

氏名	鈴木 絢子
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	総博甲第146号
学位授与年月日	令和3年3月19日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
文部科学省報告番号	甲第716号
専攻名	総合理工学専攻

学位論文題目 周期的一軸圧力下パルス通電焼結法による材料の組織制御および緻密化に関する研究
(A study on microstructure control and densification of sintered materials by pulse-current sintering under cyclic uniaxial pressure)

論文審査委員	主査	島根大学准教授	北川 裕之
		島根大学教授	藤原 賢二
		島根大学教授	田中 宏志
		島根大学教授	森戸 茂一
		島根大学教授	笹井 亮

論文内容の要旨

パルス通電焼結（PCS）は、低温かつ短時間で緻密な焼結体の作製が可能という特徴から、構造材料や機能材料など、様々な材料に適用されている。これらの特徴に加えて、結晶方位や結晶粒径などの組織制御が可能になれば、PCS法の適用分野は大きく広がると期待される。本論文ではこれらを実現するために、PCS中に周期的圧力を印加する手法（周期的一軸圧力下パルス通電焼結法：以下PCS-cyclic法）に着目した。具体的にはPCS-cyclic法を用いて、①異方的な物性を有するp型熱電材料 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ の組織制御と②チタン粉末の低温緻密化を行うことを目的とした。

第1章では、研究の背景として、まず粉末冶金プロセスおよびパルス通電焼結法の特徴を述べた。続いてPCS-cyclic法の装置および動作機構について説明し、本研究の目的を示した。

第2章では、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ を対象試料としてPCS-cyclic法の最大の特徴である周期的圧力印加が組織へおよぼす影響を調査した。 Bi_2Te_3 系熱電材料は、その異方性から高いc面配向度と微細結晶粒径をもつ試料作製が実現されれば、性能向上が可能と考えられる。そこで、圧力パターンおよび保持時間を様々に変えることにより周期的圧力が組織へ及ぼす効果を調べた。圧力パターンを変化させた結果、c面配向に対しては、周期的圧力印加が効果的であること、特に圧力印加回数が顕著な影響を与えることを明らかにした。さらに、周期的圧力を印加した場合は、保持時間とともにc面配向および結晶粒径が増加することを確認した。これらより、組織制御には、PCS中に周期的圧力を印加すること、さらに保持時間を変化させることが重要であることが明らかになった。

第3章では、PCS-cyclicにより作製した $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ について組織の変化と熱電特性の関係を調査した。焼結温度および保持時間により、c面配向度および結晶粒径を広い範囲で変化させた。

電気抵抗率は、 c 面配向度の増加とともにランダム配向の多結晶体の値から結晶配向性の高い単結晶の値まで大きく減少した。しかしながら、 c 面配向度がある値以上の時、電気抵抗率は配向度に依存せず一定の値を示した。これより、低い電気抵抗率を得るためには、 c 面配向制御が重要であること、しかしながら完全な c 面配向は必要ないことが示された。一方で、格子熱伝導率は、 $0.6\sim 9.7\ \mu\text{m}$ の範囲では結晶粒径に依存せず一定の値となることを確認した。これらより、本研究で観測した範囲の結晶粒径をもつ $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ の場合、格子熱伝導率は結晶粒径に依存しないため、熱電性能向上には c 面配向度がある値まで高める必要があることを示した。

第 4 章では、PCS-cyclic 法をチタン粉末に適用し、低温での緻密な焼結体作製を試みた。PCS 中に周期的圧力を印加することにより、PCS 法と比較して $100\sim 300\ ^\circ\text{C}$ 低い温度で相対密度 90 % 以上を達成できることを確認した。

第 5 章では、本論文の総括を行うとともに今後の展望について述べた。以上、本博士論文研究により、周期的圧力を印加する新しい通電焼結法による材料の組織制御および緻密化に関する基礎的な知見が得られた。

論文審査結果の要旨

申請者の博士論文の概要は以下の通りである。

第 1 章では、粉末冶金プロセス、焼結法、および本研究で対象としたパルス通電焼結 (PCS) 法についての説明がなされ、周期的圧力下パルス通電焼結 (PCS-cyclic) 法による材料合成を研究するに至った背景が述べられた。

第 2 章では、PCS-cyclic 法を p 型熱電材料 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ に適用し、得られた組織を一定加圧を行う通常の PCS 法と比較・検討した結果が述べられた。 $400\ ^\circ\text{C}$ での焼結において、圧力を周期的に印加することで、一定圧力印加では得られない結晶配向した組織が得られること、焼結保持時間により、結晶配向、粒径を制御できることを示した。

第 3 章では、第 2 章で得られた知見を基に、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ を様々な焼結温度 ($350\ ^\circ\text{C}\sim 425\ ^\circ\text{C}$) および保持時間 ($0\sim 60\ \text{min}$) で焼結し、組織を調べるとともに $300\ \text{K}$ における熱電特性を調べた結果を説明した。焼結温度・保持時間によって結晶配向および結晶粒径を広い範囲で制御できることを示した。さらに、これら組織と熱電特性の関係を、結晶配向と電気抵抗率、結晶粒径と格子熱伝導率について整理し、観測した結晶粒径 ($0.6\sim 9.7\ \mu\text{m}$) においては、結晶配向させることが性能向上に有効であることを示した。

第 4 章では、PCS-cyclic 法を用いたチタン粉末の低温緻密化を試みた結果が述べられた。PCS-cyclic 法により通常の PCS 法と比較して十分に低い温度で相対密度 90 % 以上が達成されること、すなわち、周期的圧力印加がチタン粉末の低温緻密化に有効なことを示した。

第 5 章では、結論として本論文のまとめが行われた。

以上のように、本博士論文は、パルス通電焼結法において周期的圧力印加という新しい手法を検討し、これを用いた材料合成手法に関する研究成果を纏めたものである。得られた成果はオリジナリティが高く、価値がある研究結果が含まれていることから、材料工学分野における学術貢献度が高いと判断した。また、上記研究成果は、申請者を筆頭著者とした 4 編の関連論文に掲載されており、博士論文はこれら公表論文に基づいて作成されていることを確認した。以上のことから、審査委員会は、本博士論文が博士 (工学) の学位授与に十分値する内容であると、全員一致で判定した。