

令和 6 年 5 月 7 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01679

研究課題名（和文） 鋳造・接合・焼結を同時に行う新プロセスの環境調和ローコスト熱電モジュールへの応用

研究課題名（英文） Application of the new process combining casting, joining and sintering for low-cost environment-conscious thermoelectric modules

研究代表者

後藤 育壮（GOTO, Ikuzo）

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：10632812

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：研究代表者はこれまで、純アルミニウムとチタン酸バリウムの界面へのアルミナ層の生成に伴い接合が得られることを発見した。また、これを応用し、高温下で酸化を促進することにより短時間で鋳造接合を行うとともに、その過程でチタン酸バリウムの焼結も同時に行う新プロセスを提案してきた。本研究では、このプロセスを高温域で使用可能な酸化物熱電材料や純銅に展開し、集熱部の鋳造と同時に熱電材料の焼結・接合を行うことによる環境調和熱電変換モジュールの低コストな製造技術の確立に取り組んできた。本研究を通じて、酸化物熱電材料の焼結挙動や純アルミニウム・純銅との接合挙動が明らかとなり、新プロセスの実現性を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目的は、研究代表者らが確立した鋳造・接合・焼結を同時に行う新プロセスを応用展開することで、未利用熱活用のための環境調和型熱電変換モジュールの低コストな新規製造法を実現することである。酸化物熱電材料は高温下でも比較的安定なものが多いことから、高融点かつ熱伝導性に優れる純銅製の集熱部との接合により、幅広い温度域における未利用熱活用が可能なモジュールの実現が期待できる。また、本研究を通じた熱電変換モジュールのトータルコストの大幅な低減により、実用化・普及の促進に伴う未利用エネルギーの高効率な活用の最も迅速な実現が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In our past study, joining between pure aluminum and barium titanate could be obtained by the formation of the interfacial alumina layer. This result indicated the possibility of a new process that simultaneously performs the casting joining in shorter times by promoting oxidation at higher temperatures and the sintering of barium titanate. In this study, the low-cost manufacturing technique of environment-conscious thermoelectric conversion modules combining the casting of the heat collecting sections, sintering of oxide thermoelectric materials, and joining between them was investigated by applying the new process to the thermoelectric materials and/or pure copper for high-temperature ranges. This study clarified the sintering behavior of the oxide thermoelectric materials and the joining behavior between them and pure aluminum or pure copper and suggests the feasibility of the new process.

研究分野：鋳造工学

キーワード：鋳造 接合 焼結 純金属 酸化物

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

未利用熱活用やエネルギーハーベスティングのための環境調和型熱電材料に関する研究が進みつつあり、熱電変換モジュールの低コストな製造プロセスの確立や、金属製の集熱フィンや基板との直接接合による変換効率の向上が望まれている。また、この接合を集熱フィン・基板の鑄造成形と同時に進めることができれば、製造コストの低減が見込まれる。一方、研究代表者らはこれまで、熔融純アルミニウムとチタン酸バリウム(BaTiO_3 , 焼結材)の界面への γ -アルミナ(Al_2O_3)層の形成に伴い接合(酸化接合)が得られることを発見した¹⁾。さらに、これを応用し、高温下で酸化を促進することにより短時間で接合を得るとともに、その過程でチタン酸バリウムの焼結も同時に行う革新的な鑄造プロセスを提案し、その実現性を示した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、研究代表者らが確立した鑄造・接合・焼結を同時に行う新プロセスを応用展開することで、未利用熱活用のための環境調和型熱電変換モジュールの低コストな新規製造法を実現することである。酸化物熱電材料は高温下でも比較的安定なものが多く、接合界面での相互拡散に伴う性能低下等も生じづらいと考えられることから、高融点かつ熱伝導性に優れた純銅製の集熱部との接合により、幅広い温度域における未利用熱活用が可能なモジュールの実現が期待できる。そこで本研究では、純アルミニウム・純銅と各種酸化物熱電材料(焼結材)との最適接合条件及びそれらの接合メカニズム、本プロセスの想定下での酸化物熱電材料の最適加圧成形・常圧焼結条件及びその焼結と純アルミニウムとの酸化接合の同時実施の実現性について検討した。

3. 研究の方法

純アルミニウム及び純銅と各種酸化物の接触保持条件を表1に示す。接触保持は酸化物($\phi 10 \times 5\text{mm}$)2個で金属板($\phi 10 \times 0.5\text{mm}$)を挟み、錘で加圧(12.5kPa)した状態で、空気雰囲気下で行った。この際には、昇温速度は5 /minとし、等温保持後は炉冷した。また、接触保持前後の重量変化を測定するとともに、接触保持後の断面の研磨面のマイクロスコープ・電子線マイクロアナライザー(EPMA)による観察・分析を行った。一部の組合せに関しては、アルゴン置換雰囲気下での接触保持、既報¹⁾における砂型作製時にバインダーとして使用した水ガラスを酸化物の接触面に薄く塗布した上での接触保持、及びせん断試験による接触界面の接合強度の評価も行った。

表1 接触保持条件

金属	酸化物	等温保持温度()	等温保持時間(h)
純 Al	BaTiO_3	780	24
		1150	1
	SrTiO_3	780	24
	ZnO	700, 780	0
	In_2O_3	700, 780	0
純 Cu	SiO_2	700, 780, 900, 1150	0
	Al_2O_3	1060	0
	BaTiO_3	1060	0

また、粒径0.9 μm 及び0.1 μm の2種類のチタン酸ストロンチウム粉末をアルミナ乳鉢・乳棒を用いて30min混合した。次に、卓上ニュートンプレス及び金型(内径 $\phi 10\text{mm}$)を用い、金型内を真空ポンプで減圧しながら、混合粉末(1.17g)の一軸加圧成形(成形圧力100MPa, 加圧時間5min)を行い、圧粉体を作製した。その後、マッフル炉を用いて圧粉体を空気雰囲気下で焼結した。この際には、昇温速度は5 /minとし、1150 で5h保持した後に炉冷した。圧粉体及び焼結体は寸法及び重量より高密度を算出し、チタン酸ストロンチウムの理論密度(5.13g/cm³)より相対密度を算出した。さらに、粒径0.9 μm のチタン酸ストロンチウムの圧粉体(成形圧力150MPa)2個の接触面に水ガラスを薄く塗布した上で、純アルミニウム板($\phi 10 \times 0.5\text{mm}$)を挟み、錘で加圧(2.7kPa)した状態で、空気雰囲気下で接触保持を行った。この際には、昇温速度は5 /minとし、1150 で10h保持した後に炉冷した。

4. 研究成果

表1に示した全ての組合せにおいて、空気雰囲気下で接合が得られ、接触界面にはアルミニウムと酸素を含む中間層が観察された。純アルミニウムと酸化亜鉛(ZnO)、酸化インジウム(In_2O_3)及び二酸化ケイ素(SiO_2)は、チタン酸バリウムやチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)に比べ、短い保持時間で接合が可能であった。特に、純アルミニウムと二酸化ケイ素の接合につ

いては、中間層が非常に厚く、アルミニウム部ではSi相の晶出も見られた。したがって、酸化亜鉛、酸化インジウム()及び二酸化ケイ素は、熔融純アルミニウムとの接触保持時に還元が生じやすく、それに伴う酸素の供給によりアルミナ層が生成したと考えられる。一方、純アルミニウムとチタン酸バリウムに関しては、アルゴン置換雰囲気下でも接合が得られ、中間層の形成状況や保持前後の重量増加は空気雰囲気下の場合と同様であった。これらのことから、チタン酸バリウム及びチタン酸ストロンチウムからの酸素供給によりアルミナが生成していたと推察され、中間層の厚さの違いは酸化物の還元の生じやすさを反映していると考えられる。また、純銅とアルミナ及びチタン酸バリウムに関しては、純銅の融点以下での接合が可能であり、接触界面には銅と酸素を含む厚い中間層が観察され、保持前後の重量増加も大きかった。これらの接合は、高温下で純銅の表面に生成するCu-Cu₂O共晶融体を介して得られたと考えられ、この手法は純銅とアルミナなどとの接合には工業的にも利用されているが、各種酸化物熱電材料との接合への応用も期待できる。一方、アルゴン置換雰囲気下での純銅とアルミナの接触保持後には、中間層の形成は認められず、重量増加も小さかったことから、酸素は空気中から供給されていたと考えられる。以上のことから、純銅は純アルミニウムに比べ、接合条件の酸化物種依存性が低く、同条件下での複数種類の酸化物との同時接合に適していると考えられる。

酸化接合のメカニズムに関しては、既報¹⁾において作製した純アルミニウムとチタン酸バリウムの接合体における-アルミナ層とチタン酸バリウムの界面の高分解能STEM像の詳細な解析を通じて、界面ごく近傍のチタン酸バリウムにおいて、-アルミナ層との結晶整合性を得るため導入されたミスフィット転位であると考えられる刃状転位の存在を確認することができた。一方、前述の純アルミニウムとチタン酸バリウムの接合では、雰囲気に関わらず、既報¹⁾に比べ、形成されたアルミナ層は薄く、接合強度も低かった。既報¹⁾では純アルミニウムとチタン酸バリウムの酸化接合を砂型内で行っており、砂型に含まれる二酸化ケイ素など酸化物の還元により熔融純アルミニウムの酸化が促進され、それにより厚いアルミナ層及び高い接合強度が得られていたことが推察される。実際、チタン酸バリウムの接触面に水ガラスを薄く塗布した上での熔融純アルミニウムとの接触保持により、接合強度の向上が見られた。これらのことから、酸化物熱電材料の焼結と純アルミニウムとの酸化接合を短時間で同時に行うには、酸化の促進が有効であることが示唆される。

また、成形圧力100MPaで作製したチタン酸ストロンチウムの圧粉体及びその焼結体の相対密度を図1に示す。圧粉体では、図1に示すように、粒径0.9µmの粉末に対する粒径0.1µmの粉末の混合割合が60%以上の場合は、混合割合が多いほど密度は減少したが、20~40%の場合は、混合割合が多いほど密度は増加した。これは、混合割合が20~40%の範囲において、粒径0.9µmの粉末の空隙が粒径0.1µmの粉末により満たされることによるものであると考えられる。また、焼結体では、粒径0.1µmの粉末の混合割合が100%の場合は、割れの発生により密度の算出が困難であったが、20~80%の場合は、混合割合が多いほど密度は増加した。一方、粒径0.1µmの粉末の混合割合が多いほど、圧粉体や焼結体へのクラックの発生が多く見られた。これは、粉末粉碎時に粒径0.1µmの粉末が均一に分散せず、成形や焼結に悪影響を及ぼしているためであると推察される。これらの点を踏まえた上で、チタン酸ストロンチウムの圧粉体の接触面に水ガラスを薄く塗布した上での熔融純アルミニウムとの焼結条件下での接触保持を行ったところ、改善の余地はあるが焼結と酸化接合を同時に行うことができ、新プロセスの実現性を示すことができた。

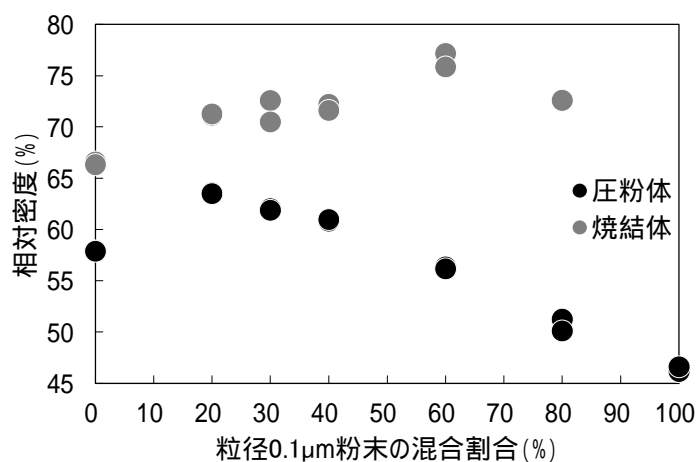


図1 チタン酸ストロンチウムの圧粉体及び焼結体の相対密度と粒径0.9µmの粉末に対する粒径0.1µmの粉末の混合割合の関係(成形圧力100MPa)

<引用文献>

- 1) I. Goto, S. Aso and K. Ohguchi: [Mater. Trans., 58 \(2017\) 1175](#)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 柳沢柝希, 後藤育壮, 肖英紀, 黒沢恵吾
2. 発表標題 純アルミニウム及び純銅と各種酸化物の高温下での接触保持による接合挙動
3. 学会等名 日本鑄造工学会第178回全国講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 後藤育壮, 肖英紀, 三輪知弘, 居村海翔, 柳沢柝希, 後藤勇貴, 吉山和秀, 小熊幸成
2. 発表標題 鑄造・焼結・接合同時プロセスの想定条件下で作製したチタン酸バリウム圧粉体・焼結体の密度
3. 学会等名 日本鑄造工学会第181回全国講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 三輪知弘, 後藤育壮, 肖英紀
2. 発表標題 鑄造接合と焼結の同時実施のためのチタン酸ストロンチウム粉末の混合・加圧成形条件
3. 学会等名 日本鑄造工学会第181回全国講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 三輪知弘, 後藤育壮, 肖英紀
2. 発表標題 純アルミニウムと酸化物の鑄造接合を想定した接合体の界面強度の評価
3. 学会等名 日本鑄造工学会第182回全国講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 後藤育壮, 肖英紀
2. 発表標題 純アルミニウムと酸化物の高温下での接触保持による接合挙動
3. 学会等名 第15回日本複合材料会議
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 後藤育壮 (分担執筆)	4. 発行年 2024年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 525
3. 書名 セラミックス・金属の焼成、焼結技術とプロセス開発 (第5章 第15節 セラミックスの焼結、金属とセラミックスの接合を同時に行う鋳造プロセスの開発)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	肖 英紀 (So Yeong-Gi) (10719678)	秋田大学・理工学研究科・准教授 (11401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------