Fe-Si 系熱電材料の β 化変態速度の検討

伊 部 歩* 板 井 実* 山 口 典 男 大 橋 修

新潟大学大学院自然科学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 8 (2003), pp. 369–373
© 2003 The Japan Institute of Metals

Rate of Transformation to the β -phase in a Fe-Si Alloy

Ayumu Ibe*, Minoru Itai*, Norio Yamaguchi and Osamu Ohashi

Graduate School of Science and Technology, Niigata University, Niigata 950-2181

In order to elucidate the optimum microstructure in an Fe-Si alloy for a phase transformation to FeSi_2 (β -phase), electrical resistivity, microstructure and phases were observed after carrying out the annealing heat treatment of Fe_2Si_5 (α -phase)-FeSi (ϵ -phase) eutectic alloy compacts with different grain sizes and phase distributions. The activation energy of the ϵ -phase transformation reaction was also investigated. For compacts with fine, uniform crystal grains, the electrical resistivity changed rapidly and the activation energy was small. However, in compacts where the ϵ -phase crystal grain size and distribution was not uniform, changes in electrical resistivity were slower than that of compacts with a fine, uniform ϵ -phase, and the activation energy was large. We concluded that the quantity of crystal grain boundary acting as the diffusion course and Si attainment frequency to the ϵ -phase influenced the changes in electrical resistivity and activation energy. In the materials with fine crystal grains, Si mainly diffused along grain boundaries, and the time taken for Si to reach the ϵ -phase was short. In the materials where the ϵ -phase exhibited uniform crystal grains, the frequency of Si reaching the ϵ -phase, was high, and transformation into β -phase was quick. The optimum microstructure for a phase transformation to β -phase in the Fe-Si alloy consists of a fine and uniform ϵ -phase.

(Received February 7, 2003; Accepted June 2, 2003)

Keywords: phase transformation, iron disilicide, crystal grain size, activation energy

1. 緒 言

FeSi_2 組成を持つ合金は、共晶温度 1485 K から包析温度 1259 K の間で金属伝導を示す Fe_2Si_5 (α 相) と FeSi (ϵ 相) の共晶合金である¹⁾。有望な高温用熱電材料として注目されている FeSi_2 (β 相)²⁾は、 α 相と ϵ 相の共晶合金を包析温度以下で熱処理することで得られる^{3,4)}。その β 化熱処理において、最も速く β 相を生成させることのできる温度は 1133~1123 K 以下で、その温度では反応初期において組織中に Si が生成され、次の 2 段階の反応で β 化していると考えられている⁴⁻⁹⁾。反応 I : α 相が β 相と Si に分解する反応 ($\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$) と、それに従属した反応 II : α 相から分解した Si が ϵ 相と結びつく反応 ($\epsilon + \text{Si} \rightarrow \beta$) である。また、反応 I と反応 II を比較すると反応 I の方が速い反応であり、変態初期では反応 I と反応 II が平行して起こるが、反応 I が終了した後の変態後期の β 化は反応 II によって律速されている。反応 II は Si が ϵ 相中に拡散して β 相に変態する反応であり、材料の結晶粒径や相分布に大きな影響を受けると考えられる。

そこで本研究では、反応 II における Si の拡散現象に注目して、結晶粒径や相分布の異なる材料を熱処理し、そのときの電気抵抗率、組織、相の変化を観察した。また、電気抵抗率の変化から反応 II の活性化エネルギーを計算し、各材料の

β 化変態速度を比較した。以上から、反応 II で律速される変態後期の β 化に最適な組織を明らかにした。

2. 実 験 方 法

電解鉄(純度 99.8%以上)と金属シリコン(純度 99.5%以上)を、 FeSi_2 組成となるように秤量し、アルゴン雰囲気中でアーク溶解して α 相と ϵ 相の共晶合金である溶製材を得た。これらの溶製材を粉碎し、それぞれ平均粒径 8 μm および 150~300 μm の粉末に分級した。

8 μm の粉末の焼結は、パルス通電焼結 (SPS) 法および冷間プレス・焼結法^{7,9)}で行った。また、150~300 μm の粉末はパルス通電焼結法でのみ焼結した。パルス通電焼結は、粉末をカーボンダイスに充填し、 10^{-1} Pa 以下の真空中で 1 軸方向に 50 MPa の圧力を加え、1273 K で 0.9×10^3 s 保持した。焼結体の形状は、直径 20 mm、高さ 13 mm の円盤型である。冷間プレス・焼結では、常温で 70 MPa の圧力を加えて作製した圧粉体を、無加圧で真空焼結 (10^{-1} Pa 以下、1473 K, 3.6×10^3 s) し、直径 18 mm、高さ 6 mm の円盤型の焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、焼結方法、粉末粒径に関わらず 94~96% であった。

β 化熱処理は、焼結体を 1.5 mm $\times$ 3.0 mm $\times$ 8.0 mm の直方体に切断し、大気中で行った。熱処理温度は 1113 K, 1073 K, 1013 K の 3 点とした。また、一度炉から出して評価した試料を再び炉に入れないように、複数の試料を用意し

* 新潟大学大学院生 (Graduate Student, Niigata University)

て熱処理を施した．熱処理中の試料は任意時間で炉から取り出して評価を行った．電気抵抗率は 1 探針法で測定した．また，試料断面の SEM 観察によって組織の変化を観察した．さらに，XRD (Cu-K α 特性 X 線) を用いて各試料の組成および相の分析を行った．

3. 実験結果

焼結前の粉末は XRD 解析から， α 相と ϵ 相の混合相であった．また，粉末の相分布を調べるために粉末断面の SEM 観察を行った．その組成像を Fig. 1 に示す．周囲の黒い部分は樹脂である．EDS 分析の結果，灰色に見える部分が α 相，白く見える部分が ϵ 相であり，8 μm の粉末 (Fig. 1(a))，150~300 μm の粉末 (Fig. 1(b)) とともに， α 相の中に ϵ 相の結晶粒が分散する組織であった．150~300 μm の粉末中の ϵ 相の結晶粒径は 1 μm 以下のものから数 10 μm 程度のものまで存在し，不均一であった．8 μm の粉末では，大きな ϵ 相の結晶粒は粉碎されて細くなり，より均一に分布していた．また，粉末粒径を制御することで α 相の結晶粒径も制御されることが考えられる．

このような組織をもつ粉末を使って，パルス通電焼結および冷間プレス・焼結を行った．Fig. 2 にそれぞれの焼結体の組成像を示す．粉末の組成像と同様に灰色の部分が α 相，白い部分が ϵ 相である．パルス通電焼結体 (8 μm) (Fig. 2(a)) は， α 相中に微細な ϵ 相の結晶粒が均一に分散している組織で， ϵ 相の平均結晶粒径は約 1 μm であった．冷間プレ

ス・焼結体 (8 μm) (Fig. 2(b)) でも同様に， α 相中に ϵ 相の結晶粒が分散する組織であったが， ϵ 相の結晶粒は平均約 10 μm に粗大化していた．これは，冷間プレス・焼結工程 (1473 K, 3.6×10^3 s) において，パルス通電焼結工程 (1273 K, 0.9×10^3 s) よりも高温で長時間の保持を行ったためであると考えられる．また，パルス通電焼結体 (150~300 μm) (Fig. 2(c)) では， ϵ 相の平均結晶粒径は約 1~30 μm と不均一であった．

ここで，半導体相である β 相の電気抵抗率は，金属相である α 相， ϵ 相よりも 5 桁程度大きいために，熱処理中の電気抵抗率の変化を観察することで半導体相の生成量を知ることができる⁹⁾．そこで，Fig. 2 で示した組織をもつ 3 種類の試料を 1113 K, 1073 K, 1013 K で熱処理し，そのときの電気抵抗率の変化から β 相の生成量を評価した．

まず，パルス通電焼結体 (8 μm) の熱処理時間に対する電気抵抗率の変化を Fig. 3 に示す．電気抵抗率の変化は，熱処理温度が高くなるほど大きかった．また，電気抵抗率は熱処理初期に急激に上昇し，その後さらにゆっくりと上昇し続けた．これは，熱処理初期において反応 I で β 相と Si が多く生成するためである^{7,8)}．次に，冷間プレス・焼結体 (8 μm) の電気抵抗率の変化を Fig. 4 に示す．熱処理温度に関わらず，電気抵抗率の上昇は熱処理開始から 10.8×10^3 s までほとんど起こらず，その後パルス通電焼結体 (8 μm) と同様の変化を示した．これは，結晶粒が粗大化した冷間プレス・焼結体では α 相の分解に時間がかかるためと考えられる．また，パルス通電焼結体 (150~300 μm) の電気抵抗率の

Fig. 1 SEM images of powder of $\text{Fe}_2\text{Si}_5(\alpha)$ - $\text{FeSi}(\epsilon)$ eutectic alloy: (a) 8 μm ; (b) 150~300 μm .

Fig. 2 SEM images of powder compacts with a composition of FeSi_2 before annealing heat treatment, using (a) SPS (8 μm), (b) cold press (8 μm) and (c) SPS (150~300 μm).

変化は、パルス通電焼結体 ($8\ \mu\text{m}$) と同様であった。

電気抵抗率の変化に伴う組織の変化を調べるために、熱処理初期の電気抵抗率が急激に上昇する領域の試料について、

Fig. 3 Changes in the electrical resistivities of SPS ($8\ \mu\text{m}$) compacts as a function of the annealing time.

Fig. 4 Changes in the electrical resistivities of cold press (8 mm) compacts as a function of the annealing time.

断面の SEM 観察を行った。1113 K で熱処理したパルス通電焼結体 ($8\ \mu\text{m}$) の結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5(a) は熱処理を $1.8 \times 10^3\ \text{s}$ 施した試料の組成像で、EDS 分析の結果、 α 相、 ϵ 相、 β 相の 3 相が確認された。Fig. 5(b) は熱処理を $3.6 \times 10^3\ \text{s}$ 施した試料の組成像で、 ϵ 相と β 相の 2 相のみが確認され、 α 相が消滅していた。熱処理前は α 相と ϵ 相のみの混合相であったことから、熱処理初期に反応 I が完了することがわかる。また、さらに長時間の熱処理を施した試料は、 ϵ 相も完全に消滅し β 相の単相となった。

この結果を XRD 分析でも確認した。パルス通電焼結体 ($8\ \mu\text{m}$) の (a) 熱処理前、(b) 熱処理 (1113 K) $1.8 \times 10^3\ \text{s}$ 、(c) 熱処理 (1113 K) $3.6 \times 10^3\ \text{s}$ の試料の XRD 分析結果を Fig. 6 に示す。熱処理前は α 相と ϵ 相の回折ピークのみが存在するが、 $1.8 \times 10^3\ \text{s}$ の熱処理を施すと α 相のピークが小さくなり β 相のピークが現れた。さらに $3.6 \times 10^3\ \text{s}$ の熱処理を施した試料

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of SPS ($8\ \mu\text{m}$) compacts.

Fig. 5 SEM images of SPS ($8\ \mu\text{m}$) compacts annealed at 1113 K after (a) $1.8 \times 10^3\ \text{s}$ and (b) $3.6 \times 10^3\ \text{s}$.

では α 相のピークは確認できなくなり、 ε 相と β 相のピークのみになった。また、 29° 付近を拡大すると、他のピークと比較して小さいが Si のピークも確認することができた。したがって、反応 I で α 相が全て分解された後も反応 II は継続することがわかる。また、さらに長時間熱処理を施した試料では、 ε 相と Si のピークは消え、 β 相単相の回折パターンとなった。この結果は、冷間プレス・焼結体 ($8\ \mu\text{m}$) およびパルス通電焼結体 ($150\sim 300\ \mu\text{m}$) の組織と相の変化は、電気抵抗率が急激に上昇する領域でパルス通電焼結体 ($8\ \mu\text{m}$) と同様であった。

以上の結果から、電気抵抗率が急激に上昇する領域では主に反応 I で β 化が進み、その後、残った ε 相が反応 I でできた Si と結びつく反応 II でゆっくりと β 化することがわかった。

4. 考 察

α 相と ε 相の共晶合金の β 化変態において、反応 I は β 化熱処理初期に完了し、残った ε 相が反応 II で熱処理後期にかけてゆっくりと進むことがわかった。したがって、完全に β 化させるためには、主に反応 II のための長時間熱処理が必要となる。

反応 II は ε 相と Si が結びつく反応であるため、反応 I で α 相から分解した Si の拡散速度と、Si が ε 相に到達した際の反応速度が、反応 II の速度に大きな影響をおよぼしている。そこで、熱処理中の電気抵抗率の変化から変態速度を定量的に検討するために、円柱状の ε 相を考えた。 ε 相が Si の拡散によって周囲から β 相へと変態するモデルを Fig. 7(a) に示す。また、このモデルを ε 相の部分と β 相の部分に分解したときの電気的な等価回路を Fig. 7(b) に示す。拡

散係数を a として Si の拡散距離が時間の平方根に比例し、Si と ε 相の反応速度が Si の拡散速度と比較して無視できると仮定すると、熱処理時間 t 後の電気抵抗 R は次の式で表される。

$$R = 2R_\beta + \frac{R_\beta R_\varepsilon}{R_\beta + R_\varepsilon}$$

$$= 2\rho_\beta \frac{a\sqrt{t}}{\pi r^2} + \frac{\rho_\beta \rho_\varepsilon \frac{l-2a\sqrt{t}}{\pi}}{\rho_\beta (r-a\sqrt{t})^2 + \rho_\varepsilon \{r^2 - (r-a\sqrt{t})^2\}}$$

$$= \frac{\rho_\beta}{\pi} \left(\frac{2a\sqrt{t}}{r^2} + \frac{\rho_\varepsilon}{\rho_\beta} \frac{l-2a\sqrt{t}}{(r-a\sqrt{t})^2} \right) \quad (1)$$

ここで、 R_β と R_ε はそれぞれ β 相と ε 相の電気抵抗、 ρ_β と ρ_ε はそれぞれ β 相と ε 相の電気抵抗率である。式(1)の第1項は直列部分、第2項は並列部分の抵抗値をそれぞれ表している。第2項は、反応がまだ十分に終わっていない領域では十分に小さく、さらに $\rho_\varepsilon/\rho_\beta$ は 10^{-5} 程度であることから無視することができ、式(1)は次のように近似することができる。

$$R \doteq \frac{\rho_\beta 2a}{\pi r^2} \cdot \sqrt{t} \quad (2)$$

式(2)から R は熱処理時間の平方根に比例することがわかる。したがって、Si の拡散によって β 化が進む反応 II の領域では、電気抵抗率の変化が時間の平方根に比例すると考えられる。

以上のモデル計算の結果を基にして、パルス通電焼結体 ($8\ \mu\text{m}$) の熱処理時間に対する電気抵抗率の変化 (Fig. 3) の横軸を、熱処理時間の平方根で書き換えたものを Fig. 8 に示す。電気抵抗率がゆっくりと上昇していく熱処理後期の領域で、電気抵抗率は熱処理時間の平方根に比例した。したがって、この領域では反応 II によって β 化が進行していることがわかる。また、冷間プレス・焼結体 ($8\ \mu\text{m}$) およびパルス通電焼結体 ($150\sim 300\ \mu\text{m}$) でも、同様な結果が得られた。

反応 II による β 化変態速度を定量化するために、見かけの活性化エネルギーを計算した¹⁰⁾。Fig. 8 における電気抵抗率の傾きを速度定数 K として、アレニウスプロットした結

Fig. 7 The model of transformation of ε -phase to β -phase by diffusion of Si: (a) schematic model and (b) equivalent circuit.

Fig. 8 Changes in the electrical resistivities of SPS ($8\ \text{mm}$) compacts as a function of square root of the annealing time.

Fig. 9 Arrhenius plot considered the rate constant of transformation reaction of ϵ -phase to β -phase as the inclination of Fig. 8.

Table 1 Activation energy of Si and transformation of ϵ -phase to β -phase.

	(kJ/mol)	
	8 μm	300~500 μm
SPS	65	92
Cold Press	71	
Self diffusion of Si ¹¹⁾		460.5
Diffusion of Si into Fe ¹¹⁾		83.7

果を Fig. 9 に示す. また, Fig. 9 から計算した見かけの活性化エネルギーと, Si の自己拡散および Fe 中への Si の拡散の活性化エネルギー¹¹⁾を Table 1 に示す. Fig. 9 から求めた見かけの活性化エネルギーは, Si の自己拡散よりも小さく, Fe 中へ Si 原子が拡散するときの活性化エネルギーに近い値を示した. また, パルス通電焼結体 (8 μm), 冷間プレス・焼結体 (8 μm), パルス通電焼結体 (150~300 μm) の順で小さい値であった.

以上から, Si の拡散によって進行する反応 II では, ϵ 相が微細で均一に存在する材料で最も速く β 化が進むことがわかった. ϵ 相が均一に分布していることで, 拡散する Si の ϵ

相への到達頻度が高いと考えられる. また, 組織内に粒界が多く存在することで Si の粒界拡散の経路が多いと考えられる. 見かけの活性化エネルギーは, これらを反映し, ϵ 相が微細で均一に存在する SPS 焼結体 (8 μm) で小さな値となり, 逆に粒界の少ない組織をもつ冷間プレス・焼結体, および ϵ 相が不均一に存在する SPS 焼結体 (150~300 μm) で大きい値となったと考えられる.

5. 結 言

Fe-Si 合金の β 化変態後期の反応について, ϵ 相が Si と結びつく反応 (反応 II) に注目し, 最適な組織を明らかにするために, 結晶粒径や相分布の異なる材料の β 化熱処理中の組織や相の変化を観察した. また, 反応 II の活性化エネルギーを評価した. その結果, 以下のような知見が得られた.

(1) 反応 II は反応 I と比較して非常に遅い反応であり, 完全に β 化させるためには, 主に反応 II のための長時間熱処理が必要である.

(2) 反応 II は Si の拡散で起こるため, Si の ϵ 相への到達頻度が高く, 拡散経路となる粒界が多い材料で β 化が速く進む. したがって, β 化変態に最適な材料は, 微細な ϵ 相の結晶粒が均一に存在する組織をもつものである.

文 献

- 1) J. P. Piton and M. F. Fay: C. R. Acad. Sci. C **266** (1968) 154.
- 2) R. Kieffer, F. Benesovsky and C. Konopicky: Ber. Deunt. Keram. Ges. **31** (1954) 223.
- 3) U. Birkholz and J. Schelm: Phys. Status Solidi. B**34** (1972) K181.
- 4) I. Nishida: Phys. Rev. B **7** (1973) 2710.
- 5) T. Sakata, Y. Sakai, H. Fujii and I. A. Nishida: J. Less-Common Met. **61** (1978) 301.
- 6) I. A. Nishida, K. Masumoto, M. Okamoto and T. Kojima: Trans. Jpn. Inst. Metals **26** (1985) 369.
- 7) H. Kaibe, E. Ohta, M. Sakata, Y. Isoda and I. Nishida: J. Materials Science Soc. Jpn. **25** (1988) 149.
- 8) T. Kojima, M. Sakata and I. A. Nishida: J. Less-Common Met. **162** (1990) 39.
- 9) I. A. Nishida: Tetsu to Hagane **81** (1995) N454.
- 10) J. Wolf and T. Nagamiya: Zairyo Kagaku Nyumon **2** (1968).
- 11) Jpn. Inst. Metals: *Kinzoku Data Handbook*, (Maruzen, 1974).