

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289272

研究課題名(和文) 新規な直接通電焼結プロセスの学理構築と機能・構造材料デザインへの展開

研究課題名(英文) Construction of scientific principle on novel directly applied current sintering and its development toward functional and structural materials design

研究代表者

井藤 幹夫 (Mikio, Ito)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00294033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：直接通電焼結法における緻密化促進効果および反応促進効果を明らかにするため、 Mg_2Si 熱電材料の合成を試みた。焼結時の緻密化挙動・ Mg_2Si 相形成・消費電力、および得られた焼結体の相対密度について従来のPCS法による焼結時と比較した。直接通電焼結法により焼結すると、収縮量は従来法と比較して大きくなり、相対密度についても大幅に高くなっていた。さらに、直接通電焼結法はMgとSiから Mg_2Si を生成する反応を促進することがわかった。 $-FeSi_2$ 熱電材料でも同様の緻密化促進効果および微細組織化効果が得られ、本プロセスが熱電材料合成に極めて有効な新規焼結法であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate the effects of directly applied current sintering on promotion of densification and reaction, synthesis of the thermoelectric Mg_2Si sintered body was tried. The densification behaviour, Mg_2Si phase formation and the power consumption during sintering and the relative density of the sample were compared to those of a sample sintered by the conventional PCS. When the powders were heated by directly applied current sintering, the densification became larger during heating and the density of a sintered body was also significantly higher as compared to the conventional PCS. Furthermore, directly applied current sintering is found to accelerate the reaction between Mg and Si to form Mg_2Si phase. In the case of the thermoelectric $-FeSi_2$, the similar densification behavior and fine microstructure were obtained by this modified PCS process, indicating that this process is expected to be significantly beneficial for synthesis of thermoelectric materials.

研究分野：粉体機能化学

キーワード：通電焼結 固化成型 反応焼結 熱電材料 微細組織

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¹⁾。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²⁻¹¹⁾。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。

2. 研究の目的

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、筆者らは通常の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いる。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、粒子接触部でのネックの形成・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、焼結体全体としてはより低温・短時間で緻密化が可能となり、粒成長を抑制した微細結晶組織を有する緻密焼結体を合成できる可能性がある¹²⁾。また、この局所加熱効果によりネック形成・成長が促進されることは、直接通電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、原料素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る。このような本プロセスは、上述のように微細組織構造を求められる熱電変換材料の合成手法として有効であることが期待される。以上の観点から、本研究では熱電変換材料として知られている Mg_2Si や $-FeSi_2$ を対象に、本プロセスの熱電材料合成プロセスとしての可能性を明らかにすることを試みた。

熱電材料として注目されている Mg_2Si を Mg 、 Si 各素粉末から反応焼結により直接合成する場合、 Mg の酸化を防ぐなどの理由から低温短時間焼結が可能なパルス通電焼結法が有効と考えられるが、その場合でも Mg_2Si の融点が 923K と低いことから、相形成および緻密化が不十分になるなどの問題点があり、反応焼結による Mg_2Si の合成には、さらなる低温での緻密化および相形成の両方を実現することが望ましい。

そこで筆者らは、上述のように緻密化および反応のどちらも促進されることが期待される直接通電焼結法を用いて Mg_2Si 系熱電材料を反応焼結により合成することを試みるとともに、 $-FeSi_2$ の合成についても同様の検討を行い、熱電物性に及ぼす本プロセスの効果について検討した。

3. 研究の方法

本研究では試料粉末として n 型で代表的な Al-1at% ドープ Mg_2Si の組成のものを選択した^{15,16)}。まず、 $Mg:Si:Al=2:1:0.01$ の組成となるように Mg 、 Si 、 Al の各粉末を秤量し、遊星型ボールミルを用いて回転数 300rpm で 10 時間メカニカルミリング (MM) 処理を施すことで焼結用混合粉末を作製した。得られた混合粉末を絶縁性ダイとして石英製のダイを用い、パルス通電焼結装置 (DR. SINTER LAB. SPS-511S) により昇温速度 100K/min、加圧力 50MPa で真空雰囲気にて焼結を行った (直接通電焼結法)。比較のために通常の黒鉛製のダイを用いた焼結も行った (従来法)。なお、パンチ棒についてはどちらの焼結法においても黒鉛製のものを用いた。本研究では材質の異なる 2 種類のダイを使用しているため、穴の開いたダイに熱電対を横から挿入する一般的な測温方法ではなく、より正確な試料温度を評価するため、直接通電焼結法および従来法のどちらにおいても、穴を開けたパンチ棒に K 熱電対を挿入して圧粉体試料表面近傍の温度を直接測定した^{13,14,17,18)}。焼結時の試料圧粉体の収缩量およびパルス通電焼結装置電極間の印加電流・電圧値を記録するとともに、作製した焼結体に対して密度測定や XRD 測定を行い、従来の黒鉛ダイを使用して作製した試料と結果を比較した。

4. 研究成果

メカニカルミリング (MM) を施した Mg 、 Si 、 Al

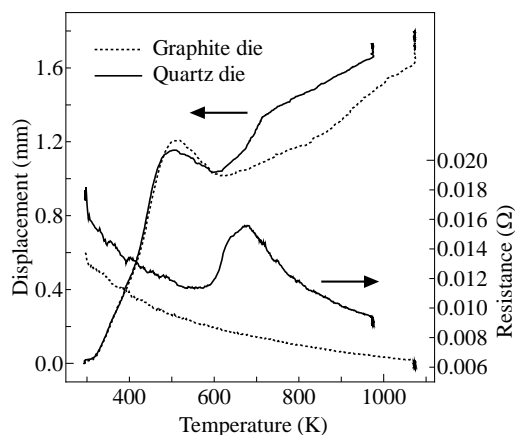


図1 パルス通電焼結時の試料成型体の収縮挙動および装置電極間の電気抵抗値の温度依存性。

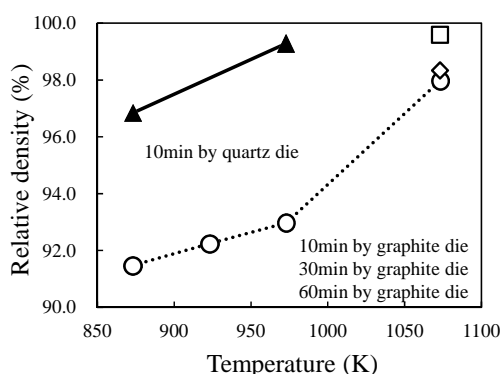


図2 焼結体の相対密度と焼結条件との関係。

混合粉末のパルス通電焼結時の緻密化挙動と温度および電極間電気抵抗値と温度の関係を図1に示す。石英ダイおよび黒鉛ダイを用いて焼結を行った結果、600K付近から収縮量の差が生じ始め、石英ダイを用いた直接通電焼結法の方が同じ温度における収縮量が大きくなった。さらに、得られた焼結体の相対密度を図2に示す。焼結温度973K、保持時間10分で作製した焼結体の相対密度を比較すると、従来法では93.0%だったのに対して、直接通電焼結法により99.3%という高い密度を有する焼結体を得られた。従来法でこれと同程度に緻密化した焼結体を作製するためには1073Kという高い焼結温度で30分~60分保持する必要がある。このように、直接通電焼結法は従来法と比較してより低温・短時間での緻密化が可能であることがわかった。これは、直接圧粉体試料に通電することで、高抵抗な粉末粒子接触部で局所的な高温場が発生してネックの形成・成長が効果的に進行したためだと考えられる。さらに、直接通電焼結時の電極間の電気抵抗値に注目すると、収縮量の差が開き始めたのと同時に急激にその値が増加していることがわかった(図1)。このことは、圧粉体試料の電気抵抗値が上昇していることを示していると考えられる。Al-1at%ドーパ Mg₂Si は金属 Mg と比較して3桁ほど電気抵抗率が高い^{15,16)}。つま

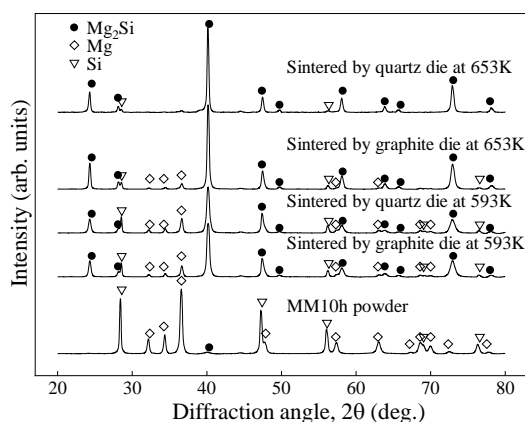


図3 パルス通電焼結により593Kおよび653Kまで昇温した各成型体のXRDパターン。

り、直接通電焼結時の急激な電気抵抗値の上昇は Mg₂Si の生成によるものと示唆される。そこで Mg₂Si 相の生成の有無を確かめるために、電気抵抗値の上昇前後である593Kおよび653Kで焼結を中断した試料に対してXRD測定を行った。その結果を焼結前粉末のXRDパターンと併せて図3に示す。直接通電焼結において電気抵抗値が上昇する直前の593Kで焼結を中断した試料は、従来法・直接通電焼結法のどちらにおいても焼結用試料粉末と比較すると Mg₂Si 相の生成が進行していることがわかるが、その生成量には差が見られない。また、Mg, Si 相も同程度残存していることがわかり、焼結法の違いによる相形成の差異は見られない。一方、電気抵抗値上昇後の653Kで焼結を中断した試料においては、従来法では Mg, Si 相がまだ残存しているのに対して、直接通電焼結法ではそれらがほとんど見られず、ほぼ単相の Mg₂Si 相を得ることができた。このように、直接通電焼結法は Mg₂Si の反応焼結において従来法よりも反応を促進する効果があり、Mg の融点以下でほぼ単相の Mg₂Si が得られることがわかった。

ここで、直接通電焼結時に600K付近で始まる急激な緻密化、および相形成促進効果について考察する。抵抗上昇前の600K以下では、従来法・直接通電焼結法のどちらにおいても抵抗の低い金属 Mg に通電され、パルス通電焼結法による一般的な金属粉末の焼結と同様に焼結が進行、これに伴い抵抗値は減少していると考えられる。600K以上では、従来法においては抵抗の高い Mg₂Si の生成が進んで圧粉体試料の抵抗が上昇していくとともにダイに流れる電流の割合が増加していき、最終的には圧粉体試料にはほとんど電流が流れずダイからの外部加熱による焼結に移行していくため、通電の効果は小さくなると予測される。それに対して、直接通電焼結法では Mg₂Si が生成した600K以上の温度でも引き続き圧粉体試料に全てのパルス電流が印加され続ける。すなわち、600K以上では従来法と直接通電焼結法で電流経路が異なるため、加熱機構も異なることが示唆される。

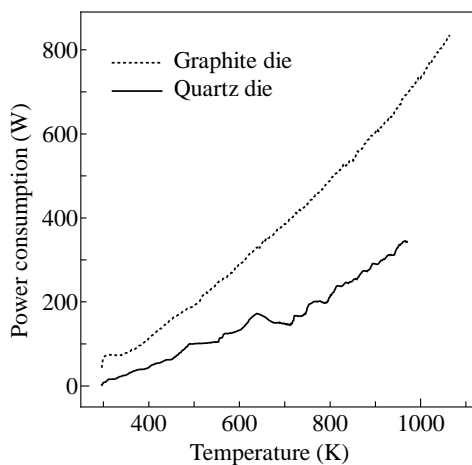


図4 直接通電焼結および従来法における焼結時の消費電力の温度依存性。

特に焼結初期段階は粉末粒子接触部の電流透過断面積（ネック面積）が粒子の断面積に比べて小さいために抵抗が大きくなり粒子内部に比べてジュール発熱量が大きくなっており、ここで発生した局所的な高温場において Mg_2Si が優先的に生成されると考えられる。そして抵抗の低い金属 Mg の導電パスが Mg_2Si 相生成により寸断されると、抵抗の高い Mg_2Si に通電されることになる。電気抵抗の高い Mg_2Si が生成したネック部ではジュール発熱による局所加熱効果がさらに大きくなり、ネックの成長は外部加熱の場合と比較すると大幅に促進されると推察される。このようなメカニズムで焼結が進行することにより、直接通電焼結法では従来法と比較して低温域から緻密化が進行したものと思われる。また焼結法による相形成の差についても、600K 以降の加熱機構の違いが影響していることが考えられる。すなわち 図3の結果は、600K 以上での直接通電により起こった局所加熱が粒子間接触部の物質輸送を大きく促進して、 Mg_2Si 相への反応が加速されたことを示唆している。

加熱時の印加電流・電圧値から算出した消費電力と温度の関係を図4に示す。直接通電焼結法では従来法に比較して低い印加電流・電圧値により昇温が可能であったことから、全温度域にわたり消費電力は従来法の約4割程度と、大きく低減できることがわかる。従来法では黒鉛ダイおよび圧粉体試料の両方が加熱される必要があるのに対し、直接通電焼結法では試料のみのジュール熱加熱で済むことから、効率的な焼結処理が可能となる。さらに図2に示した、直接通電焼結法で973Kにて10分保持した相対密度99.3%の焼結体、および従来法で1073Kにて30分保持した相対密度98.3%の焼結体を作製する際の昇温および保持中に要する総消費電力量を算出した結果、従来法では $1.26 \times 10^6 J$ であったのに対し、直接通電焼結法では $2.33 \times 10^5 J$ と1/5以下に低減されることがわかった。直接通電焼結法により作製した焼結体の方が

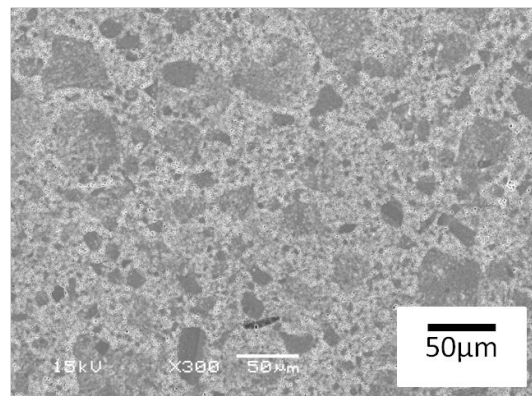
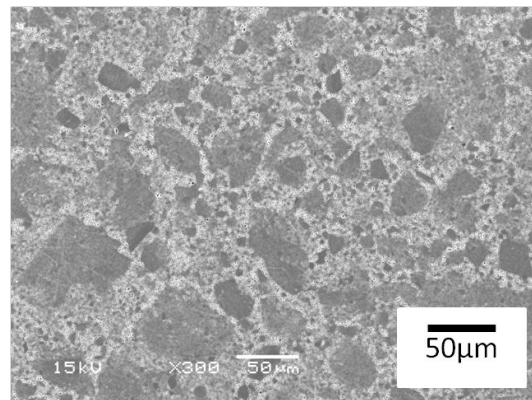


図5 $-FeSi_2$ 焼結体のSEM観察結果。上：黒鉛ダイ使用(従来法)，下：石英ダイ使用(直接通電焼結法)。

高い密度を有するにもかかわらず、総消費電力量を大幅に低減することができたのは、直接通電焼結法において上述したように従来法に比較して昇温が低消費電力で進むことに加え、緻密化がより低温・短時間で達成されることに起因しており、本手法が Mg_2Si 焼結体の高効率合成に極めて効果的であることが明らかとなった。

反応焼結ではないものの、 $-FeSi_2$ についても同様に本プロセスによる合成を試みた結果、 Mg_2Si と同様の緻密化促進効果および焼結処理に要する消費電力の大幅な低減効果が見られ、また図5に示すように、従来法に比較して微細組織効果が得られることから、熱電特性についても大幅な向上効果が得られることが明らかとなり、本プロセスが新規な熱電材料合成プロセスとして有効であることが実証された。

<引用文献>

- 1) 西パルス通電懇話会：パルス通電場プロセスング総説集，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)
- 12) M. Ito, K. Kawahara, K. Araki, Metall. Mat. Trans. A, 45, 1680 (2014)
- 13) 井藤幹夫, 川原賢太: 粉体および粉末冶金, 62, 221 (2015)
- 14) M. Ito, K. Kawahara, Mater. Trans., 56, (2015), in press
- 15) T. Itoh, A. Tominaga, T. Jinushi, Z. Ishijima, J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 61, 324 (2014)
- 16) S. Battiston, S. Fiameni, M. Saleemi, S. Boldrini, A. Famengo, F. Agresti, M. Stingaciu, M.S. Toprak, M. Fabrizio, S. Barison, J. Electr. Mater., 42, 1956 (2013)
- 17) 南口 誠, 丸山俊夫, 富野寿和: 日本金属学会誌, 63, 917 (1999)
- 18) S. Grasso, C. Hu, G. Maizza, B. Kim, Y. Sakka, J. Am. Ceram. Soc., 94, 1405 (2011)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

井藤幹夫, 直接通電焼結法による熱電材料の作製, 材料の科学と工学, 査読有, Vol.53, (2016), 10-13

Mikio Ito and Kenta Kawahara, Synthesis of Thermoelectric Mg_2Si by Reactive Sintering Utilizing Directly Applied Current Sintering, Materials Transactions, 査読有, Vol.56, No.12, (2015), 2023-2028, doi:10.2320/matertrans.Y-M2015829

井藤幹夫, 川原賢太, 直接通電焼結法を用いた反応焼結による Mg_2Si 系熱電材料の合成, 粉体および粉末冶金, 査読有, Vol.62, No.5, (2015), 221-227

〔学会発表〕(計16件)

Mikio Ito, Densification behavior and thermoelectric properties of $-FeSi_2$ synthesized by directly applied current sintering, International Conference on Frontiers in Materials Processing Applications, Research and Technology, FiMPART '2017, Bordeaux, France, 2017年7月9-12日(招待講演)

鉄谷尚史, 井藤幹夫, SPS法における導電性粉末の緻密化挙動に及ぼす直接通電の影響, 粉体粉末冶金協会平成28年度秋季大会, 東北大学(仙台市), 2016年11月9日

鉄谷尚史, 井藤幹夫, 直接通電焼結法における導電性粉末の緻密化挙動, 日本金属学会2016年秋期講演大会, 大阪大学(豊中市), 2016年9月21日

Mikio Ito and Kenta Kawahara, Synthesis of $-FeSi_2$ by directly applied current sintering and its thermoelectric properties, The 8th International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (THERMEC 2016), Graz, Austria, 2016年6月2日(招待講演)

井藤幹夫, 荒木敬太, 直接通電焼結法による $-FeSi_2$ 熱電材料の合成, 粉体粉末冶金協会平成28年度春季大会, 京都工芸繊維大学(京都市), 2016年5月25日

井藤幹夫, SPSを用いた直接通電焼結による導電性粉末の固化成型, 日本セラミックス協会2016年年会サテライト講演, 早稲田大学(東京都), 2016年3月14日(招待講演)

Mikio Ito, Densification Behaviors of Electrically Conductive Powders Sintered by Directly Applied Current Heating Process, The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, PACRIM 11, Jeju, Korea, 2015年9月3日(招待講演)

川原賢太, 井藤幹夫, 直接通電焼結法を用いた反応焼結による Mg_2Si 系熱電変換材料の合成, 粉体粉末冶金協会平成26年度秋季大会, 大阪大学(吹田市), 2014年10月30日

川原賢太, 井藤幹夫, 直接通電焼結による Mg_2Si 系熱電変換材料の合成, 日本熱電学会平成26年度学術講演会, 物質・材料研究機構(つくば市), 2014年9月30日

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp7/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井藤 幹夫 (ITO MIKIO)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 00294033