残留応力解析に基づく $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 傾斜機能材料の創製†

荒井 正行* 岩田 宇一**
長谷川 賢二*** 岸本 喜久雄****

Development of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ Functionally Graded Material Based on Residual Stress Analysis

by

Masayuki ARAI*, Uichi IWATA**

Kenji HASEGAWA*** and Kikuo KISHIMOTO****

In this study, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ functionally graded materials were tried to fabricate based on the results obtained by numerical material design. Obtained results are summarized as follows.

(1) Residual stress fields in the functionally graded materials were analyzed by finite element analysis, based on actual fabricating process. From some analysis results, it was found that residual stress is reduced by fabricating the functionally graded material with thinner ceramic layer than metal layer.

(2) FGM fracture map, which includes crack initiation criterion obtained from bending strength of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ composite materials, was proposed. It was shown that optimum functionally compositional profile can be found easily by using this map.

(3) It was shown that good functionally graded materials can be fabricated by the FGM fracture map.

Key words: Functionally graded material, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ composite material, Residual stress, Finite element analysis, FGM fracture map, Optimum functional composition profile and microstructure

1 緒 言

最近、発電効率向上の一助となるよう、発電所から排出される低熱源からも電気を抽出できるような環境低負荷型エネルギーシステムの開発が活発に行われている。そのひとつは熱電変換発電であり、これは SiGe などの化合物の電気的性質を発電素子として利用しており、素子両端に生じる温度差から直接電気をとりだすというものである。¹⁾ この発電システムを開発していくうえでのキーテクノロジーとして、素子本体の性能向上とともに、素子と伝熱板および絶縁板との接合部で生じる破壊を防止することが挙げられている。²⁾ 後者の破壊原因は、温度サイクルにより接合端部で熱応力が集中し、それによってき裂が発生することによる。このため著者らは、接合部に傾斜機能材料の概念を適用することを提案し、これまでに解析的検討を進めてきた。^{3), 4)}

ところで、従来より傾斜機能材料を創製するための様々な技術が提案されている。⁵⁾ たとえば、気相からの析出反応を利用した方法、電解析出を利用した方法、プラズマスプレー法、粉末焼結法などである。一方、傾斜機能材料創製のための数値材料設計が、熱応力解析を主体として進められてきており、そして傾斜組成部に生じる熱応力を最小にするための最適化手法も提案されるに至っている。^{6), 7)} この様にそれぞれの研究が積極的に進めら

れているものの、数値材料設計の結果が直接的に傾斜機能材料の開発に反映された例はほとんどみあたらない。社会的には、数値材料設計から得られた結果に基づいて材料を作製することができれば、開発時間とコストを大きく低減することができるため、合理的に材料開発を行えることが期待される。

本研究では、熱電変換発電システムにおいて破壊が生じやすいと考えられている伝熱板 (Cu) と絶縁板 (Al_2O_3) を対象にして、数値材料設計から得られた結果に基づいて $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 傾斜機能材料を創製することを試みる。研究の具体的な手順としては、はじめに焼結時に生じる残留応力場を有限要素解析により調べる。つぎに、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 複合材料の静的破壊強度と有限要素解析結果とをつきあわせて適切な傾斜組成分布を仮定する。最後に、実際にホットプレスで仮定した組成分布をもつ傾斜機能材料を作製する。

2 有限要素法による残留応力解析

2・1 解析方法

傾斜機能材料をホットプレスにより作製する場合に、一般には焼結温度から冷却する過程で焼結体に残留応力が生じる。残留応力は焼結体にき裂などの有為な損傷をもたらすために、この応力をなるべく低減することが望ましい。³⁾ そこで、本節では実際の焼結過程を模擬した熱

† 原稿受理 平成 11 年 5 月 10 日 Received May 10, 1999

* 正 会 員 (財) 電力中央研究所金属材料部 〒201-8511 狛江市岩戸北, Material Science Dept, CRIEPI, Iwado Kita, Komae 201-8511

** (財) 電力中央研究所金属材料部 〒201-8511 狛江市岩戸北, Material Science Dept, CRIEPI, Iwado Kita, Komae 201-8511

*** 東京工業大学大学院 〒152-8552 東京都目黒区大岡山, Graduate Student, Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152-8552

**** 正 会 員 東京工業大学工学部 〒152-8552 東京都目黒区大岡山, Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152-8552

応力解析(残留応力解析)を行い, 焼結体中に生じる残留応力場を調べることとする。

解析にあたって, Fig. 1 に示す軸対称円柱モデルを想定した。この図は, 円柱モデルの中心を通る平面を想定し, 中心軸から右半分の領域を示している。このモデルに対して, 上端面中心に原点をおき, この原点から下向きの軸方向を z , 半径方向を r と座標系をおいた。本研究で使用する実際のモールドの大きさを考慮して円柱モデルの半径 R を 25mm とし, Cu0% 層の厚さを $H1$, 傾斜層厚さを h , Cu100% 層の厚さを $H2$ とおき, それらの値を種々変化させることで材料中に生じる残留応力場の変化を調べた。なお, 傾斜層中において, たとえば Cu20% は Cu と Al_2O_3 との質量比率がそれぞれ 20mass% と 80mass% とを意味するものとする。

この円柱モデルに対して, つぎに示す方法によって有限要素解析を行った。円柱モデルを 4 節点軸対称要素により分割後, 中心軸に沿って半径方向の変位, および下端部の変位を拘束した。さて, 実際の焼結過程は, 粒子間拡散, 粒成長・ポア消失など温度低下とともに順次複雑な過程を経るため, より詳細な解析を行うにはこれを考慮する必要があると考えられる。しかし, この過程も現状ではモデル化をする上で不明な点が多いため, 本研究では, 解析のための物性値として以下に示す室温下での実験式を用いることとした。⁸⁾

線膨張係数 α [1/K] は,

$$\alpha = 7.233 \times 10^{-10} V^2 + 0.683 \times 10^{-8} V + 5.230 \times 10^{-6} \quad (1)$$

ヤング率 E [GPa] は,

$$E = 2.124 \times 10^{-5} V^2 - 8.788 \times 10^{-1} V + 119.1 \quad (2)$$

である。

そして, ポアソン比は,

$$\nu = 0.21 + 0.90 \times 10^{-3} V \quad (3)$$

とした。ここで, V は Cu 含有率 mass% を表わす。

Fig. 1. Analysis model of functionally graded material and finite element mesh.

円柱モデルの上端面から $H1$ までの全ての要素に, 式 (1) から (3) に $V = 0$ を代入することで得た諸物性値を与えた。つぎに $H1$ から $H1+h$ を N 等分し, i ($i=1 \sim N$) 番目の層に, $V = 100i/(N+1)$ を代入することで得た物性値を対応する層の全ての要素に与えた。最後に, $H1+h$ から $H1+H2+h$ までの要素に $V=100$ を代入することで得た物性値を与えた (これは線形傾斜組成に相当する。)。従来の研究⁵⁾によれば, 非線形傾斜組成が熱応力緩和のために有効であることが示されているが, 本研究ではパラメータ低減と傾向把握のために線形傾斜組成を対象とした。有限要素解析には, 汎用有限要素解析コード MARC を用いた。残留応力解析を行うための温度条件として, 実際の焼結過程を配慮して, 1403K (焼結温度) から 303K (室温) まで冷却することで生じる熱応力 (残留応力) を求めた。

2・2 解析結果

はじめに, 傾斜組成化による残留応力の緩和効果を調べるために, Cu 層と Al_2O_3 層とを直接接合した場合 (Non-FGM) と, Cu と Al_2O_3 層との間に傾斜組成層が $N=1$ 層, 4 層, 9 層の場合のとき (FGM) についてそれぞれ残留応力解析を行った。モデルの大きさは, Non-FGM に対しては $H1=25\text{mm}$, $H2=25\text{mm}$, $h=0\text{mm}$, FGM に対しては $H1=20\text{mm}$, $H2=20\text{mm}$, $h=10\text{mm}$ とし, モデル全体の長さを等しくとった。

Fig. 2 (a) に Non-FGM の場合, (b) に 9 層の FGM の場合に得られた残留応力の等高線分布を示す。図中の残留応力は, 最大主応力を示している。以降の全ての解析結果にわたって, 最大主応力のみを示す。これは文献⁸⁾により Cu100% を除く全ての Al_2O_3 /Cu 複合材料において脆性破壊を生じたことが確認され, 従来より脆性材料の破壊クライテリオンとして最大主応力が用いられていることから,⁹⁾ 本研究においても主として最大主応力の変化について注目することとした。

図より, Non-FGM では接合界面, なかでも円柱表面において大きな残留引張応力が生じている。この結果に対して, FGM では, 円柱表面に生じていた大きな残留引張応力が著しく低減している。このことから, 接合部を傾斜組成化することで, Cu と Al_2O_3 との接合部に集中した応力を低下することができる。

(a) Non-FGM (b) FGM with 9 layers

Fig. 2. Maximum principal stress distribution obtained by finite element analysis.

Fig. 3. Relationship between maximum principal stress and number of layers in FGM.

Fig. 3 に傾斜組成部の分割数 N と、そのときの円柱表面で最も高い残留応力値との関係を示す。ここで、円柱表面の応力値に注目しているのは、後述する FGM 作製によりき裂が表面から発生していたことによる。この図から、傾斜層によって表面に生じる最大残留応力は Non-FGM に比べて 20% ほどに大きく低減することがわかる。しかし、ある分割数以上になるとその効果は小さくなり、ほぼ一定の応力値に漸近していく。本解析によれば、分割数 $N = 4$ 以上からほぼ応力値が一定となっているので、以降の残留応力解析では $N = 9$ とおいた。

つぎに $H1$, $H2$, h を変化させたときの FGM の残留応力分布について示す。

Fig. 4 に、傾斜層厚さ $h = 9\text{mm}$, 27mm , 54mm としたときの円柱表面の z 方向に沿う残留応力分布の変化について示す。図 (a) についてははじめに注目すると、 $H2$ に比べて $H1$ が小さくなると残留応力の最大値が生じる位置は円柱上端部へと変化するとともに、その応力値も次第に低下する。つまり、 $\text{Cu}100\%$ 層に比べて $\text{Cu}0\%$ 層の厚さを薄くすることで残留応力値が低下し、応力値が最大となる位置はセラミックスリッチ層にあることがわかる。この結果に対して、 $h = 27$ に相当する図 (b) により、図 (a) における同一 $H1$, $H2$ 厚さの場合に比べて残留応力の最大値が低下している。一方、応力値が最大となる位置は、 $H1$, $H2$ の厚さによらずセラミックスリッチ層近傍となる。つぎに $h = 54$ の図 (c) においては、先の図 (b) の応力値に比べて応力の最大値が低くなっている。また、応力値が最大となる位置は金属リッチ層になる。これらのことから、傾斜層厚さが厚くなることで残留応力の最大値は低下していく。また、傾斜層厚さが厚くなるにつれて残留応力が最大となる位置は、セラミックスリッチ層から金属層へと変化していく。

2・3 傾斜組成分布と残留応力の関係

前節に示した解析結果を、残留応力の最大値（最大残留応力）と、残留応力が最大となった傾斜層内の位置を Cu 含有率に変換したものとの関係に整理したものを Fig. 5 に示す。図中には $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 複合材料の曲げ強さの Cu

(a) Case of $h=9$

(b) Case of $h=27$

(c) Case of $h=54$

Fig. 4. Variation of principal stress at surface with position.

含有率に伴う変化を太線にて示している。⁸⁾ なお、局所的には曲げ強さは、引張り強さと等価とみなせるので、以下引張り強さと呼ぶこととする。

この図から、傾斜層厚さ h が厚くなるにつれて最大残留応力が概ね低下する傾向が認められるが、ある厚さ

上になるとやや増加している。さらにセラミックス層が薄くなるほど最大残留応力は低下する傾向にある。このことから、セラミックス層は薄く、かつある適当な傾斜層厚さをもたせることが残留応力低減にとって必要であることがいえる。

き裂が焼結体に発生しないためのクライテリオンとして、複合材の室温下での引張り強さが適用できることを仮定する。ここで、室温を仮定した実験的裏付けには、ホットプレスの粉体押し棒にAEセンサーをとりつけ、冷却過程に発生したAE波を計測した結果によっている。この測定結果によれば、冷却過程で室温近傍に到達すると多数のAE波がセンサーから観測された。この多数のAE波は焼結体中にき裂が発生したことによることが確認され、このことから本研究では室温下でのものを仮定した。

これにより、Fig. 5中に示すように、太線以下の領域に最大残留応力が収まるようにH1, H2, h を決めることでき裂発生を防止することができると考えられる。本結果からは、H1=2mm, H2=10mm, h =27mmの形状が最大残留応力が複合材料の引張り強さ以下に抑えることができ、したがってき裂がない健全なFGMが創製できるものと考えられる。

本研究では、Fig. 5に示されるような傾斜組成層内での最大残留応力と複合材の引張り強さとを比較したものをFGM破壊マップと呼ぶこととする。数値材料設計においては、有限要素解析によって得た残留応力値とその発生位置とをFGM破壊マップ上にプロットし、プロット点が破壊クライテリオン以下であるかを図式的に確認してゆく。現実的には、この破壊マップと合わせて機能性マップ（例えば、我々の研究においてはFGM破壊マップ面に垂直な線としてたてられる温度－電気変換効率 $h^{(3)}$ がそれに相当する。）が必要となり、両者を満足するようなプロット点となるようFGM形状を決めてゆくことが必要となる。しかし、本研究ではこの点については言及しない。

Fig. 5. Relationship between maximum stress and Cu content in FGMs.

3 Al₂O₃/Cu 傾斜機能材料の作製

3・1 傾斜機能材料の作製方法

3・1・1 供試粉末 本研究では、Table Iに示す化学成分を有するAl₂O₃粉末（大明化学工業製タイミクロンTM-DAR）ならびにTable IIに示すCu粉末（日本アトマイズ加工製SF-Cu）を用いた。Al₂O₃粉末の平均粒径は0.22mmであり、標準的な粉末粒径に比べて極めて小さく、粉末の純度も99.999%と高い。これによって、Al₂O₃の焼結温度を低下させることが可能となる。一方、Cu粉末の平均粒径は10mmである。

3・1・2 材料作製装置 用いた材料作製装置は、高周波加熱方式ホットプレス装置（神戸製鋼所製）である。本装置は、高周波加熱によって粉末が挿入された黒鉛製炉体（モールド）を最高2373Kまで加熱できる。炉内雰囲気真空、N₂, Arの3種類にすることができる。油圧アクチュエータによって試料に最高20tまで負荷することができる、という特徴をもつ装置である。

3・1・3 材料作製手順 傾斜機能材料の作製手順をFig. 6に示す。Cu粉末とAl₂O₃粉末とを100i/(N+1) mass%と100(N+1-i)/(N+1) mass%の質量比率となるよう粉末を用意する。これらの粉末を、それぞれエタノールを混合媒体としてボールミルにより約24h混合する。その後、混合媒体を自作のエバポレータによって吸引し、混合粉末を乾燥する。乾燥後、乳鉢に混合粉末を入れて、粉碎、混合する。

つぎに、混合粉末をホットプレスのモールド内に順次充填してゆき、炉内を真空雰囲気にした後にN₂雰囲気に置換して焼結を行う。本研究では焼結条件として焼結温度を1403K、圧力を3MPaとした。なお、焼結後の冷

Table I. Chemical composition of Al₂O₃ powder used in this study.

Chemical composition of Al ₂ O ₃ powder	
Al ₂ O ₃	99.99 [mass %]
Si	6 [ppm]
Fe	7 [ppm]
Na	4 [ppm]
K	1 [ppm]
Ca	1 [ppm]
Mg	1 [ppm]

Table II. Chemical composition of Cu powder used in this study.

Cu powder of chemical composition	
Cu	Bal.
O	0.071 [mass %]

却にあたっては、熱衝撃による動的破壊を防止するために、温度プログラムコントローラで $3\text{K}/\text{min}$ の速度で焼結体をゆっくりと冷却した。

最後に焼結工程を経た後、焼結体をモールドからとりだし、所定の形状に機械加工し、供試体を得る。なお、本研究で得られる焼結体の形状は、直径が 50mm の円盤形状である。

Table III に作製した FGM の 3 種類の形状を示す。

3・2 傾斜機能材料の組織観察方法と元素分析方法

FGM の組織を観察するために、モールドからとりした焼結体のほぼ中央を軸方向に切断し、切断面を研磨することで観察用試料を作製した。そして、組織観察を光学顕微鏡により行った。

また、元素の分布状態ならびに析出物の存在を調べるために、日本電子製、電界放出走査型電子顕微鏡 (JSM-6340F) を用いて Al, O, Cu の面分析および線分析を行った。

Fig. 6. Procedure of functionally gradient material fabrication.

Table III. Geometries of functionally gradient materials.

	N	H1	H2	h
FGM-1	5	3	3	8
FGM-2	9	5	8	25
FGM-3	9	2	10	27

3・3 作製結果

Fig. 7 に作製した 3 種類の FGM の切断面観察結果を示す。図 (a) は $N = 5$, $H1 = 3\text{mm}$, $H2 = 3\text{mm}$, $h = 8\text{mm}$ の場合に相当するが、焼結体の表面中央部から半径方向に沿ってき裂が発生していることがわかる。

図 (b) は $N = 9$, $H1 = 5\text{mm}$, $H2 = 8\text{mm}$, $h = 25\text{mm}$ の場合に相当し、先に比べて傾斜層厚さが厚い。この結果から、焼結体のセラミックスリッチ層側において半径方向に沿って完全分離が生じていることがわかる。

図 (c) は $N = 9$, $H1 = 2\text{mm}$, $H2 = 10\text{mm}$, $h = 20\text{mm}$ であり、図 (b) と傾斜層厚さはほぼ同じであるが、金属層に比べてセラミックス層の方が薄い。この結果から、有為なき裂発生は認められない。

Fig. 8 に代表例として FGM-3 の $\text{Cu}30\%/40\%$ 界面ならびに $90\%/100\%$ 界面近傍における組織観察結果を示す。 $30\%/40\%$ 界面には急激に組織が変化するような明瞭な境界は認められない。また、Cu 粒子が Al_2O_3 母材中に均一に分散している様子が観察される。一方、 $90\%/100\%$ 界面においては、ほぼ 90% 領域から Al_2O_3 粒子が分散しはじめていることが確認できる。以上のことから、FGM-3 においては満足しうる傾斜組織を形成しているものといえる。

つぎに、FGM 破壊マップの妥当性を、作製した 3 種類の FGM 材に基づいて検討する。Fig. 9 に FGM 破壊マップと作製した FGM 材との関係を示す。図中縦線の入った印は、作製した FGM 材において認められたき裂発生位置を Cu 含有率に変換したもの、白抜き印は、応

(a) FGM-1

(b) FGM-2

(c) FGM-3

Fig. 7. Cross section of functionally gradient material.

Fig. 8. Microstructure around $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ interface.

Fig. 9. Comparison between FGM fracture map and experimental results.

力解析により残留応力が最大となる位置を Cu 含有率に変換したものを示している。図より、FGM-1 においては Cu50% で解析による残留応力が最大となったのに対して、実際には Cu35% (30%/40% 界面近傍に相当.) においてき裂が発生していた。また、FGM-2 においては、破壊クライテリオン上に両点がほぼプロットされるが、厳密には解析による最大位置は Cu30% であったのに対し、実際には Cu15% の領域で破壊を生じていた。これら両材において、解析により推定されたき裂発生位置と実際に認められたき裂発生位置とがやや異なっているが、これは傾斜層におけるき裂発生強度のばらつきが主に起因していると思われる。さらに傾斜層中の界面がややうねりなど形状のゆがみを持っていること、解析に際して物性値に温度依存性を考慮していなかったことも解析結果と実際の結果との間に相違を生んだものとおもわれる。

最後に、FGM-3 については、解析により得られた最大残留応力が破壊クライテリオンを下回っており、実際にもき裂は発生していなかった。

Fig. 10. EPMA analysis result for 80 [%] layer in functionally graded material.

3・4 元素分析結果

代表例として、Fig. 10 に FGM-3 の Cu80% 層での元素分析結果を示す。図 (a) は Al, (b) は Cu, (c) は O をそれぞれ示している。図において、色がうすい領域が検出元素の濃度が高いことを意味している。図より、Al 原子と Cu 原子は対の位置になっており、両者が結合することなくきれいに分散していることがわかる。また、O 原子は Al 原子が検出された領域とほぼ等しい領域で検出

Fig. 11. Relationship between mass fraction of Cu, Al and O and Cu content in FGM.

されている。

つぎに、Cu 含有量が 20 ～ 100% における、それぞれの原子の割合を示したものを Fig. 11 に示す。Cu 原子の割合が増加するにつれて単調に Cu 質量分率が増加し、Al および O は単調に減少していくことがわかる。

以上の分析結果から、FGM-3 においては元素が次第に変化していくことが認められた。また、析出物がなく、Cu と O あるいは Al とともに結合が認められないことから、健全な傾斜機能材料が作製できていることが確認された。

4 結 言

本研究では、残留応力解析に基づいて $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 傾斜機能材料を創製することを試みた。得られた結果をまとめるとつぎのようになる。

(1) 有限要素解析により、傾斜機能材料作製を模擬した残留応力解析（熱応力解析）を行った。これにより、残留応力は、組成分布の影響を大きく受け、金属層に比べてセラミックス層を薄くすることで残留応力が低減できることが明らかとなった。

(2) 複合材料の曲げ強さをき裂発生のクライテリオンとした FGM 破壊マップを作成し、有限要素解析結果とつきあわせることにより、最適な傾斜組成形状が存在することを示した。

(3) FGM 破壊マップから想定された傾斜組成形状に

基づいて、ホットプレスにより傾斜機能材料を作製した。これによりき裂のない健全な傾斜機能材料が作製できることが明らかとなった。

(4) 同傾斜機能材料の元素分析を行い、元素が次第に変化していくこと、析出物がなく、Cu と O あるいは Al との結合が認められないことが確認された。

参 考 文 献

- 1) 越後亮三, 機械の研究, **46**-8, 815 (1994).
- 2) M. Kambe, M. Arai, K. Yoshida and M. Uotani, Proc. of the Third Int. Symp. on Structural and Functionally Gradient Materials (1994).
- 3) 荒井正行, 神戸 満, 緒方隆志, 高橋由紀夫, 日本機械学会論文集, **A-62**, 488 (1996).
- 4) 荒井正行, 緒方隆志, 佐久間俊雄, 日本機械学会論文集, **A-62**, 2137 (1996).
- 5) 社 未踏科学技術協会, “傾斜機能材料”, 工業調査会.
- 6) 川崎 亮, 渡辺龍三, 日本金属学会誌, **51**-6, 525 (1987).
- 7) 谷川義信, 松本宗久, 赤井富一, 日本機械学会論文集, **A-62**, 115 (1996).
- 8) 荒井正行, 岩田宇一, 材料, **49**, 334 (2000).
- 9) 堀内 良, 金子純一, 大塚正久, “材料工学” (1992) 内田老鶴圃.