\text{B}_1\text{Cu}_{0.2}$ alloys (annealed at 973 K). (a) 3.0×10^2 s, (b) 1.2×10^3 s, (c) 3.6×10^3 s, (d) 7.2×10^3 s.

単位格子の大きさが $1/2$ になると考えることができる。Cu が積層欠陥エネルギーを下げると思えば積層欠陥が生じやすくなり、変態が容易になると予想される。Cu が積層欠陥エネルギーを下げるという報告は見あたらないが、著者らの電子顕微鏡観察結果でも Cu を添加した場合にはより多くの積層欠陥が見られ、上記の推論が成立する可能性を示している。これらについては積層欠陥の結晶学的なモデルを含めて検討中である。

4. 熱起電力の時間変化

Fig. 9 に (Fe₂Si₅)₉₉B₁ 系合金の熱電能の測定結果を示した。1073 K の場合には、Cu を添加した場合には、熱起電力の時間変化は添加していない場合に比べて極めて早く、 2×10^2 s で明確に n 型を示し、熱処理時間とともにその絶対値が大きくなる。約 2×10^3 s でほぼ飽和し、その時の値は約 $-320 \mu\text{V/K}$ である。この値は通常良く知られている FeSi₂ 系の n 型である Co をドーブしたもののや、著者らの (Fe₂Si₅)_{98.9}Co₁Cu_{0.1} 系の値約 $-220 \mu\text{V/K}$ ⁽¹⁹⁾ に比べて 40% 以上大きく、B 添加と Cu の微量添加によって大きな起電力が得られたことを示している。しかし、磯田らが (FeSi₂)₉₉B₁ 合金粉末を熱間プレスして焼結後 1073 K で 7.2×10^5 s 熱処理した試料の室温における値の約 $-580 \mu\text{V/K}$ ⁽²⁰⁾ よりは同じ組成の合金の値はずっと低い。1B 添加合金では室温から 373 K までの熱起電力の温度依存性が小さいことから⁽²⁰⁾、室温と 373 K での値の差とは見なすことができない。したがって同じ組成での絶対値が違うことの理由ははっきりしない。著者らの測定における試料間の相対的な差は熱処理温度、時間、組成の影響を示していると考えられ、Cu を添加した (FeSi₂)_{98.8}B₁Cu_{0.2} 合金は 1073 K で熱処理を 2×10^3 s

程度行うことによってほぼ飽和した熱起電力を示すことが明らかとなった。いずれにしても、X 線回折結果では β と Si の 2 相になっているが、起電力に限れば、Si の影響は少ないと思われる。電気抵抗や熱伝導率におよぼす Si の影響は今後調べて行く必要がある。

また、Fig. 8 の β 化が 1.8×10^2 s 程度で完了しているのに対して、熱起電力が飽和に達する時間が約 1 桁遅くなっているのは興味を持たれる。このような遅れは (Fe₂Si₅)_{98.9}Mn₁Cu_{0.1} や (FeSi₂)_{98.9}Co₁Cu_{0.1} 合金でも観察されている⁽¹⁹⁾。また、973 K で熱処理した場合には β 化過程と熱起電力変化にはもっと大きな差が見られ、短時間の熱処理中に熱起電力が正の値を示した後、負の値を示すようになる。このような現象は FeSi 系では報告されていない。これは Cu を添加しない場合でも見られることからドーパントとしての B の挙動そのものによると考えられる。これについてはホール係数や電気伝導度測定を行い、検討する予定である。また、2 at%B を添加した場合には熱起電力はやや小さくなり、磯田らの報告による B が 4% まで熱起電力が上昇することなどから B 添加量に最適値があることを示唆している。

IV. 結 言

(1) FeSi₂ 組成合金に 1B とそれに Cu を 0.2% を添加した場合、両者の凝固組織は類似しており 2 元系の合金の場合に比べて微細共晶が減少し、分離共晶的な組織を示した。

(2) Fe₂Si₅ 組成合金では凝固組織は 2 元合金の場合には単相になるが、B および Cu を添加することによって B 富化相と ϵ 相が僅かに見られた。

(3) (FeSi₂)₉₉B₁ 合金では DTA 測定によって Cu を添加しない場合でも ϵ と α の界面で短時間で包析変態が生じたが、界面から離れた領域の α 相の変態は遅かった。Cu を添加すると、包析変態も加速されたが、 α 相の共析変態が大きく加速された。しかし、いずれの場合も、残留 ϵ が消滅するまでには長時間を要することが分かった。

(4) (Fe₂Si₅)₉₉B₁ 合金では Cu を添加しない場合には α の共析変態が遅く、安定であったが、Cu を添加した場合には 1073 K で約 1.8×10^2 s の熱処理で β 化は終了した。973 K での熱処理では変態速度は 1073 K の場合よりも遅く、Si 粒子は極めて微細であった。Cu を添加した場合には β 化が終了するのに必要な時間はおよそ $1/100$ 程度まで短くすることができた。

(5) (Fe₂Si₅)₉₉B₁ 合金の熱起電力は 1073 K で 1.8×10^3 s 間の熱処理を行うことによって約 $-320 \mu\text{V/K}$ に達し、従来の提案されている (FeSi₂)₉₉B₁ を 1073 K で 0.5×10^5 s 熱処理した試料とほぼ同程度の熱起電力を示し、Si と β の 2 相状態による Si が熱起電力を低下させることは認められなかった。

Fig. 9 Variation of thermo-electric power with annealing time in various FeSi₂ and Fe₂Si₅ alloys.

文 献

- (1) U. Birkholtz and J. Schelm: Phys. Stat. Sol., **27**(1968), 413.
- (2) I. Nishida: Phys. Rev., **B7**(1973), 2710.
- (3) 坂田民雄, 西田勲夫: 日本金属学会会報, **15**(1976), 1.
- (4) T. B. Massalsky Ed.: *Binary Alloy Phase Diagram*, ASM, (1986), p. 1108.
- (5) T. Sakata, Y. Sakai, H. Yoshino, H. Fujii and I. Nishida: J. of Less Common Metals, **61**(1978), 301.
- (6) S. Sekiguchi, T. Sugai, T. Hanamura, T. Kikuchi, M. Matsuo and T. Tanino: Trans. JIM, **29**(1988), 343.
- (7) I. Yamauchi, I. Ohnaka and S. Ueyama: Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics, (1993, Nov. Yokohama), Ed. by K. Matuura, IEEJ, (1994), p. 289.
- (8) M. Umemoto: Mater. Trans., JIM, **36**(1995), p. 373.
- (9) H. Nagai: *ibid.* **36**(1995), 365.
- (10) H. Nagai, S. Iida, I. Maeda, S. Katsuyama and K. Majima: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **40**(1993), 332.
- (11) H. Nagai, I. Maeda, S. Katsuyama and K. Majima: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **41**(1994), 560.
- (12) H. Nagai, I. Nakayama, S. Katsuyama and K. Majima: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **42**(1995), 151.
- (13) S. Shiga, M. Umemoto and I. Okane: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **42**(1995), 141.
- (14) M. Umemoto: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **42**(1995), 135.
- (15) I. Yamauchi, S. Ueyama and I. Ohnaka: J. of Mat. Sci. and Eng., **15**(1996), 108.
- (16) T. Takeda and M. Kato: Abstract of fall meeting of Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, (1994, 11) p. 192.
- (17) I. Yamauchi, A. Suganuma, T. Okamoto and I. Ohnaka: J. of Materials Science, **32**(1997), 4603.
- (18) I. Yamauchi, T. Okamoto, A. Suganuma and I. Ohnaka: to be published in J. of Materials Science.
- (19) I. Yamauchi, T. Okamoto and I. Ohnaka: J. of Alloys and Compound in press.
- (20) Y. Isoda, M. A. Okamoto, T. Ohkoshi and I. A. Nishida: Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics (1993, Nov. Yokohama), Ed. by K. Matuura, IEEJ, (1994), p. 192.
- (21) J. P. Fleurial: Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics, (1993, Nov. Yokohama), Ed. by K. Matuura, IEEJ, (1994), p. 1.
- (22) I. Yamauchi, S. Ueyama and I. Ohnaka: J. of Mat. Sci. and Eng., **15**(1996), 101.
- (23) P. Y. Dusauroy and J. Protas: Acta Cryst., **B27**(1971), 1209.
- (24) 角田直人, 見島常雄, 藤田廣志: 日本金属学会誌, **54**(1990), 1302.
- (25) M. Hasaka, T. Harano, T. Morimura and S. Kondo: Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics (1993, Nov. Yokohama), Ed. by K. Matuura, IEEJ, (1994), p. 316.
- (26) M. Hasaka, T. Morimura, T. Harano, H. Nakashima and S. Kondo: Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics (1993, Nov. Yokohama), Ed. by K. Matuura, IEEJ, (1994), p. 242.