

(様式第9 別紙2：公開版)

## 養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 森 田 成 紀 印
2. 養成カリキュラム名：発電システム用セラミックスの特性制御

### 3. 養成カリキュラムの達成状況

本業務では、高い耐熱性を有し、熱電能を持ったセラミックス材料に関する技術・開発を行う技術者を養成するため、実際に非酸化物系（特に硫化物）セラミックスの製造、評価、分析を行い、熱電特性の向上を目指すことによって、基本的な技術を身に付けると共に、セラミックスに関する広範な知識を得る事を目的としている。

「セラミックスの製造技術」については、融点が高く、熱電変換材料として注目を集め始めている硫化ランタンを用い研修を進めた。種々の焼結方法の中でホットプレス焼結法、通電パルス焼結法を習得し、特にホットプレス焼結法を用いて焼結体の作製を行った。焼結条件として焼結温度を制御して、焼結温度と得られた焼結体の関係、更に焼結前の酸素含有量と得られた焼結体の関係について検討を行った。

「セラミックス焼結体の評価技術」では、得られた焼結体について、実際に熱電能、電気抵抗率の評価を行い、評価技術を習得した。セラミックスの実用化のためにはセラミックス特有の脆さの克服が重要な課題となる。焼結体の機械特性を実際に評価する事によって、その評価手法を習得すると同時に、対象としている材料の機械特性を実用材料と比較する事が出来た。

「セラミックス焼結体の分析技術」ではX線回折測定、密度測定、微構造観察、電子顕微鏡観察を行い、分析手法の習得を行った。例えば、X線回折測定では試料の充填状況や装置の特性の影響を除去するために、測定を行う試料粉末にSi等の標準物質を混合して測定を行い、標準物質の信号を元にして得られたX線回折の信号を補正する手法を習得した。

「セラミックスの性能向上」に関しては、金属添加による導電性向上を試み、導電性に及ぼす添加金属の影響について考察を行った。また、その過程を通じてセラミックスの性能向上の手法を習得し、解析方法についても習得する事が出来た。

「セラミックス全般の基礎知識習得」では、文献調査に加え、セラミックス総合展において我が国のセラミックスの市場動向の調査を、応用物理学会学術講演会において我が国の最近の研究動向の調査を、パシフィコ横浜で行われた国際会議 IUMRS-ICAM2003 の熱電変換材料のセッションにおいて国際的な研究動向について調査を行った。また、室蘭工業大学の平井伸治教授を訪ね、希土類硫化物の性能向上と実用化に関連して、調査した。

以上のように、当初予定のカリキュラムを達成した。なお、「セラミックスの性能向上」については、来年度のカリキュラムの一部である「セラミックスの複合化」も取り入れて実施した。

#### 4. 成果

##### (1) 硫化ランタンの熱電特性

硫化ランタン ( $\text{La}_2\text{S}_3$ ) は、高い熱電特性を有していることから、熱を利用した発電や、IT 産業用の冷却素子への応用を目指し、近年研究が進められている。この材料の結晶構造は、低温では斜方晶系 ( $\alpha$  相)、高温になると正方晶 ( $\beta$  相)、さらに高温では立方晶 ( $\gamma$  相) となる。 $\beta$  相と  $\gamma$  相が共存する材料で高い熱電特性が得られることが知られている。 $\beta$  相から  $\gamma$  相へと転移する温度は  $1300^\circ\text{C}$  以上といわれており、相転移の結果、熱電的な特性が変化する。この相転移を制御して、高い熱電特性を持つ材料を作製する技術を確認することが、本研究の目的の一つである。

##### (1-1) 原料粉末の不純物酸素が $\beta \rightarrow \gamma$ 相転移に及ぼす影響

原料粉末に含まれる不純物酸素が、この相転移に及ぼす影響について検討した。原料粉末の酸素含有量が少ない場合には焼結温度を高くするほど  $\gamma$  相の割合が増えて行った。一方、酸素含有量の高い原料粉末を用いた場合には、焼結温度を高くしても  $\gamma$  相の生成は認められず、 $\beta$  相単相であった。この事は不純物酸素が硫化ランタンの焼結時における  $\beta$  相から  $\gamma$  相への相転移を阻害する要因となる事を示している。

得られた焼結体は焼結温度が高いほどその密度も高くなり緻密化が進んでいるが、酸素含有量の多い焼結体では密度が上昇し緻密になると、もろく割れやすくなった。そこで、焼結体の表面を研磨した後、粒界にエッチング処理を施し、光学顕微鏡により粒子の形状・大きさを観察した。図 1 に典型的な微構造の様子を示す。多くの焼結体の微構造を観察した結果、焼結温度が高くなるにつれて結晶粒が粒成長により大きくなっていった。硫化ランタンでは結晶粒のへき開を起こしやすく、焼結温度が高くなり粒成長を生じると割れやすくなると考察した。

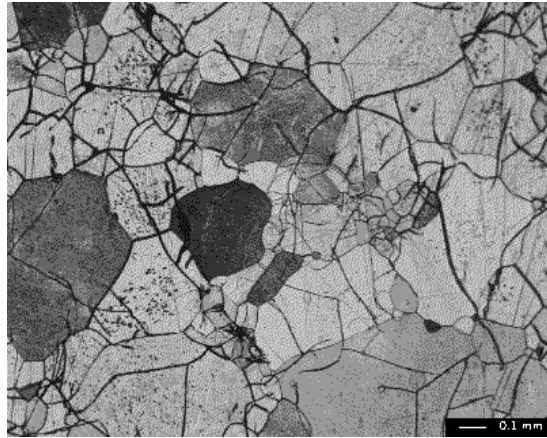


図 1 典型的な硫化ランタン焼結体の微構造

##### (1-2) $\beta \rightarrow \gamma$ 相転移の定量的評価と熱電特性との関係

相転移と熱電特性の関係を調べるためには、焼結体中の  $\beta$  相と  $\gamma$  相の割合を定量的に評価する必要がある。そこで、粉末 X 線回折により、 $\beta$  相と  $\gamma$  相の割合を決定することを試みた。 $\gamma$  相単相の粉末と  $\beta$  相単相の粉末を所定の混合比で混合し、X 線回折を測定し、粉末 X 線回折のチャート上での  $\gamma$  相と  $\beta$  相の主なピーク強度の比と、粉末の混合比の関係を探り、校正曲線 ( $\beta$ 、 $\gamma$  の粉の混合割合と X 線のチャートでのピーク強度の比の関係) を作成した。この校正曲線を基に、焼結体の熱電能と  $\gamma$  相の割合の関係を検討した結果が図 2 である。 $\gamma$  相が少ない方が熱電能が高いという傾向となった。文献によると  $\beta$  相の硫化ランタンは絶縁体であり、 $\gamma$  相の硫化ランタンは半導体で小さな熱電能を示すことが報告されている。図 2 の結果は、熱電能が小さな  $\gamma$  相が増加すると、全体としては  $\gamma$  相の割合に応じて熱電能が減少していく事を示している。

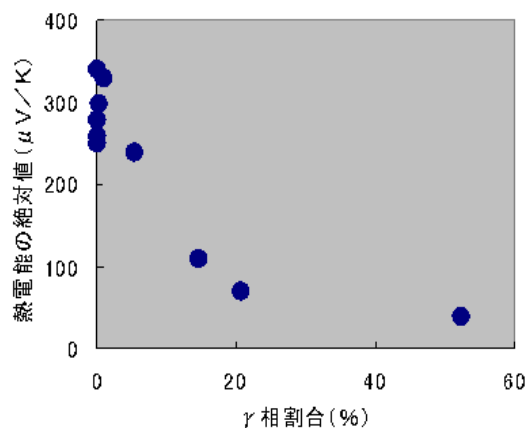


図 2  $\gamma$  相割合と熱電能の関係

### (1-3) 焼結体の酸素含有量と結晶の格子定数の関係

前項の結果から、 $\beta$ 相であれば熱電能の大きさは一定であることが示唆される。一方、電気抵抗率は、焼結温度が高くなるに従い減少していく。この抵抗率の変化は $\beta$ 相の結晶構造の変化に起因するのではないかと考えられるため、焼結体の $\beta$ 相の格子定数を求めた。酸素含有量が同じであれば格子定数はほぼ同じ値となり、電気物性の変化に対応していないことが明らかになった。このことから、電気抵抗率の低下は粒界の特性の違いに起因するものであると推測できる。

従来の熱電材料では、電気抵抗率の低下に伴い熱電能も減少するために熱電変換材料としての性能を示す性能指数（＝熱電能の二乗／（電気抵抗率・熱伝導率））は低下する。しかし硫化ランタンの場合には熱電能が減少すること無しに電気抵抗率が低下し、結果的に性能指数が向上している。本材料の性能指数は、熱電能は高いものの、電気抵抗率が高いため、現状では、すでに実用化されている材料と比較した場合、一桁から二桁低い値である。しかしながら、熱電能を下げることなしに、電気抵抗率を下げるができることから、更に検討を重ねる事で、性能指数の向上が期待できると考えている。

### (2) 金属添加による導電性の制御

硫化ランタンの導電性の向上を試みた。焼結条件による導電性の向上には限界が見られた為、金属添加による導電性の向上を検討した。母材の硫化ランタンと反応せず、導電性が高い金属として白金を添加した。硫化ランタンの粉末に白金粉末を均一に混合した後、1300～1700℃で焼結を行った。抵抗率の焼結温度依存性を図3に示す。無添加の場合、抵抗率は焼結温度と共に減少していく。焼結温度を1700℃より高くすると粉末が熔融するため、焼結温度を上げて抵抗率を低減させることはこれ以上は困難であった。白金を添加した場合は、焼結温度が高くなると抵抗率が低くなる傾向は無添加系と同じであったが、絶対値は無添加の場合よりも同じ焼結条件で2～3桁高かった。

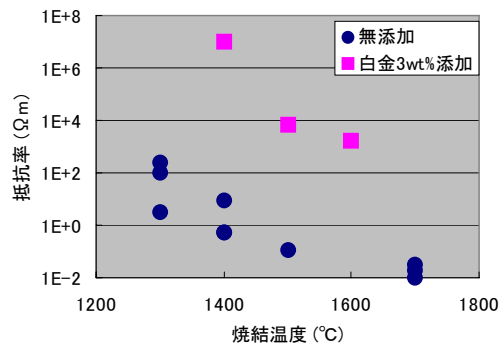


図3 硫化ランタン焼結体の抵抗率の焼結温度依存性

### (3) 結晶粒径と導電性の関係

(2)で作製した硫化ランタンセラミックスの導電機構について考察するため、粉末 X

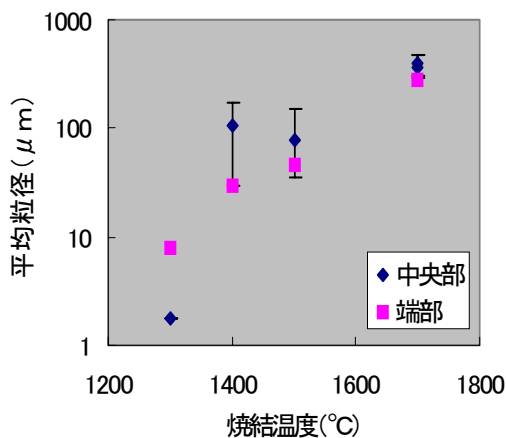


図4 硫化ランタン焼結体の結晶粒径と焼結温度の関係

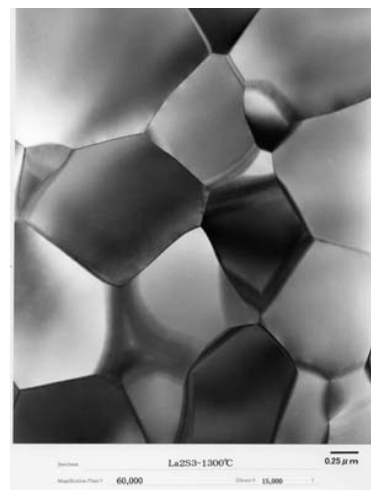


図5 硫化ランタン焼結体のTEM像 (低倍率)

線回折による結晶相の同定と焼結体の粒径観察を行った。得られた焼結体はすべて正方晶の $\beta$ 相であった。原料粉末も同じ $\beta$ 相であり、焼結中に $\gamma$ 相への転移は起こっていなかった。即ち導電性の差は焼結体の結晶粒子の相変態に起因するものではないと推測できる。

次に結晶粒径と導電性の関係について検討を行った。結晶粒径の観察のためには焼結体を充分平滑に研磨を行ったのちに塩酸によって粒界層をエッチングして粒子界面が明瞭になるようにして顕微鏡にて観察を行った。結晶粒径の測定はインターセプト法を用いた。図4に結晶粒径と焼結温度との関係を示す。焼結体の場所により若干の差は見られるものの焼結温度が高くなるに従って粒子径が大きくなることが明らかになった。図3とあわせて考察すると粒子径が大きくなると抵抗率は減少していく傾向にあることがわかった。

(1-3)で抵抗率の変化が、粒界相に起因することが示唆されたため、結晶粒界について検討した。焼結温度を高くすると結晶粒界に導電性の成分が生成し、それにより抵抗率が低下するというモデルを考えた。粒界層は非常に薄く微量であり、仮にアモルファス状態になっているとX線回折で捕らえる事は困難になる。そこで透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を試みた。

図5に典型的な TEM 像および図6に高倍率での結晶粒界近傍の格子像を示す。図5では2粒子粒界には粒界層は認められない。また、図6では粒子と粒子は直接結合しており、その間に別の層は認められなかった。また、粒子や粒界近傍での元素分析の結果から、導電性の良い焼結体では一部の粒子で硫黄の比率が減少し、酸素の比率が増えていた。この相の存在と抵抗率の関係は、現時点では不明である。

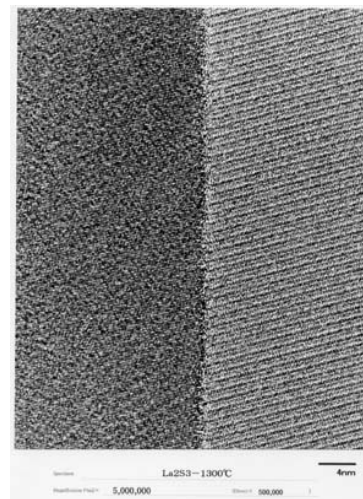


図6 硫化ランタン焼結体の TEM 像 (高倍率)

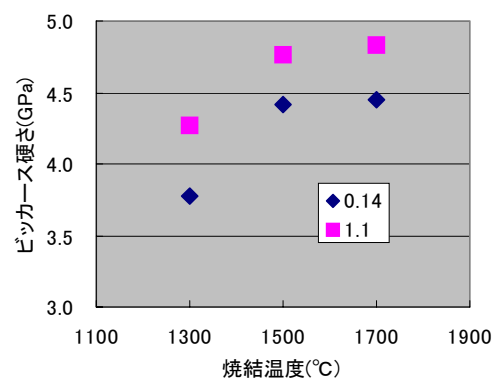


図7 硫化ランタン焼結体のビッカース硬さの焼結温度依存性

#### (4) 機械特性の検討

セラミックスを実用化するためにはセラミックス特有の脆さの克服が必要になる。そこで硫化ランタン焼結体の機械特性 (硬さと破壊靱性値) を測定し焼結条件との関係について検討を行った。

硬さはマイクロビッカース硬さ測定装置を用い測定した。破壊靱性値は JIS で定められた IF 法を用い測定した。破壊靱性値の算出に必要な密度はイソプロピルアルコールを用いた液中秤量法により求めた。ヤング率は超音波パルス法により計測した。ビッカース硬さを図7に示す。図中のパラメータは原料粉末の酸素含有量を示している。ビッカース硬さは焼結温度が高くな

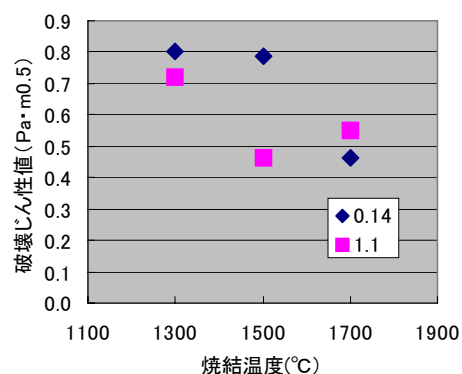


図8 硫化ランタン焼結体の破壊じん性値の焼結温度依存性

るに従って高くなった。ビッカース硬さは焼結体の密度に関係すると言われている。このビッカース硬さの向上は密度の上昇によるものと考えられる。破壊靱性値の結果を図8に示す。破壊靱性値は焼結温度と共に低下する傾向が見られた。IF法による破壊靱性値の測定では、ビッカース圧子の圧入により生じた亀裂の長さから破壊靱性値を算出する。焼結体中に空孔が存在すると、その空孔により亀裂の伸展が阻害されるため、密度が低い材料の場合、見かけ上高い値となる事がある。密度の値と併せて考えると、図8で比較的破壊靱性値が高い値を示した3点については比較的密度が低く、逆に低い値を示した3点については密度が高かった。破壊靱性値が  $0.7\text{MPam}^{0.5}$  以上の試料については、空孔により亀裂進展が阻害されたため、破壊靱性値が高く見積もられたもので、本材料の破壊靱性値としては  $0.5\text{MPam}^{0.5}$  程度と見るのが妥当である。

今回測定したビッカース硬さや破壊靱性値の値を、一般的な構造用セラミックスと比較すると、いずれの値も一桁以上低い。破壊靱性値は、窓用に一般的に用いられているガラスと同程度である。

## 5. 成果の対外的発表等

### (1) 論文発表

- 1) "Influence of phase on thermoelectric properties in lanthanum sesquisulfide doped with Ti", 太田、平井、森田、西村、上村、The 22<sup>nd</sup> International Conference on Thermoelectrics Proceedings ICT'03, p. 316-319.
- 2) "Phase transformation from tetragonal-phase to cubic-phase due to addition of titanium in lanthanum sesquisulfide", 太田、平井、森田、西村、上村、J. Alloy and Compound

### (2) 口頭発表

#### ・国際会議

- 1) "Influence of phase on thermoelectric properties in lanthanum sesquisulfide doped with Ti", 太田、平井、森田、西村、上村、The 22<sup>nd</sup> International Conference on Thermoelectrics, 2003年8月17日～21日。
- 2) "Phase transformation from tetragonal phase to cubic phase due to addition of titanium in lanthanum sesquisulfide", 5<sup>th</sup> International Conference on f-elements, 太田、平井、森田、西村、上村、2003年8月24～29日。

#### ・国内学会

- 1) 「金属添加による  $\text{La}_2\text{S}_3$  焼結体の性能指数の向上」、太田、平井、森田、西村、上村、島影、日本金属学会北海道支部会、2003年7月17～18日。
- 2) 「ランタン三硫化物の相変態及び熱電変換特性に対する金属添加の影響」、太田、平井、森田、西村、上村、日本金属学会秋季大会、2003年10月11日～13日。
- 3) 「ランタン三硫化物粉末の合成と焼結、およびその電気物性」、太田、平井、島影、森田、西村、上村、日本学術振興会素材プロセッシング第69委員会、2003年10月30日～31日。
- 4) 「 $\text{La}_2\text{S}_3$  焼結体の組織に及ぼす不純物の影響」、馬、太田、平井、森田、西村、島影、日本金属学会春季大会、2004年3月30日～4月1日。

### (3) 特許等

1件