研 究

Ni/Al₂O₃系対称型傾斜機能材料の設計と作製菊池 圭子^{☆1}, 康 燕生^{☆2}, 川崎 亮^{☆2}^{☆1} 東北大学大学院, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 02.^{☆2} 東北大学大学院工学研究科材料加工プロセス学専攻, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 02.Optimization and Fabrication of Ni/Al₂O₃/Ni Symmetric Functionally Graded MaterialsKeiko Kikuchi^{☆1}, Yan-Sheng Kang^{☆2} and Akira Kawasaki^{☆2}^{☆1} Graduate School, Tohoku University, 02 Aoba Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-8579.^{☆2} Graduate School of Engineering, Tohoku University, 02 Aoba Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-8579.

Received August 9, 1999

SYNOPSIS

In order to meet various power requirements in the next century, thermoelectric (TE) power generation system has been focussed on a candidate of direct energy conversion systems with a nuclear heat source. An important thing in the TE power generation system is to use efficiently the heat source by means of high density induction of thermal energy for the TE module. The present work investigated a compliant pad which can serve as both electrode and conductive coupling between TE module and heating or cooling duct. This pad demands (1) a high flux, direct conduction path to heat source and heat sink, (2) the structural flexibility to protect the TE module from high stress due to thermal expansion, (3) electrical insulation of the electrode from heating or cooling duct, (4) an extended durability by a simple FGM structure. In this paper, optimization for FGM was performed by using thermal stress analysis and thermal conduction analysis, densification of nickel and alumina powder, and process of manufacturing nickel/alumina/nickel symmetric FGM were investigated.

KEY WORDS

Ni-Al₂O₃ composite, functionally graded materials, thermoelectric power conversion system, finite element analysis, plasma activated sintering

1 緒 言

熱電変換素子を用いた直接発電システムは、構造が単純で可動部分がないため、高い信頼性および保守補修性の向上が期待される¹⁾。しかし、出力密度およびエネルギー変換効率が極めて低いために、これまでは宇宙用等の特殊な用途に限られて開発が進められてきた²⁾。しかし、近年はゴミ焼却炉などの廃熱を利用した発電システムや分散電源用小型高速炉への熱電変換素子の利用が考えられている。これらの実用化のためには、熱電変換素子そのもののエネルギー変換効率の向上と、熱電変換素子の健全性を損なうことなく高い熱流束を素子に与えることによって出力密度を向上させることという2つの方法が考えられる。前者に関わる熱電変換材料そのものの研究は多く行われており、その研究成果も多いが、後者の観点からの研究はほとんど行われていない。ここでは後者の方法による熱電変換システムの性能の向上についての取り組みを報告する。

出力密度の向上のためにはシステムにより決まっている熱源温度をいかに有効に利用できるか、つまり熱電変換素子に与える温度差をいかに大きくできるかということが重要になる。熱源から熱電変換素子に熱を伝える方法としては、放射によるラジエーション方式 (Fig.1(a)) と、伝導によるコンダクション方式 (Fig.1(b)) があり³⁾、従来はラジエーション方式が用いられてきた。この方式では、素子が片持ち梁構造となっているため熱膨張が拘束されず、素子の熱応力が低減できるが、その一方で、素子に与えられる熱流束が小さく、出力密度が小さいという欠点がある。コンダクション方式はラジエーション方式に比べて熱電変換素子に10倍の熱流束を与えることができ、出力密度においても10倍の向上が期待できる³⁾。しかし、素子が熱源に直接固定されてしまうと、熱応力によって素子が破壊される危険性があるため、素子の熱応力を緩和しかつ素子に必要な温度差を与える周辺構造物が必要とされる。このような要望に応じてコンプライアントパッド

(Compliant Pad; 以下 CP) の概念が提唱されている³⁾。CP には素子に有効に熱を伝えるための良好な熱伝導性、ダクトと熱電変換素子間のショートを防ぐための電気絶縁性、および熱応力緩和機能が必要とされる。

本研究では熱伝導率、強度の点から Al_2O_3 を絶縁層とし、電極には比較的高融点の金属であることから Ni を採用した。またこれらの材料の熱膨張率の差に起因する熱応力は FGM により緩和を計った。CP としては $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 系 FGM が提案されている⁴⁾が、この系では Al_2O_3 を緻密化するために Cu を液相焼結する必要があるため溶融した Cu が流出してしまい、目的の厚さの純銅相を得ることや目的とする組成を得ることが困難である。しかし、電極として Ni を採用することにより融点以下での固相焼結が可能となり、組織制御が容易になると考えられる。しかし Ni の熱伝導率は Cu の約 1/5 であり、CP に求められる性質のひとつである良好な熱伝導を達成するためには各層の組成、厚さを十分に考慮しなくてはならない。また Ni のヤング率は Cu の約 1.5 倍となっているため、残留熱応力は Cu を使用した場合よりも大きくなると考えられる。したがって熱応力解析や熱伝導解析を行い、それらの結果を考慮したうえで CP を作製する必要がある。

まず作製に先だって、有限要素法による熱応力解析および熱伝導解析を行い、FGM の最適設計を行った。次に基礎実験として Ni, Al_2O_3 焼結体を作製して焼結特性を明らかにし、これらの結果に基づいて Ni/ Al_2O_3 系対称型傾斜機能材料を作製した。

2 実験方法

2.1 熱応力解析

CP は作製時に大きな温度変化をうけるため、熱膨張係数の差に起因する熱応力が発生する。そこで Ni/ Al_2O_3 系対称型 FGM について作製時に発生する熱応力を有限要素法によって解析した。

Fig.2 に解析モデルとメッシュ分割の例を示す。解析モデルは軸対称回転体を用いた。Ni 層は厚さ 0.1mm~0.5mm, Al_2O_3 層は厚さ 0.3mm~1.0mm の条件で変化させ、その間の FGM 層は Fig.2 に示すように Al_2O_3 の体積分率と厚さを Ni 層に近い側から 50vol.% Al_2O_3 層が 0.2mm, 70vol.% Al_2O_3 層が 0.2mm,

80vol.% Al_2O_3 層が 0.3mm, 90vol.% Al_2O_3 層が 0.5mm, 95vol.% Al_2O_3 層が 0.5mm と変化させた。メッシュ分割は 1 辺 0.1mm の正方形で行い、側面においてそれをさらに 1/2 に細分化した。また対称軸を水平方向に拘束し、上下の底面に 3.5MPa の圧力がかかるものとした。

以上に述べた解析モデルについて 1523K に加熱した後、全体を均一に室温まで冷却した時に発生する熱応力について有限要素法を用いて解析した。解析は有限要素法の汎用のプログラム ANSYS を用いて行った。

解析に用いた物性値⁵⁻⁹⁾を Table 1 に示す。Ni は弾塑性変形をし Al_2O_3 は弾性変形のみをするものとした。

Ni- Al_2O_3 複合材における応力とひずみの関係については、以下に示す Tamura の式¹⁰⁾を用いて計算した。

$$\sigma_c = V_\alpha \sigma_\alpha + V_\beta \sigma_\beta$$

$$\varepsilon_c = V_\alpha \varepsilon_\alpha + V_\beta \varepsilon_\beta$$

$$q = \frac{\sigma_\alpha - \sigma_\beta}{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta}$$

ここで添え字の α, β はそれぞれセラミックス相と金属相を、

Fig.2 Model geometry for finite element analysis.

Fig.1 Two types of thermal coupling method, ((a) radiation coupling type, (b) conduction coupling type).

Table 1 Temperature dependent strength properties of nickel and alumina.

(a) Nickel

Temperature (K)	Youn's module (GPa)	Yield strength (MPa)	Poisson's ratio	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Coefficient of linear thermal expansion (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
293	207	148	0.31	462	47	15.06
673	183	115	0.31	328	64	
1073	150	45	0.31	83	95	16.15

(b) Alumina

Temperature (K)	Youn's module (GPa)	Poisson's ratio	Coefficient of linear thermal expansion (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
293	366	0.22	7.160
673	354	0.22	
1073	329	0.22	7.702

そして c は複合材を表しており、 V はそれぞれの体積分率である。 q は Fig.3 に示すようにセラミックス相と金属相の応力-ひずみ線図を結ぶ直線の傾きである。一般に q の値は組成や組織、構成相のひずみ硬化、付加応力など多くの因子に依存するといわれているが、その詳細についてはいまだ明らかにされておらず、定量化はなされていない。これまでの研究によって硬度の異なる2層からなる鋼では $q = -4.5 \text{ GPa}$ において実験結果と計算結果がよく一致するということが分かっている。また Williamson ら¹⁰⁾ によると、Ni/Al₂O₃ 系 FGM において q の値を -1.0 GPa から -15 GPa まで変化させて解析を行ったところ、残留応力の値はほぼ変化しないという結果が得られている。そこで本研究ではこれらの研究で用いられている $q = -4.5 \text{ GPa}$ という値を採用した。Ni-Al₂O₃ 複合材の熱膨張率およびポアソン比は線形複合則によって求めた。

2.2 熱伝導解析

熱電変換システムの出力密度を向上させるためには、熱電変換素子に与える温度差をできるだけ大きくする必要がある。そこで Fig.4 に示すモデルを用いて試料表裏の温度差と Al₂O₃ 層の厚さの関係を求めた。

通過する熱流束を Q 、表裏の温度差を ΔT 、熱抵抗を R とすると、

Fig.3 Schematic illustration of the rule of mixtures approach for obtaining stress-strain constitutive data for composite materials.

$$Q = \frac{\Delta T}{R}$$

という関係がある。また層数を n 、各層の厚さを d_n 、熱伝導率を κ_n とすると熱抵抗は、

$$R = \frac{d_1}{\kappa_1} + \frac{d_2}{\kappa_2} + \dots + \frac{d_n}{\kappa_n}$$

と表される。これらの式を用い 160 kW/m^2 の熱流束を与える条件で解析を行った。これは米国の原子炉衛星 SP-100 用熱電変換システムの性能データより推定した値^{11,12)} である。また Ni の熱伝導率¹³⁾ は $82.9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、Al₂O₃ の熱伝導率¹⁴⁾ は $21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とし、これらの複合材の熱伝導率は、各層が完全に緻密化していると仮定し Landauer モデル¹⁵⁾ によって推測した値を用いた。Landauer モデルは構成層の両粒子が球形粒子で同じサイズ、2相がランダムに混在した連続組織と仮定した熱伝導率モデルである。

2.3 焼結体の作製

試料の焼結はプラズマ放電焼結 (Plasma Activated Sintering; PAS) によって行った。PAS は試料に圧力をかけながらパルス状の大電流を直接通電し、粒子間に発生する放電プラズマのエネルギーを利用して焼結を行う方法である。この方法では比較的低温でも良好な焼結を行えるため、本系のように焼結温度差が大きい材料系での焼結体の作製についても有効であると考えられる¹⁶⁾。

Fig.4 Modeling of one-dimensional thermal conduction analysis for Ni/Al₂O₃/Ni symmetric functionally graded material.

Niは炭素と固溶体をつくるため、黒鉛ダイスに直接充填をすると試料とダイスが接合してしまい、焼結後に試料が取り出せなくなる場合がある。それを避けるため、Ni単相材とFGM試料はFig.5に示すようにあらかじめハンドプレスによって圧粉したものをを用い、その周囲を窒化ボロン(BN)粉末で覆うように充填を行った。これによって焼結は擬HIP状態となり試料には等方圧に近い圧力がかかるため、従来のPASによる一軸加圧焼結と比較して焼結特性が改善すると期待される。 Al_2O_3 単相材は、黒鉛ダイスに充填した。焼結は圧力30MPa、昇温速度30K/min、最高温度1523K、真空中の条件で行い、最高温度に達した後は降温速度15K/minで室温まで冷却した。また Al_2O_3 とNiは濡れ性が悪い¹⁷⁾ため、複合層内からNiが排斥されてしまう可能性があるため、圧力は最高温度に達した後、3.5MPaに減少させた。

作製した試料について、単相材はアルキメデス法により密度を測定し、FGM試料は外観観察および光学顕微鏡による断面組織の観察により試料の健全性を調べた。

3 CP作製のためのFGM設計

3.1 熱応力解析

Niの厚さを0.3mm、 Al_2O_3 の厚さを0.5mmとした時の軸方向の残留熱応力分布をFig.6に示す。最大応力は試料側面の Al_2O_3 層とFGM層の境界部に生じている。脆性材料である Al_2O_3 に大きな引張応力がかかるためこの部分で破壊が生じることが予想される。この Al_2O_3 層における破壊を避けるためには、軸方向最大応力を最小にするようなNi層と Al_2O_3 層の厚さを決定する必要がある。まず Al_2O_3 層の厚さを0.5mmとした時の、軸方向最大応力とNi層の厚さの関係をFig.7に示す。Ni層が薄いほど最大応力は小さくなっている。しかし作製プロセス上、厚さ0.1mm以下の層は作製が困難であるため、Ni層の厚さは0.1mmと決定した。次にNi層の厚さが0.1mmである時の軸方向応力と Al_2O_3 層の厚さの関係をFig.8に示す。 Al_2O_3 層が厚いほど最大応力が小さくなることが分かった。

3.2 熱伝導解析

Fig.5 Schematic illustration of packing for green compact and boron nitride powder in a graphite die. Boron nitride powder is introduced to prevent the connection between nickel and graphite die.

Fig.9に試料表裏の温度差と Al_2O_3 層の厚さの関係を示す。 Al_2O_3 層が厚いほど温度差は大きくなっている。熱電変換システムの発電性能を良くするためにはCP内における熱損失をできるだけ小さくする必要があり、 Al_2O_3 層はできるだけ薄くすることが望ましい。しかし前項の熱応力解析の結果より、 Al_2O_3 層が薄くなると熱応力が大きくなることが分かっており、 Al_2O_3 層を薄くすることによって破壊が生じる可能性が大きくなってしまう。そこで本研究ではCP内における温度落差の上限を米国の原子炉衛星SP-100用CP¹¹⁾と同程度の25Kとし、この条件のなかで最も熱応力が小さくなるようにした。

Fig.6 Residual axial stress distribution of Ni/ Al_2O_3 /Ni FGM obtained by finite element analysis.

Fig.7 Relation between Maximum axial stress and thickness of nickel layer.

Fig.8 Relation between Maximum axial stress and thickness of alumina layer.

したがって Al₂O₃ 層の厚さは試料表裏の温度差が 25K 以下という条件を満たす最大の厚さである 0.5mm と決定した。

4 焼結体の作製

4.1 各粉末の焼結特性

Fig.10 に常圧焼結および PAS によって作製した Al₂O₃ と Ni の焼結特性を示す。常圧焼結においては粒径の細かい Al₂O₃ の方がより低い温度で理論密度に達しており、焼結性が良いことが分かる。また PAS によって粒径の細かい Al₂O₃ を焼結した場合、1523K、保持時間なしの条件でほぼ理論密度に達した。常圧焼結による Al₂O₃ 粉末の緻密化条件が 1623K、2h であることと比較して PAS による焼結では低温、短時間での緻密化が可能であることが確かめられた。また Ni は Al₂O₃ よりも低い温度でほぼ理論密度に達した。

4.2 FGM の外観観察および組織観察

Fig.4 に示すような 13 層対称型 FGM を作製した。ただし熱応力解析、および熱伝導解析の結果より、Ni 層の厚さは 0.1mm、Al₂O₃ 層の厚さは 0.5mm とした。

Fig.9 Relation between temperature difference in FGM and thickness of alumina layer under the heat flux of 160kW/m².

Fig.10 Relative density of alumina and nickel powder compacts as a function of sintering temperature.

試料の外観写真、および断面の外観写真をFig.11に示す。外観観察からは亀裂等は発見されなかった。Fig.12 に試料の断面組織を示す。白い部分がNi、灰色の部分がAl₂O₃である。黒い部分は、研磨中に Al₂O₃層が脱落してしまった部分である。各層の組織は緻密化しており、界面にも亀裂等は見られなかった。

5 結 論

Ni/Al₂O₃/Ni系対称型FGMを設計し、それに基づいた作製を行った。

設計については有限要素法による熱応力解析と熱伝導解析を行いNi層とAl₂O₃層の厚さをそれぞれ決定した。熱応力解析ではNi層が薄くAl₂O₃層が厚い試料において応力緩和の度合いが大きいことが分かった。しかし熱伝導率としてLandauerの式による推定値を用いた熱伝導解析の結果より、良好な熱伝導性を保つために、Al₂O₃の厚さは制限される。

次にAl₂O₃粉末とNi粉末をそれぞれPASで焼結し、それぞれの粉末の焼結特性を明らかにした。PASで焼結することによって従来よりも短時間、低温での緻密化が可能となった。Al₂O₃の緻密化条件より、FGMの焼結温度を1523Kと決定した。

以上の結果をもとにしてNi/Al₂O₃/Ni対称型コンプライアントパッドを試作した。Ni層の厚さが0.2mm以上のものは熱応力によって破壊してしまった。しかしNi層の厚さが0.1mmのものは外観観察、および組織観察から亀裂等は確認されず、健全なNi/Al₂O₃/Ni系対称型コンプライアントパッドを作製することができた。

文 献

- 1) 神戸満: "高性能の熱電変換を実現させる材料技術", 日本機械学会誌, 99(1996)266-269.

Fig.11 Macro views (a) and cross-section (b) of FGM sample.

Fig.12 Microstructural changes in FGM sample. (a) Boundary area between Ni and Ni-50vol.% Al_2O_3 . (b) Boundary area between Ni-50vol.% Al_2O_3 and Ni-70vol.% Al_2O_3 . (c) Boundary area between Ni-70vol.% Al_2O_3 and Ni-80vol.% Al_2O_3 . (d) Boundary area between Ni-80vol.% Al_2O_3 and Ni-90vol.% Al_2O_3 . (e) Boundary area between Ni-90vol.% Al_2O_3 and Ni-95vol.% Al_2O_3 . (f) Boundary area between Ni-95vol.% Al_2O_3 and Al_2O_3 .

- 2) M.Kambe: "High Energy Density Thermoelectric Energy Conversion Systems by using FGM Compliant Pads for Space and Terrestrial Applications", Proceedings of 48th International

Astronautical Congress, IAF-97-R.1.02, (1997).

- 3) 神戸満: "高効率熱電変換素子用傾斜機能材料(FGM)コンプライアント・パッドの提案および成立性評価", 電力中央研究所報告, 研究報告 T94006, (1995).
- 4) 大塚愛子, 川崎亮, 渡辺龍三, 巖泰永: "放電プラズマ焼結法による $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 対称型傾斜機能材料の作製", 粉体および粉末冶金, 45(1998)220-224.
- 5) W.Betteridge: Nickel and its alloy, West Sussex, England: Ellis Horwood Limited, (1984)66-68.
- 6) 素木洋一: ファインセラミックス, 技報堂出版, (1976)345.
- 7) ファインセラミックス利用技術集成—精密加工, 設計, 評価技術—, サイエンスフォーラム, (1982)40.
- 8) Y.S.Touloukian: Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials volume 1, New York, U.S.A: Macmillan, (1967)704-705.
- 9) Y.S.Touloukian: Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials Volume 4, Macmillan, (1967)18.
- 10) R.L.Williamson, B.H.Rabin and J.T.Drake: "Finite element analysis of thermal residual stress at graded ceramic-metal Interfaces. Part I. Model description and geometrical effects", Journal Applied Physics, 74(1993)1310-1320.
- 11) J.A.Bond et al.: "Evolution of the SP-100 Conductively Coupled Thermoelectric Cell", Proceedings of the 10th Symposium on Space Nuclear Power and Propulsion, Albuquerque, New Mexico, January, (1993).
- 12) 神戸満: "高温域用 FGM 熱電変換システムの検討 (その2) — FGM 熱電変換素子のドーピング濃度の最適化および FGM コンプライアントパッドの試作 —", 電力中央研究所報告, 研究報告 T96041, (1997).
- 13) E.M.Wise and R.H.Schaefer: "The Properties of Pure Nickel-I", Metals and Alloys, 16(1942)424-428.
- 14) 理科年表, 丸善, (1998)476.
- 15) R.Landauer: "The Electric Resistance of Binary Metallic Mixtures", Journal of Applied Physics, 23(1952)779-784.
- 16) 佐藤雅彦: "プラズマ放電焼結法の概要・特色", ニューセラミックス, 7-7(1994)75-79.
- 17) 荻野和己, 泰松齊: "溶融 Ni の表面張力および Al_2O_3 との濡れ性に及ぼす酸素の影響", 日本金属学会誌, 43(1979) 871-875.