

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号： 11301  
研究種目： 国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）  
研究期間： 2017～2019  
課題番号： 16KK0140  
研究課題名（和文） 実験および計算による固相接合現象の解明と界面破壊力学のマルチスケール展開（国際共同研究強化）  
研究課題名（英文） Elucidation of Solid State Bonding Phenomena by Experimental and Computational Approach and Development of a Multiscale Interfacial Fracture Mechanics (Fostering Joint International Research)  
研究代表者  
市川 裕士 (Ichikawa, Yuji)  
東北大学・工学研究科・准教授  
研究者番号： 80451540  
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,300,000円  
渡航期間： 10ヶ月

研究成果の概要（和文）：コールドスプレー法など固相接合プロセスは、全く新しい材料・部材形成プロセスである。この技術を幅広く実用化するためには、そのメカニズムを理解し、この皮膜の強度信頼性を保証することが重要である。レーザー衝撃波を活用した皮膜・基材界面密着強度測定技術、さらに基課題で確立したマイクロメートルオーダーの試験を併用することでナノからミリメートルオーダーの連続的なスケールで固相接合現象を理解することが可能となった。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

コールドスプレー法で粒子が付着するメカニズムを実験的に証明することができた。この知見をもとに今後は固相接合技術で取り扱える材料種の拡大、全く新しいプロセス開発などが期待される。また、この現象を理解するために必要なマルチスケールな材料強度評価技術を確立した。今後は固相接合材料以外の表面改質技術への応用展開、そして材料強度を幅広いスケールで理解できる学術分野構築への貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：The solid-phase bonding process, such as cold spraying, is an entirely new material formation process. To make this technology practical, we have to understand the bonding mechanism and to guarantee the strength and reliability of them. Combining a macro-scale evaluation by Laser Shock Adhesion Test and micro-scale evaluation technique enables us to understand solid-state bonding phenomena from a multi-scale perspective.

研究分野： 材料力学

キーワード： 材料設計 プロセス 界面強度 溶射 接合 計算機シミュレーション コールドスプレー 材料強度

## 1. 研究開始当初の背景

今後深刻化するエネルギー・資源問題を解決するためには低いエネルギーで高機能な材料部材を形成する技術が必要不可欠である。コールドスプレー法に代表される固相接合プロセスは表面改質や直接部材形成に活用可能であり、将来は部材形成プロセスの一翼を担えるポテンシャルを有している。特に接合界面では結晶粒が超微細化もしくはアモルファス状の部分超微細化組織構造を有しており、この特異な界面が結晶粒界とも異なる新たな強度支配因子として働くことを明らかにしてきた。さらに、この特異な界面での強度を理解するための超微小引張試験による密着強度評価法を提案し、極小領域の強度を高精度で評価する技術を確立した。固相接合プロセスでは、本質的にはその材料表面の非平衡化・活性化のためのエネルギーしか必要としないが、このための真の必要エネルギーがどの程度なのかは完全に理解するために、界面の接合状態・強度を理解し、微小領域での材料強度学の確立が求められている。

## 2. 研究の目的

本研究では固相接合現象を理解し、まったく新しい固相接合プロセスの実現」を目指す工学的な側面、そしてそれを実現するために必要な「強度信頼性を理解し議論する新たな学術体系の構築」という新しい学術分野の開拓という二つの目標を設定した。

固相接合現象の理解、そして強度信頼性を議論するためには界面強度計測技術が非常に重要である。これまでのマイクロなアプローチによる理解だけではなく、マクロな強度評価も併用することで初めてナノからミリメートルオーダーの連続的なスケールで固相接合現象を理解に繋がると考えた。そこで本課題では訪問期間の独自技術であるレーザー衝撃波を活用した皮膜・基材界面密着強度測定技術 (LASAT: Laser Shock Adhesion Test) 法を活用し、コールドスプレー皮膜の密着強度の測定を行う。

そして、これらの複雑な現象を扱うためには単独の研究者だけではなく国際共同研究チームの確立が非常に重要である。欧州におけるコールドスプレー法研究の中心地である Centre des Materiaux, Mines ParisTech (Ecole des Mines de Paris) に滞在しながら、多くの研究者との交流を重ね、新たな国際共同研究のチームを構築していく。

## 3. 研究の方法

### (1) 訪問機関

2017年6月から2018年3月まで Centre des Materiaux, Mines ParisTech (Ecole des Mines de Paris) に滞在しながら、レーザー衝撃波を活用した皮膜・基材界面密着強度測定技術 (LASAT: Laser Shock Adhesion Test) 法を活用したコールドスプレー皮膜の密着強度の測定および本手法の技術改善に取り組む。

### (2) LASAT 法による界面強度評価

皮膜基材界面強度の評価方法は ASTM C633, D4541 などに代表される引張試験方式の評価が多く用いられる。しかし、ここで得られるあたいは純粋な垂直方向の界面強度ではなく、基材・皮膜界面端部から発生したき裂が伝播し最終破断に至る際の強度を表していることに注意する必要がある。

それに対してレーザーアブレーション現象（衝撃波）を用いた LASAT 法（図 1）は、発生した衝撃波を使って皮膜を、基材から垂直方向に引き剥がすことができる。マクロな界面強度を理解するため必要な、き裂の発生、進展、最終破断、そのすべての挙動を理解するには非常に相性が良い手法である。

コールドスプレー法で作製した銅皮膜に対して本手法を適用しその皮膜強度の評価を試みる。

### (3) 小型試験片およびオージェ電子分光 (AES) 法を用いた接合界面残留酸化皮膜の評価

コールドスプレー積層体から小型試験片を採取し巨視的な界面強度を測定した。その後オージェ電子分光法を用いて試験片の接合界面に存在する残留酸化皮膜を評価した。コールドスプレーの成膜プロセスにおいて、衝突粒子が大変形しその表面を覆う酸化皮膜が破壊され生成された新生面が接合することで接合が生じると考えられている。そこで、界面の残留酸化皮膜を直接測定することで真の接触領域を評価しその接合面積を測定し、その成膜メカニズムについて検討を行った。

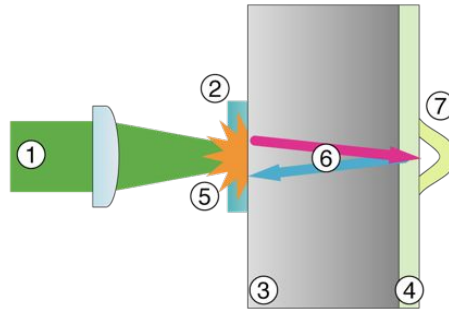


図 1 : LASAT 法の概要模式図 : 基材裏側よりレーザーを照射し衝撃波を発生させる . 基材および皮膜内部を伝播した衝撃波により皮膜を剥離させ , その強度を測定する .

#### 4 . 研究成果

##### (1) LASAT 法による界面強度評価

当初は LASAT 法によるコールドスプレー皮膜の密着強度測定は容易に実施可能であると考えていた . しかし , 実際に試験を始めたところ , コールドスプレー皮膜の密着強度が想定以上に高く , 限られたレーザー出力ではその計測が困難であった . そのため , 実験方法の工夫を進め , 結果的に基材側の形状を工夫することにより , レーザー衝撃波による界面応力を効率的に発生させられる手法を考案し測定限界を飛躍的に向上させることに成功した ( 図 2 ) . これにより , コールドスプレー皮膜材料など界面強度が高く従来の手法では計測が困難だった材料の界面強度を測定する手法を確立した .

また , 計算機シミュレーションを用いて衝撃波の伝播およびそれによって皮膜・基材界面で生じる応力状態の推定することに取り組んだ . これらの実験および計算手法をコールドスプレー法でアルミニウム基材上に成膜した銅皮膜コールドスプレー皮膜に適用した . その結果 , 材料粒子の形状を球形から複雑形状に変更することで , 科研費本課題で進めている超微小試験片を用いて計測したマイクロ局所強度 , および本手法で計測したマクロ界面強度のいずれも向上することを明らかにした .

本研究の目的を遂行するためにはマイクロな界面強度とマクロな界面強度の定量的な関係を把握し , 界面破壊靱性値の推定方法が必要であるが , そのために必要な単粒子衝突試験片を用いた新たな実験手法および解析モデルを提案した . これまで得られた超微小強度評価技術を応用し , 皮膜構造体だけではなく , 微小な単一粒子の接合界面の強度を評価する技術を確立した ( 図 3 ) . これにより , 固相接合現象をマルチスケールに議論するための実験技術を増やすことができた . また , これらの評価技術をコールドスプレー以外のプロセスへの応用展開した .

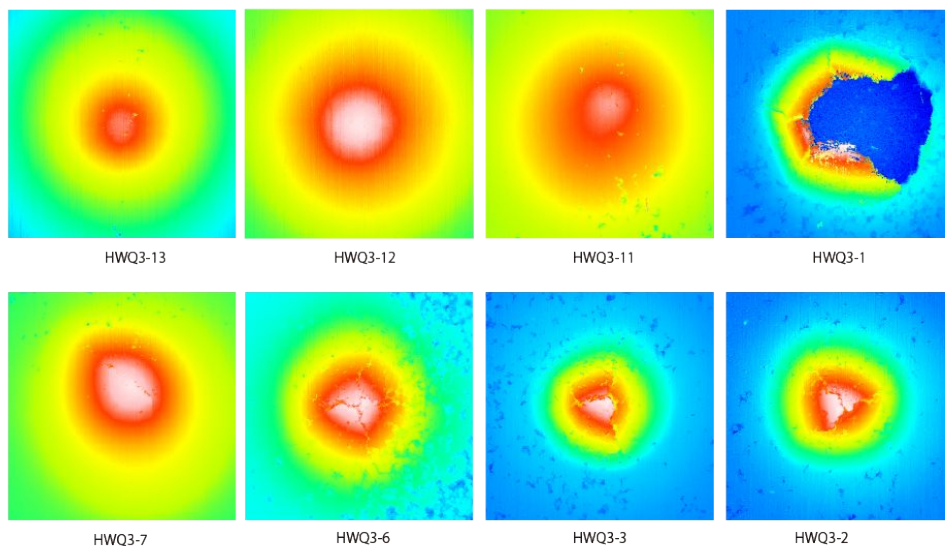


図 2 : LASAT 試験後の皮膜表面の形状測定結果 . 従来型の LASAT 法 ( HWQ3-13 ) では皮膜を完全に剥離させることができず , 皮膜を浮き上がらせることしかできない . しかし , 基材形状を変えることにより , 衝撃波を効率よく剥離応力にすることができるようになり , HWQ3-1 では皮膜を剥離させることに成功している .

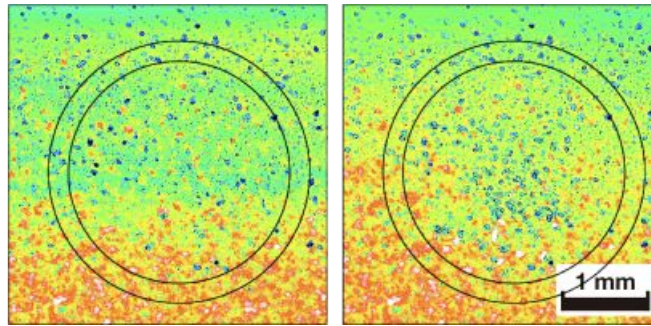


図 3：改良型 LASAT 法微粒子付着試験片に適用した際の表面形状測定結果．試験前（左）に対して試験後（右）では粒子の剥離が確認できている．従来法ではまとまった大きな皮膜の強度を測定していたが、この改良手法により個々の微小粒子を剥離させることに成功した．

#### (2) 小型試験片およびオージェ電子分光（AES）法を用いた接合界面残留酸化皮膜の評価

固相接合(コールドスプレー)材料に対して、超微小試験片を用いて計測したミクロ局所強度評価、およびオージェ電子分光分析（AES）を併用した界面強度とその界面における化学状態の評価を中心に研究を進めた。強度試験と AES 分析を高真空内で実施する特別な AES 装置を用いて、密着強度の測定、さらにその破面(接合面)の化学的状态を評価する手法を確立した。この実験により、コールドスプレー材料の皮膜・基材界面の強度を担保する「真の接合領域」は酸化皮膜が除去され金属結合が生じていること、そしてその領域が破面全体の 3 割程度の面積であることを世界に先駆けて実験的に証明することができた。(図 4)

#### (3) 粒子固相接合のメカニズム

本研究および基課題での取り組みにより、コールドスプレーに代表される粒子固相接合のメカニズムを実験的に証明することができた。図 5 に示すように、付着される粒子および基材は自然酸化皮膜で覆われている。これが高速衝突に伴う塑性変形により大きく変形する際に、表面の自然酸化皮膜が破壊され新生面が生成する。この新生面で新たな結合を形成することで付着する。そのため、実際に金属結合が生じている真の接合部は界面全体の 3 割程度であり、この真の接合領域で固相接合の強度と担保している。本課題で測定したマクロな接合強度は、基課題で明らかにした真の接触部での強度と比べると低い、その理由が真の接合面積が少ないことであることを実験的に証明した。

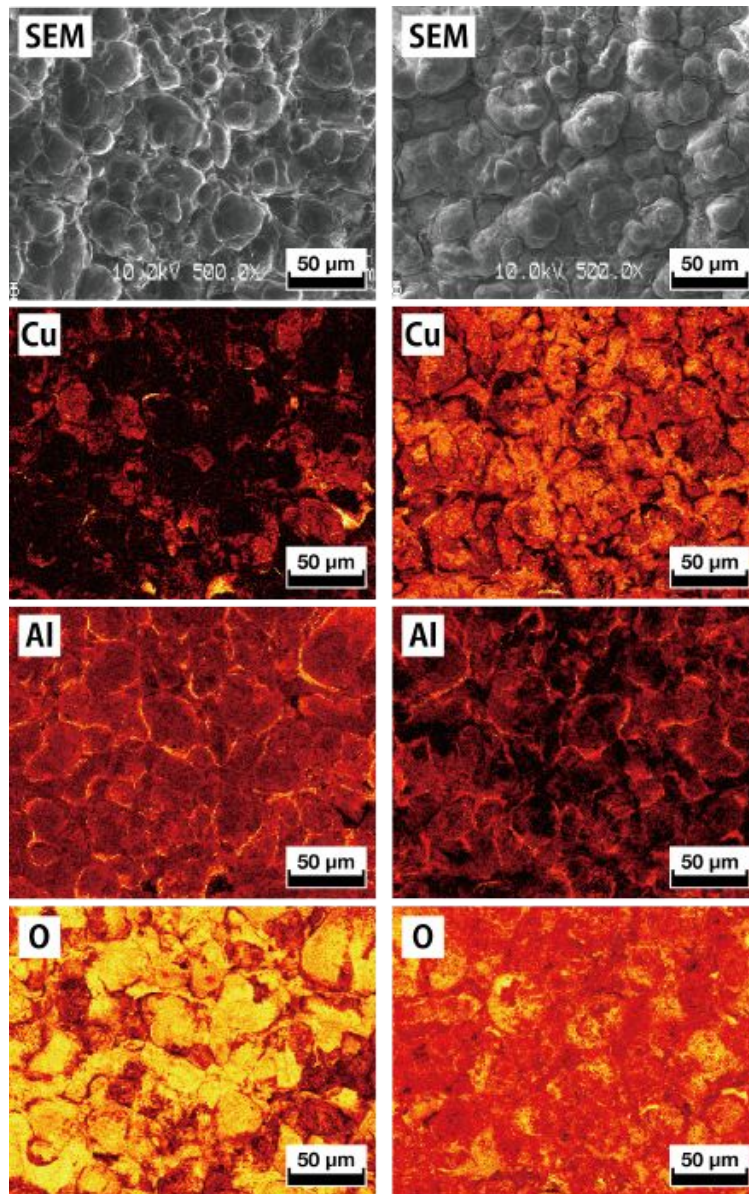
このように、本課題および基課題での取り組みにより固相接合現象をマルチスケールに議論することができるようになった。

#### (4) 国際ワークショップの開催

若手コールドスプレー溶射研究者を招いて、ワークショップ「1st Cold Spray Promising Researcher Workshop, Sendai」を開催した。参加者は長期滞在先のフランス Centre des Matériaux, Mines ParisTech (Ecole des Mines de Paris) からはもちろんのこと、滞在時に交流を深めたコーネル大学 (アメリカ)、チェコ科学アカデミー、チリ大学、ノッティンガム大学 (イギリス) から参加いただいた。

参加者らとはそれぞれが得意とする分野での個別の共同研究を進めることとなった。また、本ワークショップ参加メンバーが中心となり、2020 年 Surface Modification Technology 34 (フランス) 会議でのコールドスプレーシンポジウムを開催することとなり、本事業で構築された国際連携体制は、共同研究の推進 はもちろんのこと、コールドスプレー、新しい固相接合技術の研究者をつなぐ重要なハブとして機能するようになった。





Substrate

Deposit

図 4：コールドスプレーで施工した銅皮膜とアルミニウム基材界面剥離試験後の破面（接合面）のオージェ電子分光(AES)マッピング結果:皮膜を構成する粒子の端部で酸化皮膜が破壊され、その部分で強固な接合が生じていることが実験的に証明された。

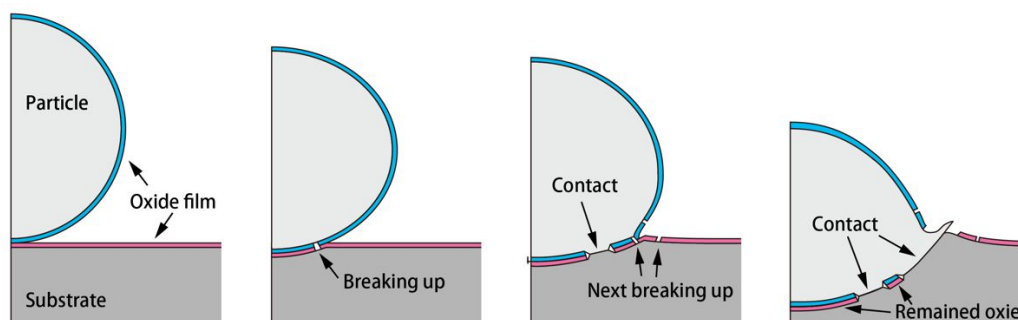


図 5：自然酸化皮膜の破壊による固相粒子接合メカニズム．粒子と基材覆う自然酸化皮膜は衝突の際の塑性変形で破壊され新生面が生成する．この新生面同士が接触することで新たな接合、すなわち粒子と基材の付着が生じる．また、粒子の南極点ではせん断変形が生じず、新生面が生成されず接合が生じないことを実験的に証明した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 市川 裕士, 所 竜太郎, 亀山 雄高	4. 巻 84
2. 論文標題 銅めっきした鋼粒子を用いた微粒子ピーニングで創製されたCu-Fe-Al移着組織の微視的接合強度	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 28-35
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2019033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuji Ichikawa, Ryotaro Tokoro, Masatoshi Tanno, Kazuhiro Ogawa	4. 巻 164
2. 論文標題 Elucidation of cold-spray deposition mechanism by auger electron spectroscopic evaluation of bonding interface oxide film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 39-49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2018.09.041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 市川 裕士	4. 巻 16
2. 論文標題 フランスでの単身研究生活	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 保全学	6. 最初と最後の頁 66-69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 市川 裕士	4. 巻 55
2. 論文標題 パリ国立高等鉱業学校 材料研究所での研究生活	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本溶射学会誌	6. 最初と最後の頁 27-29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 岩切萌, 市川裕士, 小川和洋
2. 発表標題 固相積層微粒子の局所的接合界面評価法の検討
3. 学会等名 日本機械学会東北学生会 第 50 回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuji ICHIKAWA, Kazuhiro OGAWA
2. 発表標題 Influence of particle shape on local adhesion strength of cold spray deposition
3. 学会等名 ITSC2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 市川裕士
2. 発表標題 近年のコールドスプレー成膜メカニズム研究
3. 学会等名 日本溶射学会 第109回 (2019年度春季) 全国講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuji ICHIKAWA, Kazuhiro OGAWA
2. 発表標題 Effect of the Surface Oxide Film in Metallic Solid Phase Particle Deposition
3. 学会等名 第36回日韓国際セラミックスセミナー (J-K Ceramics 36) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuji Ichikawa, Ryotaro Tokoro, Kazuhiro Ogawa
2. 発表標題 Investigation of cold spray bonding mechanism focusing on the thin oxide film present in the deposition interface
3. 学会等名 ITSC2018 INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE AND EXPOSITION (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuji Ichikawa, Francesco Delloro, Michel Jeandin, Kasuhiro Ogawa
2. 発表標題 Multiscale adhesion strength evaluation of cold spray deposit
3. 学会等名 THERMEC' 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuji ICHIKAWA, Ryotaro TOKORO, and Kazuhiro OGAWA
2. 発表標題 Relationship between particle shape and adhesion strength of cold spray metallic coatings
3. 学会等名 ATSC 2018 9th Asian Thermal Spray Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 市川 裕士, 所 竜太郎, 小川 和洋
2. 発表標題 粒子形状の制御によるコールドスプレー皮膜密着強度の改善
3. 学会等名 日本機械学会2018年度年次大会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Yuji Ichikawa
2. 発表標題 Research work in cold spray at Tohoku University - Interface strength and structure of cold sprayed deposit
3. 学会等名 22nd COLD SPRAY CLUB MEETING (招待講演)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

科研費を使用して開催した国際研究集会 1st Cold Spray Promising Researcher Workshop, Sendai (2019)
---

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
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	ジョンドン ミシェル  (Jeandin Michel)	パリ国立高等鉱業学校・Centre des Matériaux・Group Leader	
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	デロロ フランチェスコ  (Delloro Francesco)	パリ国立高等鉱業学校・Centre des Matériaux・Researcher	