

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：33401  
 研究種目：基盤研究(C)（一般）  
 研究期間：2019～2021  
 課題番号：19K05098  
 研究課題名（和文）電流電場支援を利用した直接通電焼結法による材料機能・構造デザインプロセスの開発  
  
 研究課題名（英文）Process development for design of functional and structural materials through directly applied current sintering method using electric current and field assistance  
  
 研究代表者  
 井藤 幹夫（Ito, Mikio）  
  
 福井工業大学・工学部・教授  
  
 研究者番号：00294033  
 交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：直接通電焼結において、 $-FeSi_2$ 焼結体を作製し、従来の黒鉛ダイを用いた焼結と比較し、パルス通電焼結法における直接通電が緻密化挙動や熱電特性に及ぼす効果について調査した。直接通電により、圧粉体の緻密化が大きく促進され、その結果従来法に比較してより微細な結晶粒からなる緻密体を得られることが分かった。これにより、熱伝導率を大きく低減でき、性能指数を約2倍に高めることに成功、本プロセスが熱電材料の高性能化に有効であることが分かった。また、緻密化促進効果が得られにくい金属粉末においても昇温速度を高めることにより局所加熱効果が得られ、緻密化促進効果による高効率焼結が可能となることが明らかとなった。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

直接通電焼結プロセスにより、 $-FeSi_2$ 焼結体の低温迅速緻密化が可能となることで、従来のSPS焼結では不可能であった微細組織からなる焼結体の合成が可能となり、熱電性能を大幅に向上できた。この効果は、他の熱電材料のみならず、様々な材料において微細組織化を可能にし、それによる機能特性向上に有効であることが期待される。また、緻密化促進効果が得られにくかった金属粉末においても、高速昇温化により緻密化促進およびそれによる高効率焼結が可能となり、本プロセスが広く広範な材料系において適用可能となることを明らかにできたことは、今後の機能・構造材料デザインの可能性を大きく拡大できるものと期待される。

研究成果の概要（英文）： $-FeSi_2$  sintered bodies were synthesized by the directly applied current sintering method, and their densification behaviors and thermoelectric properties were compared to those of the samples prepared by the conventional process using a graphite die. The densification was significantly accelerated by this new sintering process, resulting in a densified compact with finer crystal grains. This fine microstructure effectively reduced thermal conductivity, and the figure of merit of the samples was about two times larger than the conventional sample, proving the directly applied current sintering process is quite effective for enhancing thermoelectric performance. In the case of metal powders, which are difficult to obtain the rapid densification phenomenon, rising heating rate is found to cause the local heating effect around interparticle area, leading to the densification acceleration and energy saving sintering.

研究分野：材料合成プロセス開発

キーワード：パルス通電焼結 通電加熱 緻密化 局所加熱 低消費電力

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

パルス通電焼結法は日本で開発され発展してきた純国産技術である<sup>1)</sup>。試料粉末は通常、黒鉛製のダイ・パンチ棒からなるダイセットに充填され、これを加圧とパルス電流印加を兼ねた上下電極間に挟み込む。このダイセットに通常 20~100MPa の圧力を印加しながら、装置の性能に応じて 4~20V, 500~30000A のパルス大電流を印加し、試料圧粉体の加熱・焼結が行われる点が本焼結法の特徴となっている。このようなパルス状大電流を印加することにより、電気炉を用いた外部加熱による従来の常圧焼結やホットプレス法では得られない急速昇温が可能となるほか、より低温・短時間で焼結体の緻密化が促進されるなどの優れた実用上の利点を有している<sup>2-10)</sup>。

黒鉛ダイを用いた通常のパルス通電焼結により導電性を有する熱電材料粉末を焼結する場合には、印加されたパルス電流の一部は圧粉体試料にも流れるものと考えられるが、粉末成型体の電気抵抗は高いことから、特に焼結初期には、ダイのジュール熱発熱による外部加熱の効果が大きいものと推察される。このような導電性粉体のパルス通電焼結において、研究代表者は通常黒鉛ダイの代わりに絶縁性のダイを用いた新規なパルス通電焼結プロセスを提案してきた<sup>1)</sup>。この場合には、パルス電流はすべて圧粉体試料に流れることになり、圧粉体自身のジュール発熱のみにより加熱が進行することになる。このとき、圧粉体中の粉末接触部は電気抵抗が極めて高いため、この領域で大きなジュール熱が発生することになり、粉末接触部が局所的に加熱されることが予想される。この局所加熱効果により粉末粒子接触部において物質輸送が促進されていることを意味しており、原料粉末から焼結と同時に相形成を行う反応焼結においては、緻密化と同時に反応も促進されることが期待でき、これまで Mg<sub>2</sub>Si 系材料において、反応促進効果が生じることなどを明らかにしてきた<sup>11,12)</sup>。

### 2. 研究の目的

上述のような直接通電焼結法は、粒子接触部での反応促進のみならず、物質移動をアシストすることによりネックの形成・成長が促進され、従来の黒鉛ダイの加熱による焼結に比較して、より緻密化が促進される効果が期待できる。すなわち、広く一般の導電性粉末材料の焼結処理においても有効な新規焼結プロセスとなりうる可能性が考えられる。

一方、自動車や工場などから出る各種廃熱を利用したエネルギーハーベスティングが注目されており、これに用いられる熱電材料の研究開発が近年盛んに行われている。熱電変換性能を向上させる方法の一つとして、焼結体を微細組織化することでフォノン散乱を強化し、熱伝導率を低減させる手法がよく用いられている。パルス通電焼結法を用いた低温迅速焼結により焼結体中の結晶粒成長を抑制することが可能となるため、本焼結法は熱電材料の高性能化手法としても有効で、これまで様々な材料の合成に広く利用されており、現在では熱電材料の一般的な合成プロセスの一つとなっている。このような熱電変換材料の合成において、直接通電焼結プロセスを適用できれば、従来法では困難な低温迅速焼結が可能となり、一層の微細組織化を実現することで熱電特性のさらなる向上が期待される。そこで本研究では、代表的な熱電変換材料の一つである -FeSi<sub>2</sub> の合成に本プロセスを適用、その緻密化促進効果や熱電特性に及ぼす影響について検討を行った。また、広く汎用性のあるプロセスとなる可能性を検討するため、一般的な金属粉末を利用した緻密化促進効果についても明らかにするため、焼結条件が及ぼす影響について検討した。

### 3. 研究の方法

-FeSi<sub>2</sub> 系粉末には、n 型として一般に多く用いられる Co ドープ (Fe<sub>0.98</sub>Co<sub>0.02</sub>Si<sub>2</sub>) のものを使用した。まず市販の Fe, Si, Co 粉末を所定の比になるよう混合し、アーク溶解により金属相である -Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> 相および -FeSi 相からなる Fe-Si 合金のインゴットを作製した。これを粗粉碎した後、ステンレス製のポットおよびボールを用いて遊星型ボールミルにより 400rpm, 15 時間メカニカルミリング処理した粉末を焼結処理に供した。焼結型には内径 10mm, 肉厚 10mm の丸型ダイスを用い、通常黒鉛製のダイおよびパンチ棒に加え、絶縁性のダイを用いる場合には、同形状の石英製ダイを使用した。焼結時の印加圧力は 50MPa, 昇温速度は 100 °C/min, 真空雰囲気にて焼結処理を行った。焼結時にはパンチ棒の変位や印加電流値, 印加電圧値を記録し、黒鉛ダイおよび石英ダイを用いた場合の焼結挙動などを比較した。

一般の金属材料に対する効果の検討には、電気抵抗率の小さい金属系材料として市販の Cu 粉末を使用した。加熱速度は通電焼結法における一般的な加熱速度である 1.7 °C/s, 高速加熱として 17~70 °C/s の条件で焼結した。石英ダイ使用時と黒鉛ダイ使用時で焼結時の緻密化挙動を比較し Cu 粉末の直接通電焼結における高速加熱の効果について検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) -FeSi<sub>2</sub> 系粉末の焼結に対する直接通電焼結の効果および熱電特性

Fe<sub>0.98</sub>Co<sub>0.02</sub>Si<sub>2</sub> 粉末 ( + 金属相 ) を黒鉛ダイおよび石英ダイを用いて焼結したときの緻密化挙動を比較した結果、約 500 °C 過ぎまでは両試料とも緩やかに緻密化が進行するが、石英製のダ

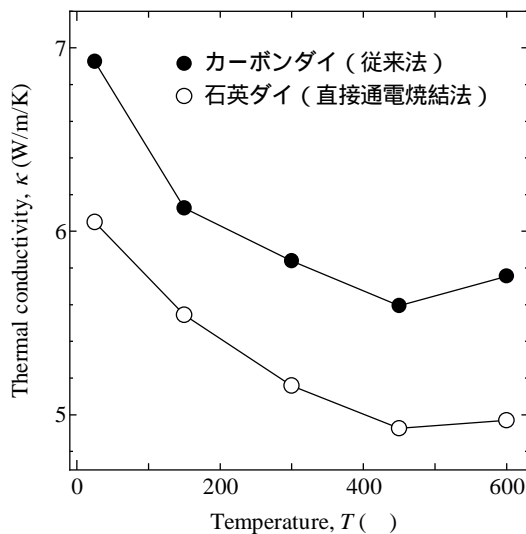


図 1 黒鉛ダイおよび石英ダイを用いて焼結した試料の熱伝導率の温度依存性。

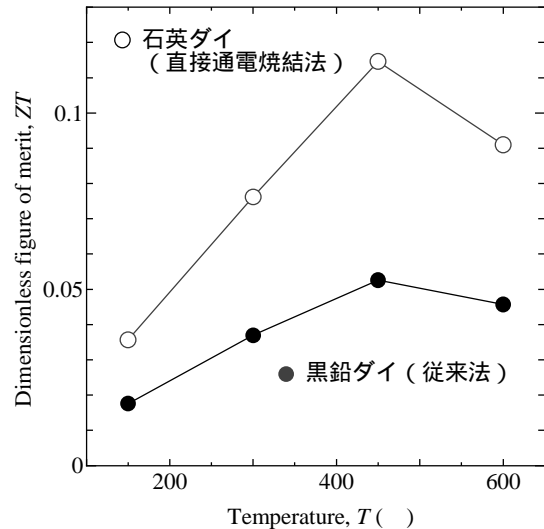


図 2 黒鉛ダイおよび石英ダイを用いて焼結した試料の無次元性能指数の温度依存性。

イを用いた場合の方がやや収縮量が大きいことが分かった。一方、それよりも高温領域では石英ダイを用いた試料の緻密化速度が半導体相の形成に伴い増大する。その結果 900 °Cまで昇温したときの焼結体の相対密度は黒鉛ダイを用いた場合の 83.3% (10 分保持) に対し、石英ダイを用いた場合は 91.9% (昇温のみ) と、緻密化が大きく進行していることが分かった。熱電特性を比較するため、同等の焼結体密度が得られる焼結条件を検討した結果、従来法で 935 °C 10 分の焼結条件で相対密度が 97.3%、および直接通電焼結法で 900 °C 5 分の条件で 96.9% が得られることが分かった。これら各試料の微細組織を確認するため SEM 観察を行った。従来法試料ではより高温長時間の焼結を施したことで、直接通電焼結法試料に比較して粗大な粒子が多く観察される一方、直接通電焼結では微細かつより均一な結晶粒となっていることが確認された。その結果、熱伝導率は従来法に比較して大きく低減されることが分かった (図 1)。また、電気抵抗率もわずかに減少するとともに、微細組織化によりゼーベック係数が大きく向上し、図 2 に示すように、無次元性能指数は直接通電焼結法により 2 倍以上に向上し、本焼結プロセスが熱電材料合成に極めて有効であることが分かった。

## (2) 金属 Cu 粉末の直接通電焼結における昇温速度の効果

これまでのところ、直接通電焼結プロセスによる緻密化促進効果は、上記の  $\text{p}-\text{FeSi}_2$  系半導体粉末など、比較的電気抵抗率の高い一部の材料に限られており、電気抵抗率の低い金属系材料などでは、絶縁性ダイを用いても焼結挙動は従来プロセスと大差がなく、緻密化促進効果は得られないことが明らかとなっている<sup>13)</sup>。これら一般の金属材料に対しても本手法を有効に利用でき緻密化促進効果が得られれば、熱電変換材料以外の様々な材料系への適用が期待できる。そこで本研究では Cu などの金属材料に対しても緻密化促進効果を得るために、直接通電焼結時の昇温速度を上げることで、粒子接触部の局所加熱効果を増大させて直接通電焼結による緻密化促進効果が得られるか検討した。

Cu 粉末を  $1.7 \text{ }^\circ\text{C/s}$  ( $100 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ) で 600 °Cまで加熱した場合 (図 3 (a))、石英ダイ・黒鉛ダイを使用した焼結で両者の収縮挙動に大きな差異は認められなかった。一方、 $\text{p}-\text{FeSi}_2$  系半導体粉末では低温時から石英ダイを用いた直接通電焼結により緻密化が促進され、高い高効率焼結効果を有することが確認された。そこで Cu 粉末に対し、加熱速度を増大させたところ、直接通電焼結により緻密化が促進されることが分かった。このことは高速加熱により金属粉末でも粒子接触部の局所加熱効果が得られることを示している。 $70 \text{ }^\circ\text{C/s}$  の高速で加熱した場合 (図 3 (b))、石英ダイ使用時に低温域から緻密化が促進し、黒鉛ダイ使用時と比較して相対密度は 6% 程度大きくなった。そこでさらに低温焼結の可能性について検討した。石英ダイを使用し  $70 \text{ }^\circ\text{C/s}$  の条件で高速加熱焼結したところ、焼結温度を 400 °C付近まで下げても 600 °Cでの焼結時とほぼ同じ相対密度 96% の緻密な焼結体を得られた。黒鉛ダイ使用時は  $70 \text{ }^\circ\text{C/s}$  で加熱し 600 °Cで 5 分間温度保持を行った場合でも相対密度は約 93% であった。したがって高速加熱を利用した直接通電焼結により焼結温度と焼結時間を大幅に低減できることが明らかとなった。焼結に要する消費電力については、高速加熱する場合に低温・短時間で焼結できることから、従来の方法と比較して低消費電力で効率的に焼結できる。これらの焼結過程に要する総消費電力を算出したところ、黒鉛ダイを用いた従来法 (600 °Cで 5 分保持) では 206kJ であったのに対し、直接通電焼結では、

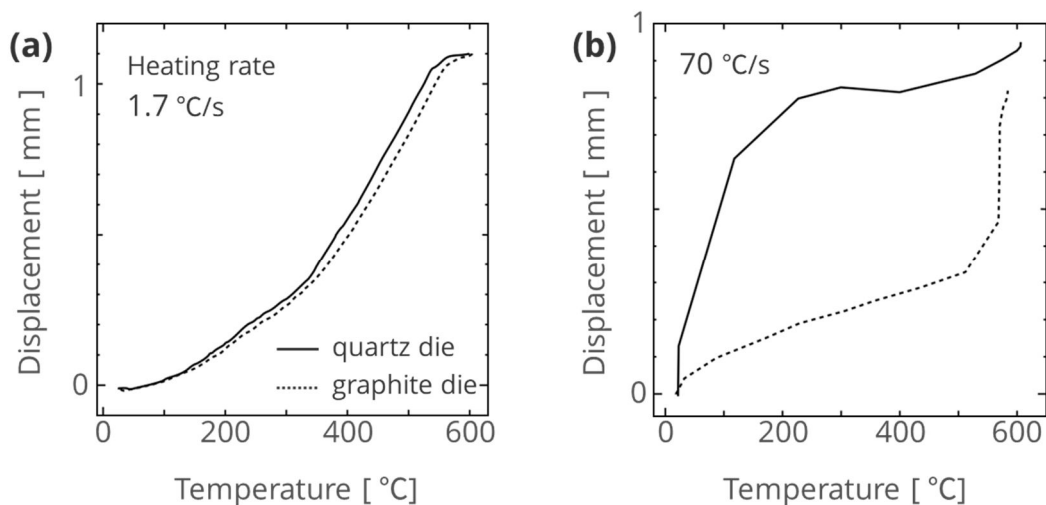


図3 Cu粉末を石英ダイおよび黒鉛ダイを用いて焼結したときの収縮挙動。

600 で保持時間なしでも約97%という高い相対密度が得られるのに加え、総消費電力は15kJと、従来法よりも極めて低消費電力で緻密化が可能となることが分かった。また焼結温度400においても、上述した約96%の相対密度が総消費電力4kJで達成できることが分かり、昇温速度を高めた本プロセスが、一般の金属材料にも有効となることを明らかにした。

### (3) その他の材料系における成果

また金属材料以外にも、従来プロセスでは通電・昇温が困難であったZnO系粉末においても、低温での予備焼結処理により圧粉体の導電性を向上させることで、直接通電が可能となり、高電場を使用することなく、SPS装置による低電圧電源でも緻密化促進効果が得られる可能性が示唆された。

さらに、酸化物粉末などの非導電性粉末において、絶縁性ダイを用い、ダイと圧粉体の潤滑に一般的に用いられるカーボンシートを発熱体に見立てた焼結プロセスにより、酸化物粉末の焼結が可能となり、低消費電力にて緻密化が可能となることを示唆する結果が得られた。焼結挙動も従来法に比較して大きく異なる温度変化を示したことから、厳密な意味では直接通電ではないものの、新規な緻密化プロセスが可能となる手法として興味深い焼結方法である可能性が明らかとなり、今後その緻密化プロセスに及ぼす通電条件の影響などについて詳細な検討が望まれる。

### <引用文献>

- 1) 関西パルス通電懇話会：パルス通電場プロセッシング総説集，ティーアイシー，1（2009）
- 2) D. M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee, Scripta Mater., 60, 835 (2009)
- 3) Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, J. Mater. Sci., 41, 763 (2006)
- 4) A. M. Locci, A. Cincotti, S. Todde, R. Orr`u, G. Cao, Sci. Technol. Adv. Mater., 11, 1 (2010)
- 5) Z. A. Munir, D. V. Quach, M. Ohyanagi, J. Am. Ceram. Soc., 94, 1 (2011)
- 6) X. Zhang, L. Xu, S. Du, C. Liu, J. Han, W. Han, J. Alloy. Comp., 466, 241 (2008)
- 7) S. Q. Guo, T. Nishimura, Y. Kagawa, J. M. Yang, J. Am. Ceram. Soc., 91, 2848 (2008)
- 8) J. G. Santanach, A. Weibel, C. Estournès, Q. Yang, Ch. Laurent, A. Peigney, Acta Mater., 59, 1400 (2011)
- 9) S. Diouf, A. Molinari, Powder Technol., 221, 220 (2012)
- 10) K. Hu, X. Li, S. Qu, Y. Li, Metall. Mat. Trans. A, 44, 4323 (2013)
- 11) 井藤幹夫，川原賢太：粉体および粉末冶金，62, 221 (2015)
- 12) M. Ito, K. Kawahara, Mater. Trans., 56, (2015), in press
- 13) M. Ito, K. Kawahara, K. Araki, Metall. Mat. Trans. A, 45, 1680 (2014)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Mikio Ito
2. 発表標題 Thermoelectric properties of $\text{-FeSi}_2$ prepared by directly applied pulsed electric current sintering
3. 学会等名 Asia Pacific Society for Materials Research 2021 Annual Meeting (APSMR 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井藤 幹夫
2. 発表標題 SPS装置を用いた直接通電による高効率焼結
3. 学会等名 嶺南材料研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mikio Ito
2. 発表標題 Preparation of heterogeneous $\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ composites synthesized by eutectoid decomposition and their thermoelectric properties
3. 学会等名 International Conference on Material Science and Engineering. (Materials Science- 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川清貴, 井藤幹夫
2. 発表標題 S揮発による $\text{Cu}_2\text{-xS}$ 系多孔体の合成と熱電特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2019年度秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mikio Ito
2. 発表標題 Rapid densification of electrically conductive powders by Joule heating in directly applied current sintering
3. 学会等名 The 8th International Conference on Nanostructures, Nanomaterials and Nanoengineering (ICNN 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mikio Ito
2. 発表標題 Rapid and energy-saving densification of metallic and semiconducting powders by using directly applied current sintering
3. 学会等名 The 4th International Conference on Functional Materials and Metallurgy (ICFMM 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井藤幹夫
2. 発表標題 直接通電焼結プロセスを用いた導電性粉末の高効率焼結
3. 学会等名 第24回通電焼結研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------