

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560834

研究課題名(和文) アルミニウムおよびマグネシウム表面への合金プリント法の開発と超軽量材料への展開

研究課題名(英文) Intermetallic Composite Printing for Aluminum or Magnesium Substrates and Application of Light Weight Materials

研究代表者

桐原 聡秀(Kirihara, Soshu)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：40362587

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円、(間接経費) 1,140,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウム合金やマグネシウム合金は、現代工業において幅広く用いられる軽量金属材料であるが、地球環境保全や持続的エネルギー確保に対する社会的な動向に呼応して、より高い特性を発揮することが求められている。また、炭酸ガスの排出削減やエネルギーの消費低減を実現するため、各種車両の軽量化を目指した実践応用が進められている。本研究では、アルミニウムやマグネシウムなどの軽量金属材料に対して、インクジェットプリント法を駆使した、マイクロパターニング技術を基盤として、合金相の表面構造を精密に形成し、人工的に金属組織の幾何学分布を制御することで、優れた機能特性を自在に発現させ得る新規プロセスの構築をめざした。

研究成果の概要(英文)：Thermal microline patterning to realize metal phases drawing on the alloys substrates had been developed. The liquid resin paste including micrometer sized metal particles were solidified as micro patterns by ink jet printing, and the intermetallic compound patterns were created through the heat treatment by electric furnace. In this investigation, microstructure and composite distributions in intermetallics patterns were observed and analyzed systematically. The reaction diffusion between the metal particles and substrate will be considered. Moreover, stress distributions on the metal surface were modulated by the geometric design of the intermetallics patterns. Load dispersion abilities will be discussed through numerical simulations and mechanical tests. The composite lines could be created successfully on the alloy substrates to improve mechanical properties.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：フラクタル構造 デンドライト構造 パターニング 金属間化合物 応力分布制御

1. 研究開始当初の背景

(1) アルミニウム合金やマグネシウム合金は、現代工業において幅広く用いられる軽量金属材料であるが、地球環境保全や持続的エネルギー確保に対する社会的な動向に呼応して、より高い特性を発揮することが求められている。炭酸ガスの排出削減やエネルギーの消費低減を実現するため、各種車両の軽量化を目指した実践応用が進められており、更なる高強度化に加えて耐熱性や耐食性の向上が強く望まれている。

(2) 申請者は研究開始までに、実用合金基材の表面に対して、反応拡散を用いて高融点化合物の被覆層を形成し、耐熱性や耐食性を向上させるとともに、界面付近の組織制御により熱応力緩和を実現させた研究経緯を有していた。さらに、高機能セラミックス材料を用いた、精密なマイクロパターン手法を確立しており、光学的な干渉機能の発現をはじめとして、材料の生体親和性を向上させる研究などを積極的に進めていた。

(3) 研究を開始するに当たり、アルミニウムやマグネシウムなどの軽量金属材料に対して、希少金属に分類される様々な合金元素を添加し、材料性能を向上させる従来の冶金的手法とは異なり、これまで申請者らが確立してきた、マイクロパターンング技術を基盤として、合金相の表面構造を精密に形成し、人工的に金属組織の幾何学分布を制御することで、優れた機能特性を自在に発現させ得る新規プロセスの構築を実現しようと考えた。

2. 研究の目的

(1) 金属微粒子を分散した樹脂スラリーを原料として、マグネシウムやアルミニウムなど軽金属にインクジェットプリントを施し、加熱や加圧処理を経て定着させ、材料表面に高機能の合金や化合物をマイクロパターンングする。シリコン系硬質合金の分布による強度の向上や、ニッケル系化合物の分布による高温耐食性の向上を目指す。軽量合金に幾何学パターンを有する人工的な表面構造を形成することで、材料特性を自在に制御し得る新規プロセスを構築し、超軽量機能材料創製への展開を図る。

3. 研究の方法

(1) 金属インクジェット法のシステム概容を模式的に図1に示し、プロセス詳細を以下へ順に述べる。初めに、平均粒径が1~10 μ mの純金属微粒子を、紫外線硬化性の液体樹脂に60~70vol%の高濃度で分散し、スラリー状インクを作製する。次に、金属インクを円筒シリンジに充填し、圧搾空気によって50~100 μ m程度の孔径を有するノズル先端から軽金属基板上に塗出させる。さらに、シリンジと基板を10~100mm/sの速度および10 μ mの精度でモータ駆動させ、塗出圧のパルス制

御によりマイクロドットを連続形成し、幾何学パターンを精密描画する。ここで、ドット径はノズル孔径の選択により50~100 μ mの範囲とし、パターン厚さは塗出量制御により10~100 μ mの範囲とする。最後に、紫外線照射により金属インクパターンを固定する。

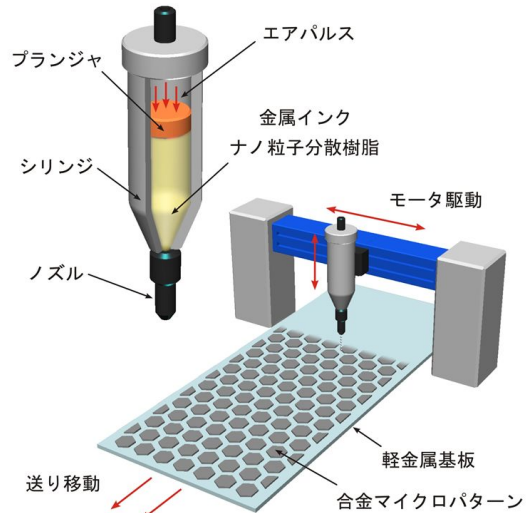


図1 金属インクジェット法の概要

(2) 本申請研究における独創的な工夫としては、プリントした金属インクを軽金属表面に定着させ、合金マイクロパターンへと転換するプロセスとして、反応拡散を利用した加熱処理ならびに、塑性変形を利用した加圧処理を用いる点が挙げられる。

(3) 前者の加熱プロセスでは、金属インクをプリントした軽金属基材を不活性ガス雰囲気中で熱処理する。プリント金属と基材が共晶系の状態図を有する場合には、固相拡散により融点が低下するため、界面溶融と冷却凝固を経て合金パターンが形成される。これに対して、包晶系の状態図を有する場合には、燃焼合成による部分的な反応熱溶融や、制御冷却と凝固を経て化合物パターンが形成される。将来的にレーザ加熱を採用すれば、自由曲面に対する機能性表面の構築が実現できると考えている。

(4) 後者の加圧プロセスでは、金属プリントした軽金属板を常温で短軸圧縮し、塑性変形させることで、基材へ元素を固相拡散させ、合金パターンとして定着させる。完全な非加熱プロセスであるため、軽金属基材の組織や形状を変質させない。将来的には加圧システムとしてロール圧延を採用し、機能性表面を有する軽金属薄板の連続製造が実現できると考えている。インクジェットによる金属プリントのデザインに、予め異方性を持たせれば、圧延方向に対する金属パターンの変形にも対応できる。

4. 研究成果

(1) ヒルベルト曲線を用いた応力分散

ヒルベルト曲線は、1本の直線が交差・接触することなく折り曲げられることで自己相似性を形成するフラクタル図形である。自己相似性の増加に伴い有限領域を充填する特徴を有しており、多くの辺や接点を導入ができることから、材料表面にかかる応力負荷を効率的に分散できると考えられ、硬質パターンに採用した。ヒルベルト曲線の作図方法を図2に示す。まず、正方形を4等分し、それぞれの中心を図2(a)で示すように3本の直線で結ぶ。得られた曲線がヒルベルト曲線の第0段階である。次に、大きさが1/2の第0段階の曲線を4つの正方形の中にコピーし、左下の曲線を時計回りに90°回転し、右下の曲線を反時計回りに90°回転する。各曲線の端点を結ぶことで図2(b)に示される第1段階のヒルベルト曲線が得られる。段階が一つ前の曲線のコピーと結合を繰り返すことで、第2段階、第3段階の曲線を得ることができる。

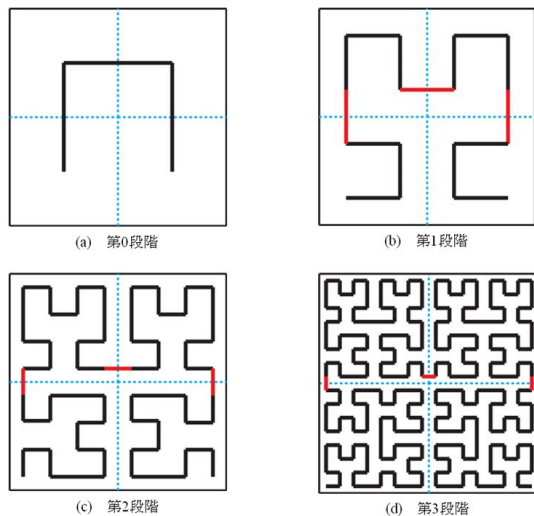


図2 ヒルベルト曲線

有限要素法を用いてアルミニウム基板上に第0段階から第3段階のヒルベルト曲線形状を有する硬質相が描かれた場合について応力分布解析を行い、ヒルベルト曲線による材料全体の応力の分散状態を検討した。一般的に建材などとして利用されるアルミニウム板を想定し、厚さ2mmで表面と裏面の両方に硬質パターンを形成した10×10mmのアルミニウム基板を解析対象とした。板材の両端に10Nの引張荷重が印加された場合の定常状態における応力分布を解析した。解析により得られた共晶合金にかかる最大引張応力 σ_{max} と共晶合金の引張強度430MPaからサンプルの予測強度を次の式より算出した。予測強度(σ_B) = [共晶合金強度(430MPa) / 最大引張応力(σ_{max})] × [引張荷重(10N) / 引張断面積($2.0 \times 10^{-5} m^2$)] また、比較対象として第2段階のヒルベルト曲線と同じ間隔で直線が交差する格子模様をパターンニングした場合についても同様に解析を行った。

各サンプルにおける引張応力の分布を図3に示す。応力は引張方向に対して平行な方向に伸びる硬質相に集中しており、その他の部分への応力集中は見られなかった。また、自己相似性の段階が増加するに従い、硬質相における応力集中が緩和されることも確認された。格子模様パターンニングされた材料と第2段階のヒルベルト曲線が描かれた材料は予測強度がほぼ同じ値となった。ヒルベルト曲線を採用した場合、材料の11 vol. %を硬質相とするのに対し、格子模様を採用した場合、18 vol. %を硬質相とすることから、フラクタル形状を有する硬質相の方が効率よく材料を強化することができると言える。また、格子模様の硬質相を有する材料では、応力が集中している点が引張方向に対して垂直な方向に並んでおり、一部の破断が即座に材料全体の破断へ連鎖する可能性が高い。一方、フラクタル曲線の硬質相を持つ材料では、応力が集中する点が比較的離れており、破断の連鎖が発生しにくいと考えられる。材料表面にヒルベルト曲線形状を有する硬質相を形成することで応力分散することが可能であり、効率的な材料強化や亀裂進展の防止に期待の持てる結果が得られた。

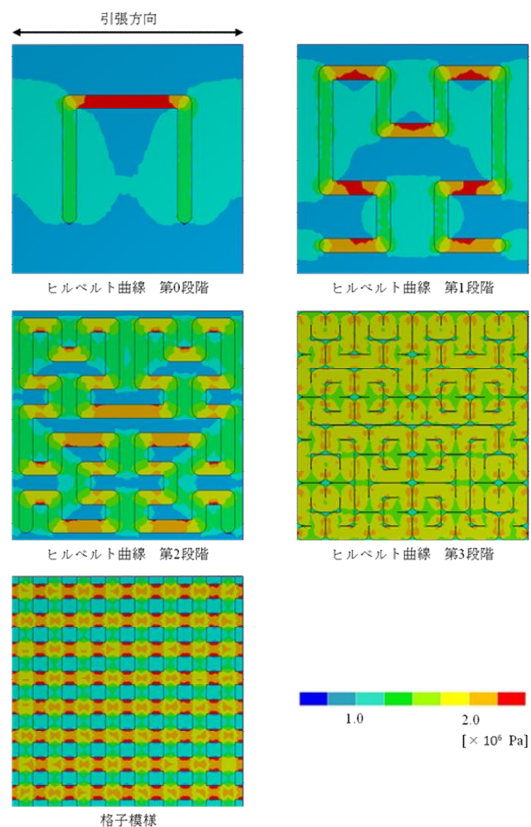


図3 合金パターンと応力分布

(2) 樹木曲線を用いた破壊制御

自己相似性の段階が増加するに従い傾斜構造を形成する樹木曲線を用いた、破壊制御についても検討を行った。樹木曲線は、一本の直線が二本に分岐することを繰り返すことで自己相似性を形成するフラクタル図形

の一つである。樹木曲線の作図方法を図5に示す。まず、第0段階では長さ a の一本の線分を描き、片方の先端から長さ $r \times a$ の線分を角度 $\pm\theta$ で描く。第1段階では、第0段階で描かれた2本の線分の先端に長さ $r^2 \times a$ の線分を角度 $\pm\theta$ で描く。以降、長さ $r^n \times a$ の線分を $\pm\theta$ の角度で線分の先端に付け足していくことで樹木曲線が描かれる。本研究では、アルミニウム基板上に第0段階から第4段階の樹木曲線形状を有する硬質相が描かれた場合について応力分布解析を行い、樹木曲線による応力集中の制御について検討した。

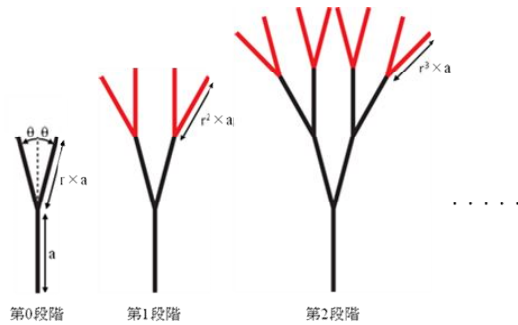


図5 樹木曲線の幾何学的描画

応力分布解析においては、純アルミニウム基板の両面に硬質相の樹木曲線が描かれたサンプルに対して、40Nの引張荷重が印加された状態を想定し計算を行った。基板の大きさはJISZ2241に記載される13A号の平行部に相当する $80 \times 20 \times 2 \text{mm}$ とした。対称性を保持するため、基板の中心を樹木曲線の始点とし、長辺方向へ伸びるように二つの曲線を描いた。また、樹木曲線の全長はいずれの段階においても 80mm とし、構成する線分はすべて同じ長さとした。線分が分岐する角度 θ を 15° で固定した。各自己相似性段階における応力分布の変化を解析した。

樹木曲線型のフラクタル構造モデルにおいて、表面の合金パターンが形成する応力分布を図6に示す。全てのモデルにおいて硬質相に沿った応力分布が見られ、荷重方向に対して平行な部分に大きな応力が印加されることが確認された。また、各自己相似性段階の応力分布を比較すると、自己相似性段階がひとつ前の分布が次の段階の応力分布にも表れていることが分かる。樹木曲線が形成する傾斜構造に従い、応力が中心の硬質相に集中していることから、モデルは中心部分より亀裂が進展することが予測された。線分の方岐点にも応力の集中が見られたが、応力負荷が大きい部分の範囲は狭く、応力負荷の少ない硬質相に囲まれていることから、亀裂の進展は起こりにくいと推察される。材料表面に傾斜構造を有する樹木曲線を描くことで応力の集散を制御できることから、材料の破壊制御に期待が持てる結果が得られた。

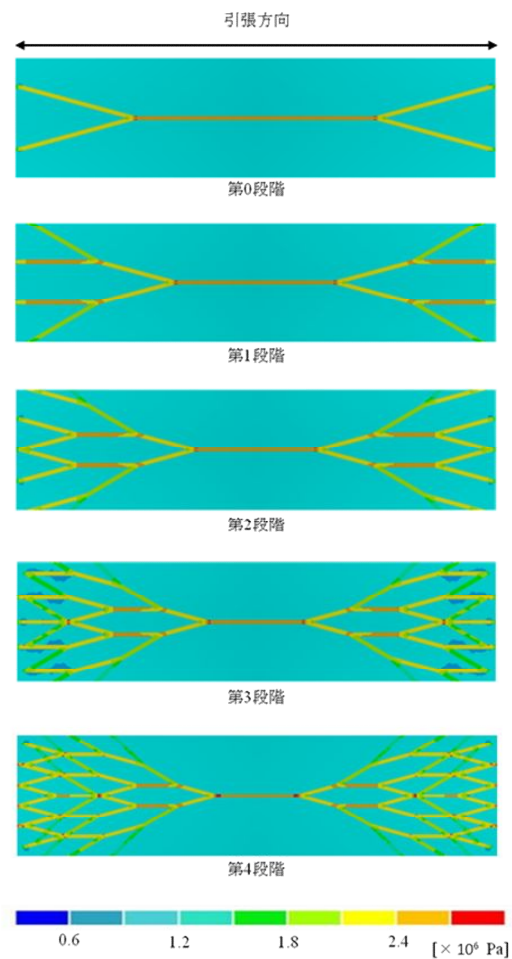


図6 樹木曲線パターンと応力分布

(3) 合金パターンの示す機械的特性

放電加工機を用いて厚さ 2mm の純アルミニウム板から引張試験片を切り出し、ベースとなる試験片を作製した。基板にはJISZ2241に記載される13A号サンプルに相当し、平行部が $90 \times 20 \times 2 \text{mm}$ の引張試験片が採用された。幾何学パターンとしては、第1段階から第3段階のヒルベルト曲線と第4段階の樹木曲線について検討した。曲線の線幅は $200 \mu\text{m}$ とし、引張試験において曲げモーメントの発生を防ぐため、試験片の中心線に対して対称となるように設計した。作図した二次元データを合金プリントシステムに転送し、純銅粉末を試験片の両面に描画した。描画にあたっては粒径 $75 \mu\text{m}$ 以下で球形状の純銅粉末（高純度化学社製：CUE11PB）を、自転公転式の攪拌脱泡装置を用いて、ウレタン樹脂（ディーメック社製：SCR-610）へ 60vol. \% で混合しペースト素材を作製した。粉末描画後、雰囲気制御炉を用いて $600^\circ\text{C} \cdot 8 \text{hs}$ の熱処理を施すことで共晶合金の定着を行った。このとき、基板の両面を均等に加熱するため、基板を垂直に立てて熱処理を行った。得られたサンプルに対し万能試験機（インストロンジャパン社製：1185RF55）を用いて引張試験を行った。引張速度を 1mm/min とし、同じ条件で熱処理を施した純アルミニウム試験片と比較した。

熱処理を施したサンプルの平行部を図 7 に示す。第 3 段階のヒルベルト曲線を描いたサンプルでは明確な曲線形状を有する反応相は得られなかったが、その他のサンプルでは、光造形と熱処理を経ることで設計モデルに沿った反応相を形成することができた。第 3 段階のヒルベルト曲線が描かれたサンプルでは、曲線がいたるところで短絡し、熱処理において下にしていた方の板厚が大きくなっていることが確認された。線分と線分の間隔が他の曲線に比べ狭かったため、共晶反応により生成した融液が結合し、自重の影響で試験片の下部に集中したと考えられる。

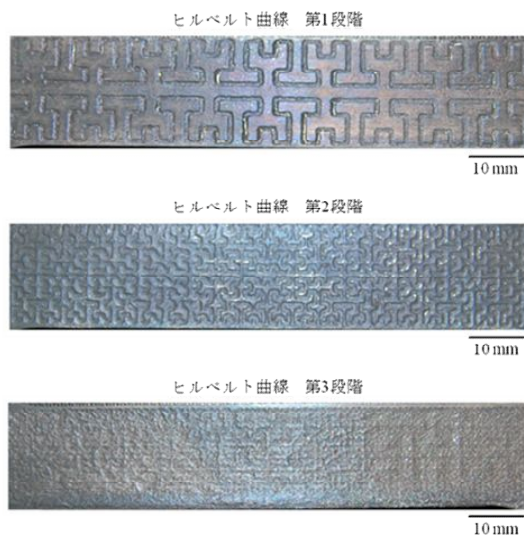


図 7 合金パターンを有する引張試験片

引張試験により得られた応力ひずみ曲線を図 8 に示す。試験片に精密造形された第 1 段階および第 2 段階のヒルベルト曲線が描かれたサンプルは純アルミニウムより高い引張強度が得られたが、第 3 段階のサンプルでは純アルミニウムより強度が低かった。ヒルベルト曲線がいたるところで短絡したため、有限要素法解析で求めた応力部分布にはない局所的な応力集中が起こり、強度が低下したと考えられる。破断した第 1 段階と第 2 段階のサンプルを図 6.5 に示す。第 1 段階および第 2 段階のサンプル強度は有限要素法解析により求めた予測強度より小さかった。有限要素法解析では、硬質相と基板の接合条件を完全な接合としていたが、全てのサンプルにおいて硬質相と基板の界面に沿って亀裂が進行していることから、硬質相と基板の接合強度が各相の持つ強度を下回っていたために、予測強度より実測強度の方が小さくなったと考えられる。また、徐冷の際、共晶合金の形成とともに材料中に内部応力が発生したことも強度低下の原因の一つであると考えられる。第 1 段階の曲線に比べ、第 2 段階の曲線では線分の間隔が狭く、残留応力の影響を受けやすかったために、解析で得られた予測強度がほぼ同じ値にも関わらず、引張試験では第 1 段階の方が高い強度が得られたと

推察される。第 1 段階の曲線が描かれたサンプルの破断面を図 6.6 に示す。試験片の表面付近ではへき開ファセットが見られ、中心部ではくぼみ模様が確認された。引張荷重が印加された試験片は初めに共晶相と基板の界面において脆性破壊が起こり、その後塑性変形し、破断に至ったと推察される。共晶合金がパターンニングされた試験片では脆性破面が見られるものの、引張試験において 10%以上の大きな伸びも確認され、強度も向上したことから硬質フラクタルパターンにより応力が分散されたと考えられる。

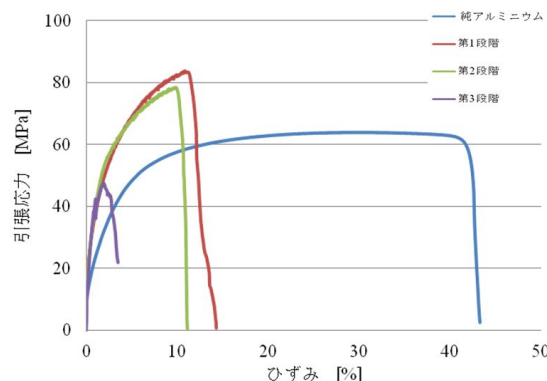


図 8 合金パターンと応力ひずみ曲線

樹木曲線上のフラクタルパターンを有する引張試験片を用いて、力学特性の評価を行った。試験の前後におけるサンプルの外観写真を図 9 に示す。設計した樹木曲線は合金パターンニングと共晶融接により精密に再現された。銅 - アルミニウム系の金属間化合物パターンが、純アルミニウム試験片に精密プリントされている。引張試験を行った結果、サンプルの中心付近から亀裂が進展した。これは有限要素法解析により得られた応力分布とよい一致を示しており、応力の集中により中心の共晶相が破断し、そこから亀裂の進展が始まったと考えられる。また、樹木曲線の傾斜構造に沿ってせん断ひずみ量が変化していることも確認された。共晶相の広がりが見られ、せん断方向への変形を抑制したためであると推察される。傾斜構造を有する硬質相の導入による破壊制御の可能性が示された。

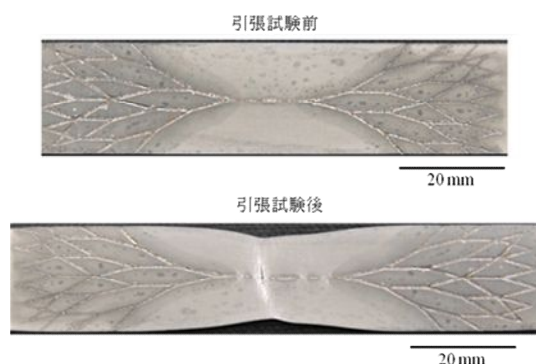


図 9 引張試験前後の樹木曲線サンプル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件) <全て査読有>

S. Kirihara, Y. Itakura, S. Tasaki, Development of Thermal Spraying and Coating Techniques by Using Thixotropic Slurries Including Metals and Ceramics Particles, *J. Phys.*, 419, 2013, 012039-1-4.

S. Kirihara, M. Nakano, Freeform Fabrication of Magnetophotonic Crystals with Diamond Lattices of Oxide and Metallic Glasses for Terahertz Wave Control by Micro Patterning Stereolithography and Low Temperature Sintering, *Micromachines*, 4, 2013, 149-156.

S. Kirihara, Structural Modifications on Material Surfaces by Thermal Nanoparticle Spraying and Micro-lines Patterning, *Thermal Spray*, 2013, 2013, 471-474.

S. Kirihara, Y. Itakura, S. Tasaki, Creation of Titania Artificial Interfaces with Geometric Patterns by Using Microstereolithography and Aqueous Solution Techniques, *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, 10, 2013, 468-473.

上原康徳, 田崎智子, 桐原聡秀, 反応拡散を利用した軽金属に対する硬質フラクタルパターニング, *スマートプロセス学会誌*, 1, 2012, 186-189.

S. Kirihara, Y. Uehara, N. Komori, M. Nakano, S. Tasaki, Freeform Fabrication of Ceramics Dendrites for Fluctuation Modulations in Energy and Material Flows, *Int. J. Modern Manufacturing Tech.*, 4, 2012, 65-68.

S. Kirihara, S. Tasaki, Mechanical Property Control of Light Metals by Intermetallics Patterning with Fractal Structures, *Mat. Sci. Tech.*, 78-0-87339-761-2, 2012, 285-290.

上原康徳, 桐原聡秀, 田崎智子, 軽金属への樹枝状化合物フラクタル形成による傾斜応力制御, *傾斜機能材料論文集*, 22, 2012, 36-42.

〔学会発表〕(計22件)

S. Kirihara, Structural Modifications on Material Surfaces by Thermal Nanoparticle Spraying and Micro-lines Patterning, *Int. Thermal Spray Conf. and Expo.*, 2013/5/13, Busan.

S. Kirihara, Micro Geometric Patterning of Titania Polygon Tablets for Terahertz Wave Control by Materials Tectonics Processing, *Int. Conf. Ceramic Processing Science*, 2013/8/4, Portland.

S. Kirihara, Fine Coating of Metals and Ceramics by Nanoparticles Filler Rod Thermal Spray, *Annual Assembly & International Conference*, 2013/9/11, Essen.

S. Kirihara, Fine Ceramics Coating by Thermal Nanoparticles Spraying and Filler Rods Feeding, *Int. Conf. High Temperature Ceramic Matrix Composites*, 2013/9/22, Xi'an.

S. Kirihara, Freeform Fabrications of Titanium Alloy Components with Ordered Porous Structures by Laser Scanning Stereolithography and Powder Sintering, *Materials Science and Technology*, 2013/10/27, Montreal.

S. Kirihara, Geometric Modeling of Ceramics Dendrites to Modulate Energy and Material Flows by Using Stereolithography, *Int. Conf. Processing & Manufacturing of Advanced Materials*, 2013/ 12/ 2, Las Vegas.

S. Kirihara, Three-Dimensional Printing Process as Materials Integrations for Environmental Sensing, Energy and Biological Applications, *Int. Symp. EcoTopia Science*, 2013/12/14, Nagoya.

S. Kirihara, Ceramics Coating by Thermal Nanoparticles Spraying and Filler Rods Feeding, *Int. Conf. and Expo. Adv. Ceramics & Composites*, 2014/1/26, Florida.

S. Kirihara, Y. Itakura, S. Tasaki, Geometric Structures by Thermal Micro Patterning, *Int. Conf. and Expo. Adv. Ceramics & Composites*, 2013/1/27, Florida.

S. Kirihara, Y. Itakura, S. Tasaki, Development of Thermal Nano Coating and Micro Patterning Techniques, *Int. Conf. Nano and Microjoining*, 2012/12/2, Beijing.

S. Kirihara, S. Tasaki, Structural Modification on Material Surfaces by Thermal Nanoparticles Spraying and Micro-lines Patterning, *Asian Thermal Spray Conf.* 2012/11/26, Tsukuba.

S. Kirihara, S. Tasaki, Mechanical Property Control of Light Metals by Intermetallics Patterning with Fractal Structures, *Materials Science and Technology 2012*, 2012/10/7, Pittsburgh.

S. Kirihara, Y. Itakura, S. Tasaki, Fabrication of Intermetallics Micro Patterns with Fractal Geometries on Light Metal Substrates by Using Laser Scanning Stereolithography and Reaction Diffusion Joining, *The Int. Institute of Welding*, 2012/7/8, Denver.

桐原聡秀, 田崎智子, 微粒子スラリーを導入したアーク溶接パターニングによる応力制御を目指した金属間化合物フラクタルの形成, *スマートプロセス学会*, 2012/5/30, 大阪.

S. Kirihara, Development of Thermal Nanoparticles Spraying and Patterning Techniques, *Tsukuba Int. Coatings Symp.*, 2012/11/29, Tsukuba.

S. Kirihara, Creation of Fine Coating Layers by Thermal Nanoparticles Spraying, *Asia Symp. Welding and Joining*, 2012/9/27, Nara.

S. Kirihara, Y. Itakura, S. Tasaki, Novel Cladding Technologies of Thermal Nanoparticles Spraying and Patterning, *Int. Conf. and Expo. Adv. Ceramics & Composites*, 2012/1/25, Florida.

Y. Uehara, S. Kirihara, S. Tasaki, Fabrication of Intermetallics Micro Networks on Light Metals for Surface Stress Control by Using Reaction Diffusion Joining, *Int. Symp. Materials Science and Innovation for Sustainable Society*, 2011/11/28, Osaka.

上原康徳, 桐原聡秀, 田崎智子, 光造形および反応拡散を利用した金属基板への化合物パターニング, *日本金属学会*, 2011/11/7, 沖縄.

桐原聡秀, 田崎智子, 上原康徳, サーマルナノパーティクルスプレーにおけるスラリーパラメータの最適化, *溶接学会*, 2011/9/7, 伊勢.

① S. Kirihara, Development of Photonic and Thermodynamic Crystals Conforming to Sustainability Conscious Materials Tectonics, *Int. Conf. Processing & Manufacturing of Adv. Materials*, 2011/8/1, Canada.

② S. Kirihara, Development of Thermal Nano Spraying and Micro-Patterning, *Int. Conf. Surface Engineering*, 2011/5/12, China.

〔図書〕(計3件)

T. Ohji, M. Singh, S. Kirihara, S. Widjaja, *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials*, WILEY, 2013, 177.

H. Lin, T. Hwang, S. Kirihara, S. Widjaja, *Advanced Ceramic Coatings and Materials for Extreme Environments*, WILEY, 2013, 129.

Y. Masuda, S. Kirihara, *Nanofabrication*, INTECH, 2011, 354.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桐原 聡秀 (KIRIHARA, Soshu)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号: 40362587