

令和元年6月23日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04542

研究課題名(和文)ランタン硫化物を用いた電波吸収体及び希土類含有鋼用耐火物の創製

研究課題名(英文)Creation of radio wave absorbers and refractory materials for melting rare-earth containing steel by using lanthanum sulfides

研究代表者

平井 伸治(Hirai, Shinji)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10208796

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)： 雰囲気パルスCVI装置を用いて高酸素相、混相、単相のCe₂S₃を合成した。S11は、-Ce₂S₃粉末の樹脂は -20 dB、混相粉末のそれは -35 dBとなり、実用レベルの吸収特性を示した。S11は、樹脂の厚さが薄く、-Ce₂S₃粉末の粒径が大きいくほど増加した。反射が起こる周波数は、試料の厚さよりも粒径に大きく依存した。また、CS₂ガス硫化により合成した-La₂S₃粉末を分散させた樹脂のS11は、-20 dBを越す電波吸収特性が得られたが、明確な酸素依存性は見られなかった。この他、Ce₃S₃を耐火材として使用するには、十分な酸化抑制が重要であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大量に余るCeやLaを用い、ニッチな用途としてCe₂S₃やLa₂S₃の電波吸収特性を有した顔料、希土類含有鋼溶解用耐火物を提案しようとするものであり、社会的意義は十分ある。

一方、学術的な意義は、誘電性電波吸収体は、分子の分極反応に起因する誘電正接が大きい材料ほど誘電損失も大きくなり、吸収率も大きくなるため、筆者らが見出してきた巨大誘電率と大きな誘電正接を有した-La₂S₃あるいは-Ce₂S₃をそのまま電波吸収体に応用できたことである。-Ce₂S₃のS11は -35 dBとなり、-La₂S₃粉末でも -20 dBとなり実用化レベルの電波吸収特性が得られた。

研究成果の概要(英文)： We aimed to introduce oxygen while heating the -Ce₂S₃ powder to the phase transformation temperature, or lower, by using a pulse CVI apparatus to generate single phase or mixed phase. The S11 of the resins in which the -Ce₂S₃ of starting material or high oxygen -Ce₂S₃ and a -Ce₂S₃ were dispersed were nearly at the practical level, reaching -20 dB and -35 dB, respectively, in the high-frequency range of 11 GHz to 15 GHz. The absorption properties of S21 were not seen. Next, the resins in which -La₂S₃ powder synthesized by CS₂ gas sulfurization of La₂O₃ was dispersed were prepared, and the radio wave absorption properties were examined. The oxygen content in the -La₂S₃ powder decreased as the sulfurization temperature increased. Although the reflection properties of S11 exceeded -20 dB, oxygen dependency was not confirmed.

It has become clear that, in order to use cerium sulfide as a refractory material, sufficient oxidation suppression of Ce₂S₃ is important.

研究分野：金属・資源生産工学

キーワード： 軽希土類三硫化物 雰囲気パルスCVI CS₂ガス硫化 誘電正接 整合吸収型電波吸収体 誘電体型電波吸収体 反射係数 透過係数

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

希土類資源は、希少性、偏在性のため中国依存度が高く、その国の情勢や政策が供給に影響を与えている。これまで、希土類を安定に確保するため、中国以外の国からの資源確保、リサイクル、代替材料開発の推進、備蓄等がなされてきた。しかし、希土類資源は軽希土類が圧倒的に多く、施策がなされるほど、技術的に容易な軽希土類元素の使用削減が進み過ぎてしまい、需供バランスが崩れてしまった。現在、国内の希土類需要はピーク時の1/3まで減少している。今後の需要は、磁石用のPr、Nd、Dy、Tbは伸びが予想されているが、既に減少してきた研磨剤用Ceは益々減少することが予想される。さらに、希土類鉱石の組成((Ce,La,Nd,Th)PO₄)からも、磁石用希土類の需要が伸びれば、Ce、Laが大量に余る仕組みも追い打ちをかけている。

Ce₂S₃やLa₂S₃は、高温側に向って斜方晶のα相、正方晶のβ相、立方晶のγ相に相変態し、β相は酸素が安定化元素になる。このような硫化物では、4f電子と伝導電子が強く混成した強相関電子状態を形成し、4f電子が結晶中を動くため、高いゼーベック係数と低い電気抵抗を有し、さらに高融点(Ce₂S₃: 1890~2060, La₂S₃: 2095)であるため高温用熱電材料として研究されてきた。また、電子遷移(5d→4f)で吸収される光の波長によりCe₂S₃は赤色、La₂S₃は黄色を呈し、とくにCe₂S₃の顔料は“Neolor”として市販されている。さらに、Ce₂S₃やLa₂S₃は多くの熔融金属に対して不活性であることが確認され、耐火物としての用途が期待されている。

電波吸収体は、材料に入射した電波エネルギーを熱エネルギーに変換するエネルギー変換材料の一つであり、導電性、誘電性、磁性を利用したものがある。電子機器の電磁波ノイズによる誤作動対策として電波吸収体の必要性は益々高まっている。なかでも誘電性電波吸収材料は、分子の分極反応に起因する誘電正接が大きい材料ほど周波数に反比例してコンデンサのインピーダンスが低くなり、抵抗にも電流が流れるため、電波エネルギーを熱エネルギーに効果的に変換することができる。誘電性電波吸収体の代表的なものとして、発泡ポリエチレンやゴムに黒鉛や金属を分散したものがある。あらゆる電気機器において、電気機器から放出する電磁的ノイズを抑え、かつ周囲からの電磁的ノイズによって電気機器が誤作動を起こさない、二つの性能を同時に満たすEMC(電磁両立性)対策が求められている。

また、希土類は、溶鋼中酸素や硫黄との親和力が強く、取鍋精錬における脱酸剤や脱硫剤である他、介在物の形態制御に用いられ、シャルピー衝撃試験における上部棚吸収エネルギーを増加、すなわち高温における破壊靱性値を向上させることができる。(鉄と鋼、62[7]827-8358(1976))この他、介在物の形態制御により鋼中への水素の侵入を抑えることができるため、原油中H₂Sによるパイプライン用鋼管の水素割れを抑えるために希土類が添加される場合がある。(鉄と鋼、61[14]2998-3021(1975))しかし、希土類含有鋼を連続鋳造法により鋳造しようとする、溶鋼中の硫黄と希土類が反応した希土類硫化物や希土類酸硫化物の介在物が浸漬ノズル内に付着し、結果的にノズルを閉塞してしまうため、連続鋳造は困難とされてきた。(CAMP-ISIJ, 24, 169(2011))

筆者らはPmを除くLaからLnまでの希土類三硫化物の合成と焼結、さらには熱電特性の評価を行ってきた。Ce₂S₃の場合、α相から絶縁体であるβ相へは1150±50、β相から半導体であるγ相へは1450±50、La₂S₃の場合、α相から絶縁体であるβ相へは650±50、β相から半導体であるγ相へは1300±100で相変態する。また、β相が安定な温度域を酸素が広げ、一方、γ相の温度域はTiやNa等が広げることが明らかにしてきた。(J. Alloys and Compounds, 408-412, 551-555, (2006), Materials Transactions, 47[6]1436-1439, (2006))酸素によって安定化される-Ce₂S₃は、幅広い組成範囲を有するためCe₁₀S_{15-x}O_xやLa₁₀S_{15-x}O_x(0≤x≤1)(J. Less-Common Met., 175, 309, (1991))と表すこともできる。結果的に、Tiによって安定化された-La₂S₃焼結体を熱電材料に応用した場合、無次元性能指数(ZT)が727において0.21に達することを報告した。(Applied Physics Letters, 87[4] 042106-1-042106-3, (2005))一方、酸素濃度が0.9 wt%を超えるβ相のLa₂S₃粉末を1500で焼結すると、硫黄原子が酸素原子により置換され、結果的に酸素原子の存在がβ相を安定化させ、γ相が安定な温度域であるにもかかわらずγ相は現れず、β単相の焼結体が得られる。筆者らは、このようにβ相かつ酸素を十分に含んだ焼結体において、10⁵から10⁶に達する巨大誘電率を有することを見出してきた。しかも、常温において周波数を0.5 kHzから1,000 kHzまで変化させても巨大な比誘電率の変化は一桁以内であり、さらに周波数を1 kHz一定として温度を常温から100に変化させてもその値の変化が一桁以内であることを確認している。(特許第4551987号)

2. 研究の目的

省希土類や脱希土類が進み、鉱石組成のバランスから軽希土類が大量に余り始めているなかで、LaあるいはCeの潜在的な価値を引き出し、有効活用を図るために、低温から、と相変態するLa₂S₃、Ce₂S₃に着目し、誘電性電波吸収体と希土類含有鋼用耐火物の開発を行う。誘電性電波吸収体は、分子の分極反応に起因する誘電正接が大きい材料ほど誘電損失も大きくなり、吸収率も大きくなるため、筆者らが見出してきた巨大誘電率を有する正方晶の-La₂S₃あるいは-Ce₂S₃を用いた電波吸収体を開発する。一方、希土類は高靱性化を始め鋼の材料特性の向上に効果的と言われていながら、希土類含有溶鋼の強い反応性による溶損や介在物の付着により相応しい耐火物がないことが実用化を妨げてきた。そこで、融点が1890~2050であるCe₂S₃の焼結体を作製し、ノズル用耐火材としての可能性を評価した。製鋼現場で脱酸剤や添加剤に使用されてきたのは希土類元素毎の分離コストが省けるため比較的安価に製造できるミッシュメタルであるため、その主成分であるCeの硫化物について検討した。

3. 研究の方法

3.1 電波吸収体の研究

-Ce₂S₃粉末または -La₂S₃粉末は、 -Ce₂S₃粉末の場合、比較的安価な中国製 -Ce₂S₃粉末が市販されていることから、この -Ce₂S₃粉末（平均粒径：7 μm）を用い、**図1**のようなパルスCVI（Chemical Vapor Infiltration）により酸素を富化すると同時に相変態温度以下で加熱することにより合成することにした。反応管内の両端にステンレス鋼製の陰極と陽極を設け、陰極の手前に -Ce₂S₃粉末を入れた多孔質アルミナ製の籠を置いた。まず、両極間に電圧（4.5 kV）を印加しながら反応管を1200 に加熱した。次いで、10秒間の反応管内の減圧（10秒間）、O₂を不純物として含むAr-7% H₂ガスの導入（2秒間）、その後の保持（10秒間）を1パルスとしてこの操作を75回から最大250回繰り返した。

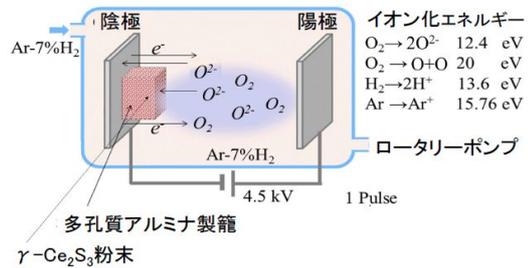


図1 パルスCVI装置の模式図

一方、 -La₂S₃粉末の場合、比較的安価な -La₂S₃粉末が市販されていないため、La₂O₃のCS₂ガス硫化により合成した。市販のLa₂O₃粉末（平均粒径：19 μm）を出発原料に使い、CS₂ガス硫化を行った。最初にArガス（1 ppm以下酸素）雰囲気中で7 K/minの昇温速度で昇温し、673 Kに達したと同時にCS₂溶液中にArガスを80 ml/minの流量で吹き込むことにより発生したCS₂ガスを反応管内に導入することにより、石英製ポート上のLa₂O₃粉末を硫化した。所定の硫化時間保持後は、CS₂ガスを遮断しArガスを流したまま室温まで炉冷した。硫化温度は650 ~ 1150、硫化時間は1 ~ 4時間とした。

得られた -Ce₂S₃及び -La₂S₃粉末は、XRD（管球条件 40 kV、20 mA）による同定と格子定数測定、赤外線吸収法による酸素及び炭素分析を行った。

さらに、 -Ce₂S₃粉末については30 wt%の割合でPMMA樹脂、La₂S₃粉末の場合はエポキシ樹脂に対して50 wt%の割合で分散させた。PMMA樹脂の場合は、65 に加熱しながら12時間保持することにより硬化させた。その後、これらの樹脂について同軸管法による遠方界における電波吸収特性として、試料片面に金属ブロックを設置した場合は反射特性S11のみ、設置しなかった場合は反射特性S11と透過特性S21を評価した。S11の反射減衰率を測定することで電波吸収特性の評価、S21の透過減衰率を測定することにより電波シールド特性の評価が可能である。周波数域は高周波の0.5 GHz ~ 20 GHzとした。

なお、 -Ce₂S₃粉末の粒径及び分散させた樹脂の厚さの影響を調べる場合は、中国製 -Ce₂S₃粉末（平均粒径7 μm）の篩分けを行い、平均粒径12 μmと20 μmの粉末を用意した。これらの粉末を分散させたPMMA樹脂の厚さは1 mmと1.5 mmとした。

3.2 耐火材の研究

中国製市販の -Ce₂S₃は単相粉末（0.65 wt% O）にカルボキシメチルセルロースナトリウムを主成分とする水溶性のバインダーを10 wt%混ぜ、冷間プレスを用いグリーンペレット（10 × 長さ40 ~ 80 mm）を用意した。続いて、グリーンペレットを雰囲気中の酸素を吸収させることを目的としてMo粉末で覆い、Ar雰囲気中1650 ~ 1700 まで昇温速度50 /時間で昇温後、3時間保持した。

次に、得られた焼結体と溶鋼との反応性を、次の真空溶解炉を用いた溶解実験により評価した。アルミナ製るつぼに4 ~ 5 gの焼結体と約2.5 kgに秤量した融点が1580 のSS400（カタログ値0.06 wt% C, 0.03 wt% Si, 0.33 wt% Mn, 0.018 wt% P, 0.009 wt% S）を入れ、次の手順で溶解した。最初に炉内を9 Paまで減圧した後、加熱を始め、脱水を経て10 Paに達した時点でArガスを導入し、加熱を続けた。

4. 研究成果

4.1 雰囲気パルスCVI法による -Ce₂S₃粉末から -Ce₂S₃粉末の合成

β-Ce₂S₃からγ-Ce₂S₃への相変態が可逆的であれば、相変態温度以下の温度でγ-Ce₂S₃に酸素を導入すればβ-Ce₂S₃が生成すると考えた。そこで、γ-Ce₂S₃粉末に対して雰囲気パルスCVI装置を用いて相変態温度以下に加熱しながら酸素導入を図り、β単相またはβ,γ混相を生成することにした。可逆変態による生成物はパルス数に依存し、75 ~ 100パルスではβ,γ混相が得られ、100パルスを超え150パルスまではβ-Ce₂S₃単相が得られ、さらに250パルスになるとCe₂O₂Sが不純物として生成した。電圧を印加することなしに、同じ1200 に加熱しながら1時間加熱しても、混相であったため、パルスまたは電圧印加の効果は確認された。また、β単相、β,γ混相にかかわらず粉末中の酸素含有量はパルス数の増加と共に直線的に増大する傾向を示した。

4.2 雰囲気パルスCVI法により合成したβ単相、β,γ混相Ce₂S₃の電波吸収特性

図2及び**図3**にS11及びS21のパルス依存性を示す。出発原料の -Ce₂S₃単相及び30パルス

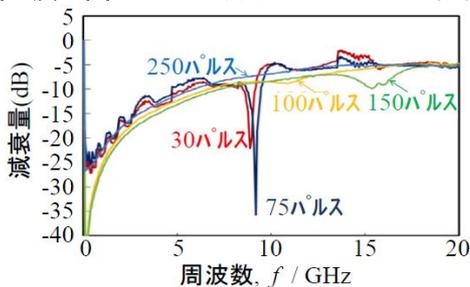


図2 S11のパルス依存性

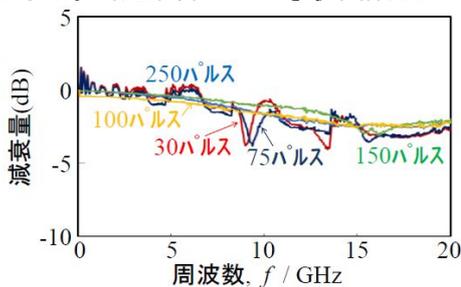


図3 S21のパルス依存性

の高酸素 γ - Ce_2S_3 単相粉末を分散した場合の S11 は -20 dB、75 パルスの γ 、混合相粉末は -35 dB の吸収特性を示した。100 ~ 250 パルスの場合には、吸収特性を示さなかった。また、全ての試料で S21 の吸収特性は見られなかった。 γ - Ce_2S_3 は半導体として知られ、 γ - Ce_2S_3 が残存する粉末を分散させた場合、誘導電流による電波の反射により、反射特性 S11 が高くなったものと考察した。雰囲気パルス CVI により合成した γ 、混合相の Ce_2S_3 は、実用レベルの電波吸収特性を示し、整合吸収型電波吸収体としての可能性があることがわかった。実用レベルの減衰量 -20dB は、金属板で全反射した電波の電力に比べ、金属板上に吸収体を置いた時の反射電波の電力が 1/100 に減衰することを示している。一般的な電波吸収体は、黒色を呈した鉄粉や黒鉛粉を添加することによる複合化により見掛けの誘電損失を大きくしているが、ここでは Ce_2S_3 粉末単独で大きな減衰量が得られた。 γ 、混合相粉末も赤色を呈することから電波吸収特性を有した顔料になる可能性がある。

4.3 γ - Ce_2S_3 粉末の粒径及び分散させた樹脂の厚さ電波吸収特性に及ぼす影響

出発原料である γ - Ce_2S_3 粉末を PMMA 樹脂に分散させても、酸素を富化した γ - Ce_2S_3 粉末を PMMA 樹脂に分散させても、図 2 に示すように S11 は -20 dB に達する実用レベルの電波吸収特性を持つことがわかった。ここでは、 γ - Ce_2S_3 粉末の粒径と γ - Ce_2S_3 粉末を分散させた樹脂の厚さの影響を調査した。

樹脂の厚さを 1.5 mm 一定とした場合、平均粒径 $7\mu\text{m}$ では 8.2、9.4、11.7 GHz において S11 反射特性は実用レベルの -20 dB を超え、平均粒径 $12\mu\text{m}$ では 8.0 GHz において -21.7 dB、平均粒径 $20\mu\text{m}$ では 11.7 GHz において -23.3 dB となり、粒径が粗くなるほど S11 反射特性は僅かに向上した。また、1.0 mm 一定とした場合、平均粒径 $7\mu\text{m}$ では 8.1 GHz において -29.4 dB、平均粒径が $12\mu\text{m}$ では 8.8 GHz において -30.2 dB の優れた S11 反射特性を示した。以上の結果から、試料の厚さが薄く、粒径が大きいほど S11 反射特性が増加することがわかった。また、反射が起こる周波数は試料の厚さよりも粒径に大きく依存した。

4.4 CS_2 ガス硫化による β - La_2S_3 粉末の合成

硫化時間を 2 時間一定とした場合、硫化温度が 850 °C まで中間生成物として $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ が生成したが、950 °C 以上では β - La_2S_3 単相が確認された。また、1150 °C まで γ - La_2S_3 は検出されなかった。950 °C における硫化生成物の硫化時間依存性も調べたが、6 時間の長時間の硫化でも XRD では γ - La_2S_3 は検出できなかった。また、 β - La_2S_3 の格子定数比 (c/a) は、硫化温度が高温ほど c/a が小さくなる傾向が見られた。筆者らは、これまで CS_2 ガス硫化により希土類三硫化物を合成する場合、硫化温度が高温ほど、酸素含有量が減少することを報告してきた。(日本金属学会誌, 67[1]15-21, (2003)) 本研究においても、硫化温度が高温ほど c/a の減少と同時に酸素含有量も減少した。一方、硫化温度が 1050 ~ 1150 °C の β - La_2S_3 単相中の炭素分析を行ったところ、この範囲では 0.01 ~ 0.04 wt% と僅かな変化に止まった。

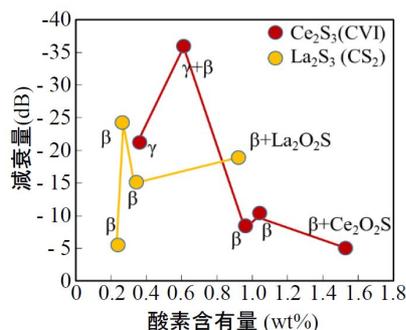


図4 S11の酸素含有量依存性

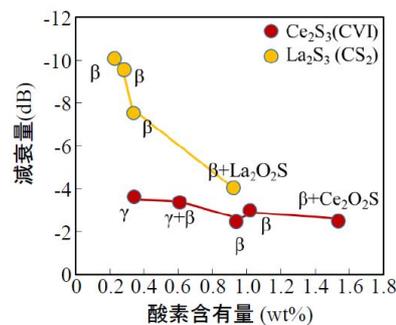


図5 S21の酸素含有量依存性

4.5 CS_2 ガス硫化法により合成した 単相 La_2S_3 の電波吸収特性

得られた β - La_2S_3 粉末を分散させた樹脂の S11 反射特性と S21 透過特性の酸素含有量依存性を図 4 と図 5 に示す。雰囲気パルス CVI により合成された Ce_2S_3 のそれらも追記した。S11 反射特性は、実用レベルの -20 dB を超す電波吸収特性が得られたが、明確な酸素依存性は見られなかった。また、雰囲気パルス CVI で合成した Ce_2S_3 粉末の S11 は、 β , γ - Ce_2S_3 において最も減少した。一方、S21 は酸素含有量の増加とともに増加した。雰囲気パルス CVI で合成した Ce_2S_3 粉末の S21 も酸素含有量の増加とともに緩やかに増加した。

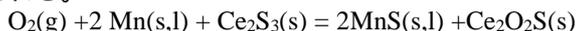
La_2S_3 の場合は、XRD により検出されない微量の γ - La_2S_3 の存在か、 β - La_2S_3 の広い組成範囲の中で導電性を示す相の存在により見掛けの誘電損失が大きくなり透過特性が大きくなったものと考察した。 CS_2 ガス硫化により合成した β - La_2S_3 は誘電体型電波吸収体としての可能性がある。

4.6 Ce_2S_3 焼結体と溶鋼との反応性

得られた焼結体は、焼結温度が 1650 °C の場合は緻密な焼結体を得られたものの、1700 °C の場合は一部溶解が確認された。また、酸素含有量は、焼結温度が 1650 °C では 0.97 ~ 1.3 wt%、1700 °C では 1.5 ~ 1.8 wt% まで増加した。XRD からは、焼結温度が 1650 °C では 相が酸素によって安定化された $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ 単相、稀に微量の Ce_2S_3 と $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ を含む $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ の生成を確認した。一方、1700 °C では Ce_2S_3 、 $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ の中に微量の CeS を含むことが確認された。すなわち、酸素を含む Ce_2S_3 の融点は 1650 °C 付近まで下がるため、これを支持する結果が得られた。

次に、焼結温度が 1650 °C の焼結体を使い、溶解実験を行った。XRD により溶解実験前後の

焼結体表面を比較したところ、溶解温度が 1560 で焼結体が $Ce_{10}S_{14}O$ 単相の場合は $Ce_{10}S_{14}O$ の他に Ce_3O_4 と Ce_2O_2S の生成が、溶解温度が 1630 で僅かに Ce_2O_2S を含む $Ce_{10}S_{14}O$ の場合は Ce_2O_2S ピーク強度の増加が、それぞれ溶解実験後に観察された。また、溶鋼が凝固後したインゴット表面の XRD の結果、溶解温度が 1560 で焼結体が $Ce_{10}S_{14}O$ 単相の場合は $Fe_{2.924}O_4$ 、1630 で僅かに Ce_2O_2S を含む $Ce_{10}S_{14}O$ の場合は $Fe_{2.924}O_4$ および $Fe_{0.974}O$ の生成を確認した。要するに、溶解実験後は、焼結体の Ce_2O_2S ピーク強度が増加し、酸化が進んだことが確認された。また、溶解試験後の焼結体断面の EPMA 分析の結果、焼結体表面から厚さ 0 ~ 30 μm に亘り、 Ce_2O_2S の生成に伴うものと考えられる S 濃度が減少した層の形成を確認した。さらに、焼結体と溶鋼界面に Mn の濃化も確認した。雰囲気中に酸素が存在すると、溶鋼中の Mn と焼結体の Ce_2S_3 が次式により容易に反応し、融点 1610 の MnS と Ce_2O_2S が生成したものと推定される。



なお、凝固後の鋼の化学分析を行ったところ、溶解実験前の SS400 の分析値 (<0.001 wt% Ce, 0.32 wt% Mn, 0.0335 wt% O, 0.0150 wt% S) に対し、溶解後の表面から 5 mm のインゴット内部の分析値 (<0.001 wt% Ce, 0.30 wt% Mn, 0.0231 wt% O, 0.0180 wt% S) に僅かに変化が見られた。すなわち、硫黄の僅かな増加と脱酸が確認された。

以上より、硫化セリウムをノズル用耐火材として使用するには、硫化セリウムの十分な酸化抑制が重要であることがわかった。

4.7 成果のまとめ

市販の $\gamma-Ce_2S_3$ 粉末に対して雰囲気パルス CVI 装置を用いて相変態温度以下に加熱しながら酸素導入し、高酸素相、 β,γ 混相、 β 単相の Ce_2S_3 を合成した。この時、合成粉末中の酸素含有量はパルス数の増加と共に直線的に増大した。S11 は、出発原料の $\gamma-Ce_2S_3$ 粉末と高酸素 $\gamma-Ce_2S_3$ 粉末を分散した樹脂は -20 dB、 β,γ 混相粉末を分散した樹脂は -35 dB となり、いずれも実用レベルの吸収特性を示した。一方、S21 の吸収特性は見られなかった。導体である $\gamma-Ce_2S_3$ が残存する粉末を分散させた場合、誘導電流による電波の反射により、反射特性 S11 が高くなったと考察した。S11 反射特性は、樹脂の厚さが薄く、 $\gamma-Ce_2S_3$ 粉末の粒径が大きいほど増加した。反射が起こる周波数は試料の厚さよりも粒径に大きく依存した。

次に、 La_2O_3 の CS_2 ガス硫化により合成した $\gamma-La_2S_3$ 粉末を分散させた樹脂を用意し、電波吸収特性を調べた。 $\gamma-La_2S_3$ 粉末中の酸素含有量は、硫化温度が高温ほど減少した。S11 反射特性は、-20 dB を超す電波吸収特性が得られたが、明確な酸素依存性は見られなかった。一方、S21 透過特性は酸素含有量の増加とともに減少した。XRD により検出されない微量の $\gamma-La_2S_3$ の存在か、 $\beta-La_2S_3$ の広い組成範囲の中で導電性を示す相の存在により見掛けの誘電損失が大きくなり透過特性が大きくなったものと考察した。

一般的な電波吸収体は、黒色を呈した鉄粉や黒鉛粉を添加することによる複合化により見掛けの誘電損失を大きくしている。これらを添加しない $\beta,\gamma-Ce_2S_3$ や $\beta-La_2S_3$ は、電波吸収特性を有した顔料になる可能性がある。

次に、焼結温度が 1650 の焼結体を使い、焼結体と溶鋼との反応性を調べた。溶鋼が凝固後したインゴット表面の XRD の結果、溶解温度が 1560 で焼結体が $Ce_{10}S_{14}O$ 単相の場合は $Fe_{2.924}O_4$ 、1630 で僅かに Ce_2O_2S を含む $Ce_{10}S_{14}O$ の場合は $Fe_{2.924}O_4$ および $Fe_{0.974}O$ の生成を確認した。また、溶解試験後の焼結体断面の EPMA 分析の結果、焼結体表面から厚さ 0 ~ 30 μm に亘り、 Ce_2O_2S の生成に伴うものと考えられる S 濃度が減少した層の形成を確認した。さらに、焼結体と溶鋼界面に Mn の濃化も確認した。溶解雰囲気中の酸素の存在により、溶鋼中の Mn と焼結体の Ce_2S_3 が次式により反応したものと推定される。 $O_2(g) + 2 Mn(s,l) + Ce_2S_3(s) = 2MnS(s,l) + Ce_2O_2S(s)$ なお、凝固後の鋼の化学分析から、硫黄の僅かな増加と脱酸が確認された。以上より、硫化セリウムをノズル用耐火材として使用するには、硫化セリウムの十分な酸化抑制が重要であることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 14 件)

- (1) Y. Chen, L. Li and S. Hirai: Fabrication, Sintering, Heat Capacity, Magnetic and Magnetoresistivity Properties of Ytterbium Sulfides, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.476, 15 April 2019, pp.289-296.
- (2) Y. Chen, L. Li and S. Hirai: Synthesis, Sintering, Specific Heat and Magnetism of Eu_3S_4 by Low-temperature CS_2 -gas Sulfurization of Eu_2O_3 Nanospheres, *Materials Science- Poland*, Vol.36, Issue 4, 1 December 2018, pp.616-622.
- (3) V. Kaminskii, M. Solov'ev, V. Sharenkova, S. Hirai and Y. Kubota: The Thermovoltaic Effect in Cerium Sesquiphilide, *Technical Physics Letters*, Vol.44, Issue 12, 1 December 2018, pp.1087-1088.
- (4) D. Nakayama, F. Wu, K. Mohanty, S. Hirai and M. Misra: Biodegradable Composites Developed from PBAT/PLA Binary Blends and Silk Powder: Compatibilization and Performance Evaluation, *ACS Omega*, Vol.3, Issue 10, 1 October 2018, pp.12412-12421.
- (5) G. Zalessky, V. Kaminski, S. Hirai, Y. Kubota and V. Sharenkova: Investigation of the Dielectric Permittivity and Electrical Conductivity of Ce_2S_3 , *Semiconductors*, Vol.52, Issue 4, 3 April 2018, pp.411-413.
- (6) H. Tuan, S. Hirai, Y. Tamada and S. Akioka: Preparation of Silk Resins by Hot Pressing Bombyx mori and Eri Silk Powders, *Materials Science and Engineering: C*, Vol.97, 19 December 2018, pp.431-437.
- (7) R. Freccero, H. Choi, P. Solokha, S. De Negri, T. Takeuchi, S. Hirai, P. Mele and A. Saccone: Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of $Yb_2Pd_3Ge_5$, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.783, 30 April 2019, pp.601-607.

- (8) M. Kanazawa, L. Li, T. Kuzuya, K. Takeda, S. Hirai, Y. Higo, T. Shinmei, T. Irifune and C. Sekine: High-pressure and High-temperature Synthesis of Heavy Lanthanide Sesquisulfides Ln_2S_3 ($\text{Ln}=\text{Yb}$ and Lu), *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.736, 5 March 2018, pp.314-321.
- (9) Y. Kawahara and S. Hirai: Resinification Behavior of Regenerated Feather Keratin Powder, *Journal of Natural Fibers*, Vol.15, Issue 5, 6 September 2017, pp.1-10.
- (10) V. Kaminskii, S. Solov'ev, G. Khavrov, N. Sharenkova and S. Hirai: Structural Features of $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ Thin Polycrystalline Films, *Semiconductors*, Vol.51, Issue 6, 4 Jun 2017, pp.828-830.
- (11) L. Li, S. Hirai, E. Nakamura and Y. Haibin: Influences of Eu_2O_3 Characters and Sulfurization Conditions on the Preparation of EuS and Its Large Magnetocaloric Effect, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 687, 5 December 2016, pp.413-420.
- (12) L. Li, S. Hirai and Y. Tasaki: Synthesis and Sintering of Samarium Rich Sm_xS and Its electrical Property, *Journal of Rare Earths*, Vol.34, Issue 10, 17 October 2016, pp.1042-1047.
- (13) K. Matsumoto, L. Li, S. Hirai, E. Nakamura, D. Murayama, Y. Ura and S. Abe: Large Magnetocaloric Effect in Sintered Ferromagnetic EuS, *Cryogenics*, vol.79, 2 August 2016, pp.45-48.
- (14) L. Li, S. Hirai, E. Nakamura and Y. Haibin: Synthesis of Europium Sulfides by CS_2 Sulfurization and Heat Treatment, *MRS Advances*, Vol.1, Issue 60, 16 May 2016, pp.3983-3988.

〔学会発表〕(計 57 件)

- (1) S. Hirai: "Development of Keratin and Fibroin Resins for Fabricating Sustainable Materials Using Protein Fibers", ISBBB 2018, July 25, Guelph (2018).
- (2) S. Akioka, S. Inoue and S. Hirai: "Improvement in Mechanical Properties of Silk Resin with Raw Silk Dispersion", ISBBB 2018, July 25, Guelph (2018).
- (3) S. Inoue, S. Akioka, S. Hirai and T. Kuzuya: "Substantial Strengthening of Silk Fibroin Resin by Hot Drawing", ISBBB 2018, July 25, Guelph (2018).
- (4) W. Shoji, S. Hirai and T. Kameda: "Producing Biomass Resin from Hornet Silk and Its Excellent Characteristic", 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, 11月26日(2017).
- (5) K. Iijima, S. Hirai, H. Kameya, H. Oomori and E. Nakamura: "Antibacterial Properties of Woven Fabrics Absorbing Rare Earth Ions and Their ESR Measurements", 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit, November 26, Boston (2017).
- (6) N. Gando, S. Hirai, T. Ise and T. Kuzuya: "Effective and Selective Recovery of Palladium Ions from Wastewater Using Wool Keratin Resin", 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit, November 26, Boston (2017).
- (8) Y. Kubota, S. Hirai, E. Nakamura and K. Hidaka: "Reversible Phase Transformation of $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ by Introducing Oxygen and Use of the Product as a Wave Absorber", 28th Rare Earth Research Conference, Ames, June 18, Ames (2017).
- (9) S. Hirai, N. Gandou, O. Hideki and E. Nakamura: "Innovative Use of Light Rare-earth Fibers as Antibacterial Agents", 28th Rare Earth Research Conference, June 18, Ames (2017).
- (10) S. Hirai and Y. Ubukata: "Effect of Water on Resinification of Artificial Spider Silk Powder and Its Property", 21th Annual Green Chemistry & Engineering Conference, ACS, June 13, Reston, (2017).
- (11) S. Hirai, "Synthesis and Sintering of EuS for Magnetic Refrigeration Applications", Rare Earths 2016, June 10, Sapporo (2016).
- (12) S. Hirai, "Creation of Keratin Resin and Fibroin Resin Using Fibrous Animal Waste Products" 3rd International Conference and Exhibition on Biopolymers and Bioplastics, September 13, San Antonio, (2016).
- (13) S. Hirai, "Research Center for Environmentally Friendly Materials Engineering and Studies for Innovative Use of Res", 4th Japan-U.S. Bilateral Meeting on Rare Metals, November 7, Ames, (2016).
- (14) S. Hirai, "Strategies for Sustainable Supply of Critical Raw Materials" Research Center for Environmentally Friendly Materials Engineering and Studies for Progressive Use of Rare Earths", The 6th Trilateral EU-US-Japan Conference on Critical Materials, November 29, Brussels, (2016).
- (15) S. Hirai, T. Nakayama, S. Uesugi, H. Oomori and T. Kuzuya, S. Hirai, T. Nakayama, S. Uesugi, H. Oomori and T. Kuzuya, "Creation of Highly Impact-Resistant Bio-Resin from Wool Fabric and Its Reversibility of Resinification", Nature Conference on Materials for Energy 2016, Wuhan University of Technology Conference Centre, June 14, Wuhan, (2016).
- (16) Y. Ubukata, S. Hirai and T. Kuzuya, "Fabrication of High Strength Biomass Resin Using Artificial Spider Silk Powder" 6th International IUPAC Conference on Green Chemistry, September 5, Venezia (2016).
- (18) N. Gandou, S. Hirai and T. Kuzuya, "Selective Separation of Precious Metals by Keratin Resin Made from Wool Waste" 6th International IUPAC Conference on Green Chemistry, September 5, Venezia (2016).
- (19) T. Nakayama, S. Hirai, T. Kuzuya, H. Oomori and S. Uesugi "Biomass Resin Derived from Wool Fiber Waste with Low Thermal Expansion and High Impact Resistance" 6th International IUPAC Conference on Green Chemistry, September 5, Venezia (2016).
- (20) S. Hirai, "Fabrication of Biomass Resin Using Chickens' Feather" 6th International IUPAC Conference on Green Chemistry, September 5, Venezia (2016).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 9 件)

(1) 名称: 電磁波吸収粉末、電磁波吸収組成物、電磁波吸収体及び塗料

発明者: 平井伸治、中村英次、久保田洋平、日高貴志夫

権利者: 室蘭工業大学、山形大学 番号: 特願 2017-241539 出願年: 2017年 国内外別: 国内