研 究

アーク溶解法で作製したケイ化ホウ素セラミックスの微細組織と熱電特性

陳 立東, 後藤 孝, 李 劍輝, 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.

Microstructure and Thermoelectric Property of Arc-melted Silicon Borides

Lidong Chen, Takashi Goto, Jianhui Li and Toshio Hirai

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

Received August 29, 1996

SYNOPSIS

Silicon borides were prepared by arc melting in argon atmosphere using silicon and boron powders in a boron content range from 80 to 94mol%. As-melted specimens consisted of SiB_n and free Si. The contents of free Si decreased from 30 to 3vol% as the boron content in raw material increased from 80 to 94mol%. The as-melted specimens were heat-treated in argon atmosphere at temperatures of 1400 to 1700K. During heat treatment, free Si reacted with SiB_n near the SiB_n -Si boundary to form SiB_4 , and as the result SiB_n - SiB_4 composites were obtained. The SiB_n - SiB_4 composites showed larger electrical conductivity and smaller thermal conductivity than the as-melted specimens, which contributes to improvement of thermoelectrical property.

KEY WORDS

Silicon boride, SiB_n - SiB_4 composite, arc melting, heat treatment, electrical conductivity, thermal conductivity, microstructure.

1 緒 言

シリコンボライド (silicon boride) は、高温において低熱伝導度と高ゼーベック係数を有するとともに、化学的安定性にも優れることから、高温熱電材料として有望である¹⁻⁴⁾。Si-B系においては、 SiB_4 , SiB_6 , SiB_n ($n=15-49$) の相が存在することが知られている⁵⁻⁷⁾。中でも、 SiB_4 相は低熱伝導度と高電気伝導度を有するが、ゼーベック係数が低いため熱電性能は劣っている⁸⁾。一方、 SiB_6 や SiB_n はゼーベック係数は高いが、電気伝導度は比較的小さいため、高い性能指数 ($Z=\alpha^2\sigma/\kappa$) を得るには電気伝導度の向上が必要である。

著者らはアーク溶解法を用いてシリコンボライ

ドを合成し、主相の SiB_n 中に遊離Si相がネットワーク状に入り組んだ SiB_n -Si複合体を得たことを報告した⁹⁾。しかし、遊離Si相は電気伝導度とともに熱伝導度も増加させたため、熱電特性の向上をもたらさない。一方、主相の SiB_n 中に高電気伝導度と低熱伝導度の SiB_4 がネットワーク状で分散する SiB_n - SiB_4 複合セラミックスが得られれば、電気伝導度の向上および熱伝導度の低下による熱電特性の向上が期待される。

SiB_n や SiB_6 を主相とするシリコンボライドは難焼結のため、その作製法としてはホットプレス²⁾、プラズマ焼結⁹⁾、化学気相析出¹⁰⁾、アーク溶解法⁹⁾などが用いられている。ホットプレスやプラズマ

焼結法では焼結温度が1800K以上必要である^{2,9)}。しかし、 SiB_4 は高温では熱力学的に不安定で、1540–1673Kで SiB_6 とSiに分解するため^{5,7,11,12)}、焼結法では SiB_n – SiB_4 の複合体を作製することが困難である。そこで、本研究では、アーク溶解法で得られた SiB_n –Si複合体を、固相反応を利用して、高温熱処理することによって、 SiB_n – SiB_4 複合セラミックスの合成を試みた。さらに複合化による電気伝導度と熱伝導度への影響についても調べた。なお、 SiB_4 については非化学量論組成($\text{SiB}_{2.8-4}$)を有すると報告されており¹³⁾、その化学式の表現は決まっていないが、本稿中では SiB_4 と記す。

2 実験方法

原料粉末としてケイ素(Si)粉末とホウ素(B)粉末を用いた。ホウ素含有量が80–94mol%の範囲でそれらの粉末を適量秤量し、少量のエタノールとともにメノウ乳鉢中で混合した後、ペレット状に圧粉成形した。得られたペレットを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。得られたボタン状試料をさらに1400–1700Kの温度範囲でアルゴン雰囲気中において熱処理を行った。

得られた試料の相組成と結晶構造をX線回折法により調べた。微細組織は鏡面研磨後にSEMおよびEPMAを用いて観察した。また、ボタン状試料から短冊状試料(約10mm×4mm×2mm)を切り出し、直流四端子法を用いて電気伝導率(σ)を測定した。熱伝導率(κ)は円板状試料(約10mm ϕ ×2mm)を用い、レーザーフラッシュ法により測定した。測定は室温から1200Kの温度範囲で行った。

3 結果と考察

Fig.1 にアーク溶解したB=90mol%の試料のX線回折図形を示す。X線回折の結果、B=80–94mol%の範囲で得られた試料は SiB_n と遊離Siの二相からなっている。Fig.2 には遊離Si相の含有量の変化を示す。遊離Si相の含有量は原料中のホウ素含有量の増加とともに減少し、ホウ素含有量が80から94mol%に増加するにつれて、約30vol%から3vol%に減少した。なお、X線回折により求められた遊離Siの格子定数(a)は文献値(0.5431nm)¹⁴⁾

Fig.1 X-ray diffraction pattern of an arc-melted silicon boride. (B=90mol%)

Fig.2 Relationship between free silicon content in arc-melted silicon borides and boron content in raw materials.

より小さく、0.5415nmであった。Si中のBの固溶限度は約3mol%で、B固溶量が0から3.0mol%へ増加した場合、Siの格子定数が0.5431nmから0.5412nmへと小さくなることが報告されている^{5,15,16)}。従って、本実験でアーク溶解した SiB_n –Si中のSiには固溶限度に近い量(約3mol%)のBが固溶していることが推測される。

SiB_n –Si複合体の微細組織は既に報告したとおり、B=80–90mol%では、Si相がネットワーク状で連続的につながっており、 SiB_n 相はネットワーク状のSi中に存在しているが、B>90mol%では、Si相が不連続的に分散するようになる⁹⁾。また、ゼーベック係数の相組成による影響はほとんどみられず、温度が室温から1100Kに上昇するにつれて全ての試料のゼーベック係数が約100から300 μVK^{-1} に変化することを既に報告した⁹⁾。

Fig.3 にアーク溶解したB=90mol%の試料をアル

Fig.3 X-ray diffraction patterns of arc-melted silicon boride after heat-treatment. The conditions of heat-treatment are: (a) 1538K, 5hr; (b) 1538K, 40hr; (c) 1673K, 0.5hr; (d) 1673K, 2hr. (B=90mol%)

ゴン雰囲気中で熱処理した後のX線回折図形を示す。約1538Kで5時間熱処理した試料には、微量な SiB_4 の生成が認められた (Fig.3(a))。同じ温度で40時間処理すると、 SiB_4 量の顕著な増加は認められないが、 SiB_6 の生成が認められた (Fig.3(b))。また、1673Kで0.5時間処理すると、 SiB_6 は認められず、新たな生成相は SiB_4 のみであった。 SiB_4 の回折強度はより高くなった (Fig.3(c))。一方、同温度で2時間処理すると、 SiB_4 回折線強度が逆に弱くなり、 SiB_6 の回折線が出現した。1500–1673Kの温度範囲では、短時間の熱処理では SiB_4 が生成するが、長時間の処理を行うと、次第に SiB_6 の回折線強度が強くなり、 SiB_4 の回折線強度

が弱くなった。 SiB_6 は熱処理温度が高いほど短い時間で出現する。また、1473K以下では、40時間熱処理しても新しい回折線の出現は認められなかった。約1680K以上では、短時間の熱処理 (10分以下) でも SiB_6 が生成された。

SiB_4 は、B粉末と過剰のSi粉末を溶解し急冷して、 SiB_6 およびSiとの混合物として得られることが報告されている^{7,17)}。また、SiとBの混合粉末で1473–1673Kの高温固相反応でも SiB_4 が得られるが、一般的には SiB_6 と遊離Siが共存する^{7,11,12)}。純粋な SiB_4 は化学量論の組成を持つSiとB混合粉末を1473Kで3週間の固相反応によって得られた報告がある¹¹⁾。Si過剰の条件下で1573K以上の固相反応で、遊離Siと SiB_4 の混合物が生成するが、長時間に保持すると SiB_4 が熱力学的に不安定なため SiB_6 とSiへ分解することが指摘されている^{5,7,11,12)}。 SiB_4 の分解温度については様々な報告があるが、一般的には約1540K–1673Kとされている^{5,7,11,12)}。本実験の結果も従来の報告とほぼ一致する。本実験のアーク溶解した SiB_n –Si複合体を高温熱処理することによって SiB_n – SiB_4 複合セラミックスを合成するには、比較的低い温度 (1473K以下) で長時間 (数週間以上) で処理するか、または中温域 (1573–1673K) で短時間処理するかのいずれの方法がある。なお、後者では全ての遊離Siを反応させることは困難と考えられる。

Fig.4 に、B=90mol%の試料のSEM組織写真 (Fig.4(a)) および1673K、0.5時間で熱処理した後のSEM組織写真 (Fig.4(b)) を示す。Fig.4(a)の黒い部分Aと白い部分Bはそれぞれ SiB_n と遊離Siである。遊離Siはネットワーク状の組織になっている。Fig.4(b)には黒い部分Aと白い部分Bの間に灰色の部分Cが存在する。EPMAによる成分分析によりA、C、Bの順にSi含有量が増加することが分かった。Fig.3に示したX線回折結果により、生成相はSiと SiB_4 と SiB_n との三相であることから、A、C、B部分はそれぞれ SiB_n 、 SiB_4 、Si相であることが推定される。熱処理することにより遊離Si相と SiB_n 相の粒界付近においてSiと SiB_n が反応して SiB_4 が生成した。ネットワークの接点部に未反応のSiが残留しているものの、全体のSiのネットワークがなくなり、 SiB_4 のネットワークになった。

Fig.5 に熱処理前後の試料の電気伝導率の温度変化を示す。アーク溶解した試料の電気伝導率は含

Fig. 4 Microstructures of arc-melted silicon boride. (a) as-melted; (b) after heat-treatment at 1673K for 0.5hr. The A, B and C parts are SiB_n , free-Si and SiB_4 , respectively. (B=90mol%)

有する遊離Si量が大きいほど大きかった。1673Kで熱処理した後、いずれの試料においても電気伝導率が30–60%上昇した。特に SiB_4 をより多く含む88mol%Bの試料は化学気相析出法で合成された単相の SiB_4 ⁸⁾に近い値を示し、温度変化もほぼ等しい。これはより SiB_4 ネットワークが電気伝導を支配しているためと考えられる。

Fig.6 に熱処理前後の試料の熱伝導率の温度変化を示す。アーク溶解した試料の熱伝導率は遊離Si量が大きいほど大きかった。1663Kで熱処理した後、いずれの試料においても熱伝導率が20–30%低下し、室温から1100Kにかけて約 $8\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ から $6\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ へ変化し、従来報告された SiB_4 ^{8,12)}と SiB_n ^{4,9)}の値とほぼ一致する。 SiB_4 – SiB_n 複合化によって電気伝導率が増加するとともに熱伝導率が低下した。これらの変化は熱電性能指数の向上に寄与することが期待される。

Fig.5 Temperature dependence of electrical conductivity of arc-melted silicon borides before and after heat-treatment at 1673K for 0.5hr.

Fig.6 Temperature dependence of thermal conductivity of arc-melted silicon borides before and after heat-treatment at 1673K for 0.5hr.

4 結 言

アーク溶解したシリコンボライドは SiB_n と遊離Si相から成る。アルゴン雰囲気中において1500－1673Kで熱処理すると、遊離Si相と SiB_n 相が境界付近で反応して SiB_4 が生成し、 SiB_4 － SiB_n 複合セラミックスが得られた。 SiB_4 と SiB_n の複合化によって、電気伝導率が増加し熱伝導率が低下した。これらの変化は熱電性能指数の向上に寄与する。

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PN0701および一般研究(B)06453081の援助により行われた。EPMA分析およびSEM観察は東北大学金属材料研究所新素材開発施設村上義弘氏にご協力頂いた。

文 献

- 1) C. Wood: Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol 97, Ed. by D. Emin, T. L. Aselage and C. Wood (Materials Research Society, Pittsburgh, 1987), p.335.
- 2) C. Wood, D. Emin, R. S. Frigelson and I. D. R. Mackinnon: *ibid.*, p.33.
- 3) B. Armas and C. Combescure: J. Less-Common Met., **47** (1976) 135.
- 4) J. M. Darolles, T. Lepetre and J. M. Dusseau: Phys. Stat. Sol. (a), **58** (1980) K71.
- 5) R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian: Bull. Alloy Phase Diagrams, **5** (1984) 478.
- 6) B. Armas, G. Male and D. Salanoubat: J. Less-Common Met., **82** (1981) 245.
- 7) H. F. Rizzo, B. C. Weber and M. A. Schwarz: J. Amer. Ceram. Soc., **43** (1960) 497.
- 8) M. Mukaida, T. Goto and T. Hirai: Mater. & Manufacturing Processes, **7** (1992) 625.
- 9) 陳, 後藤, 李, 新野, 平井: 電気学会論文誌 A, **116-A** (1996) 248.
- 10) M. Mukaida, T. Goto and T. Hirai: J. Mater. Sci. **27** (1992) 255.
- 11) C. Brosset, B. Magnusson: Nature, **187** (1960) 54.
- 12) R. S. Feigelson and W. D. Kingery: Ceram. Bull., **42** (1963) 688.
- 13) M. Bouchacourt and F. Thevenot: Mater. Res. Bull., **17** (1982) 1353.
- 14) JCPDS Card, File No. 27-1402 (1977).
- 15) G. V. Samsonov and V. M. Sleptsov: Russ. J. Inorg. Chem., **8** (1963) 1047.
- 16) J. Hesse: Z. Metallkd., **59** (1968) 499.
- 17) H. Moissan and A. Stock: Compt. Rend., **131** (1900) 139.