

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05501

研究課題名(和文)次世代固相接合材料プロセス開発を支えるマイクロスケール材料強度学の基盤技術開発

研究課題名(英文)Development of fundamental technology for micro-scale strength and fracture of materials supporting the next generation solid phase bonding material process

研究代表者

市川 裕士 (Ichikawa, Yuji)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：80451540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：低いエネルギーで高機能材料部材が形成可能な全く新しい固相接合プロセスの実現が期待されている。これまでの研究により固相接合現象の本質は外力を用いて表面を非平衡な状態で接触をさせることを見出したが、いまだに接合に必要な真のエネルギーが理解されていない。接合界面での組織・構造・強度を正しく評価し理解し、接合に本当に必要なエネルギーを正しく理解するために、マイクロスケール材料強度学の確立すべく超微小強度評価技術を発展させ、コールドスプレー材料の接合界面を詳細に評価し、真の接合面積の評価に成功した。真の接合面をいかに効率よく生成するかが新しい固相接合プロセス実現の鍵となることを見出した。

研究成果の概要(英文)：It is expected to realize an entirely new solid-phase bonding process, which is able to form high-performance materials with lower energy. However, the current technology does not thoroughly understand the nature of bonding, in particular, the ideal bonding energy. Therefore, we developed a micro-strength evaluation technique to establish the micro-scale material strength analysis necessary for correctly understanding the structure, structure, and strength at the bonding interface, and examined the bonding mechanism of the cold spray material. We discovered that the key to developing a new solid-phase bonding process is to generate new surface using small energy and bring the materials into contact with each other.

研究分野：材料強度

キーワード：材料強度 微視組織 電子顕微鏡 溶射 コールドスプレー 接合

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。そんな中、コールドスプレー法と呼ばれる粒子を固相状態のまま基材に衝突・堆積させる固相接合成膜技術が脚光を集めている。コールドスプレー法では数十 μm 程度の金属粒子を数 100 m/s 程度まで加速させ衝突させるだけで皮膜・積層体の作製が可能であり、鋳物や溶接など材料を液相まで変化させて形をつくる従来法よりも桁違いに低いエネルギーで物が形作られるという特徴を有する。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。

これまでの材料強度学をベースとしたアプローチによりこの固相接合メカニズムとその強度についての研究を進めた結果、固相接合現象における本質的な接合メカニズムは外力を用いて表面を非平衡な状態で接触をさせることにあることを見出した。このとき不安定な接触界面が平衡状態に向かう過程で接合が生じる。非平衡状態を生み出す外力は、コールドスプレープロセスでは粒子・基材の塑性変形によって生じる新生面の接触、常温接合 (SAB) プロセスでは高速アトムビームによる酸化皮膜除去といった活性化プロセスであり、接合に必要なエネルギーはこの活性化のためのエネルギーであると言い換えることができるようになった。

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されていない。また、現状のプロセスではそれを実現するための過程 (ガスを用いた粒子加速過程や真空排気など) で多くのエネルギーを消費していることもあり、接合に本当に必要なエネルギーを正しく理解し、それを効率良く実現できる次世代の固相接合技術が求められている。

2. 研究の目的

固相接合プロセスにおいて接合に必要な真の必要エネルギーは界面の接合強度を測ることで正しく理解が可能である。そして、この接合強度と接合のメカニズムを結びつけた議論が非常に重要である。

そこで、本課題では研究代表者らがこれまで築き上げてきた微視組織構造評価技術に基づく「固相接合材料の特異な組織学的知見」と超微小領域の強度を評価する「FIB 微小強度試験法」を発展させる事で微小領域の材料強度学の学術基盤を構築し、固相接合の本質である微小な接合界面での組織・構造・強度を正しく理解する。これらの技術を活用しながら固相接合材料の真の成膜メカニズムを理解し、施工に必要なエネルギーを省力化し、

高い密着強度を有する次の世代の固相接合材料開発のための基盤的知見の確立を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 試験片

試験には図 1 に示すコールドスプレー積層体を用いた。水アトマイズ法によって作製した平均粒径 37 μm の純銅 (福田金属箔粉工業 (株) 製, Cu-Atw-350) を施工粉末として用い、コールドスプレー法によってアルミニウム A5052 基材 (長さ 50 mm x 幅 50 mm x 厚さ 15 mm) 上に厚さ約 15mm の銅積層体を作製した。施工には高温・高圧型コールドスプレー装置 ((株) プラズマ技研工業, PCS-304) を使用した。施工条件を表 2 に示す。施工時の作動ガスには窒素を用い、作動ガス温度は 800°C、作動ガス圧力は 3 MPa とした。

試験片の断面 SEM 観察結果を図 2 に示す。非常に緻密な積層体が形成されていることがわかる。

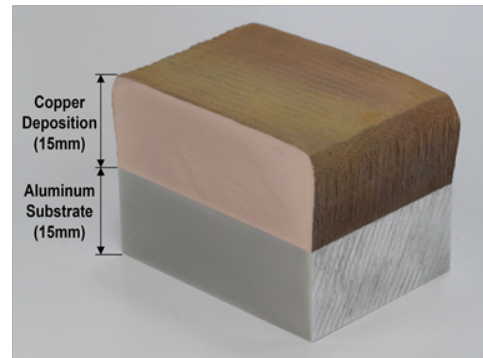


図 1 コールドスプレー銅積層体

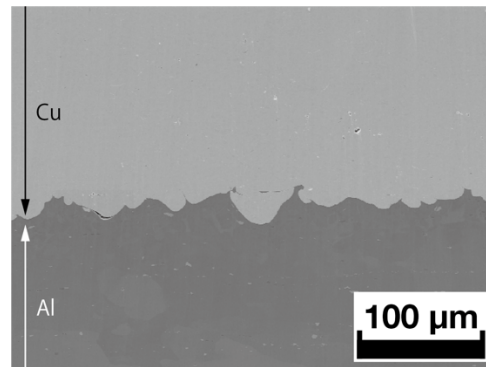


図 2 積層体断面観察結果

(2) 超微小強度試験

図 3 に超小型強度試験の様子を示す。本試験は FIB (集束イオン加工観察装置) を用いて任意の位置から試験片を採取し試験荷重を与えるものである。本試験により銅積層体・基材間の局所密着強度、および積層体を構成する粒子間の密着強度を測定した。図中 A から D 点の変位差および荷重測定用カンチレバーの変位に対応する P 点の移動量を計測することで、試験片に付与された荷重とひずみを知ることが可能である。

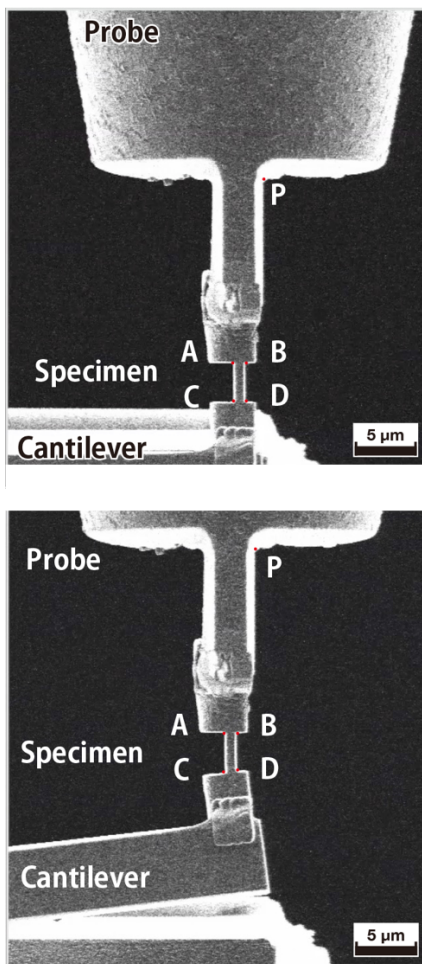


図3 超微小強度試験の様子

(3) 小型試験片およびオージェ電子分光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図4に示す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た。

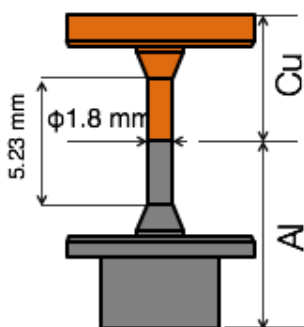
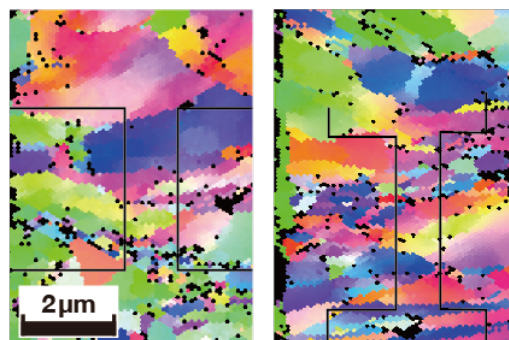
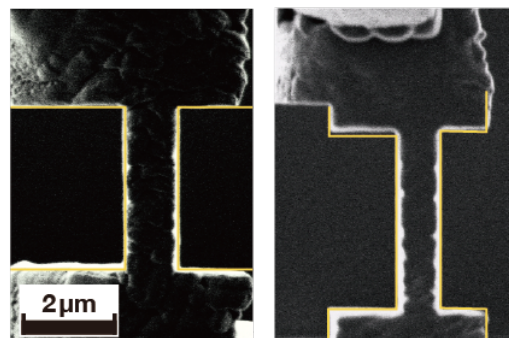


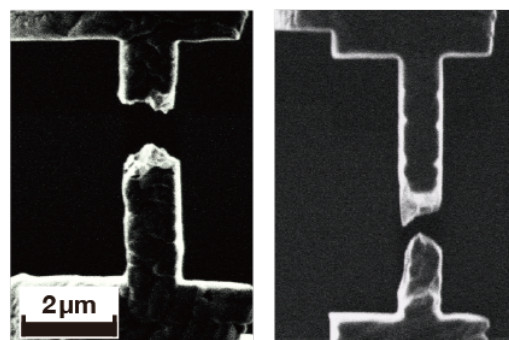
図4 界面強度測定用小型試験片



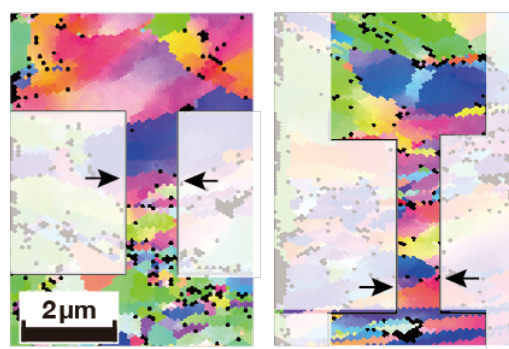
(a) 試験片採取位置のEBSD分析結果



(b) 超微小強度試験片



(c) 試験後の超微小強度試験片



(d) 破断位置と組織の関係

図5 超微小試験片を用いたコールドスプレー銅積層体内部の局所強度評価の様子と微視組織の関係。(d)図中の矢印が破断位置を示しておりいずれも粒子間界面で破断しており、その強度と組織に相関関係が見られた。

4. 研究成果

(1) 超微小試験片による局所強度評価

新たな超微小引張試験機を開発した。これに合わせて DIC (画像相関法) を援用することで、超微小試験片の荷重・ひずみを計測する強度測定を実施した。また、微小試験片を作製する際に SEM-EBSD (電子線後方散乱回折) 法を併用することで、微小試験片の結晶構造・方位などの微視組織情報の取得が可能である。この EBSD で得られた微視組織情報を同時に用いることで、微視組織と強度の詳細な関係を知ることに成功した (図 5)。界面での破壊力学的・材料力学特性評価手法を確立した。

これらの手法を用いてコールドスプレー法で作製された銅積層体・基材間の局所密着強度、および積層体を構成する粒子間の密着強度を測定した結果、その局所強度は一様ではなく、界面近傍の組織、特に結晶粒径に依存して強度が変わることを明らかにした。

(2) 成膜メカニズムの解明および接合エネルギーの評価

小型試験片を用いた接合界面強度試験後の SEM 観察結果を図 6 に示す。基材・積層体界面で破断しており、本接合体の巨視的な接合強度は約 90 MPa であった。この値は前述の局所強度と比べると非常に低い値であった。

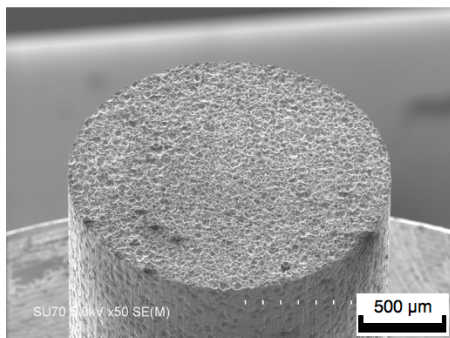


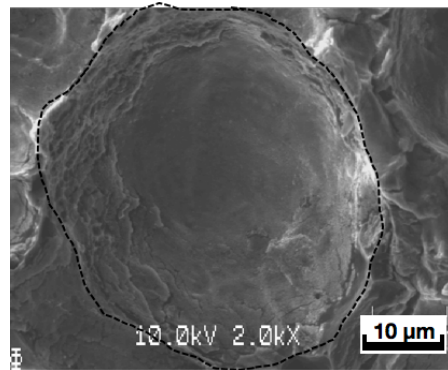
図 6 試験後の破面の様子

オージェ電子分光法により界面強度測定後の試験片の界面に存在する残留酸化皮膜の評価を実施した。界面強度測定後の試験片観察結果およびオージェ電子による酸素マップを図 7 に示す。良好な接合を得た箇所では破面に塑性変形の後である微小なディンプルが確認され、その部分では酸化皮膜が完全に除去されていることを明らかにした。特に粒子衝突時の塑性変形の小さな衝突粒子先端部では酸化皮膜が除去されていないことを実験的に証明した。これらの事実から施工時に大きく塑性変形することで酸化皮膜が除去された新生面が生成され接合するという固相接合現象の本質を実験的に証明した。

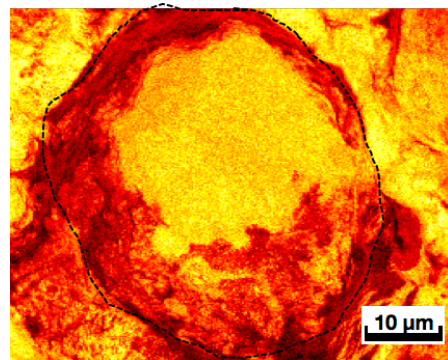
コールドスプレー施工時に生成された真の接合面積は相対的に小さく、その面積の割合と、巨視的な強度と超微小強度試験の結果から導かれた局所強度との関係は強い相関があ

り、これらの関係からコールドスプレー皮膜の真の接合エネルギーを推定できる手法を確立した。

本研究で確立した超微小引張試験技術を用いて、コールドスプレーの成膜メカニズムを解明した。この現象は他の固相接合プロセスでも同様であると考えられ、いかに効率よく小さなエネルギーで新生面を生成させ、材料同士を接触させるかが新しい固相接合プロセス実現の鍵となることを見出した。



(a) SEM 観察結果



(b) 酸素マッピング

図 7 接合界面の拡大 SEM 観察結果および酸素マッピング結果。中央部では酸素が多く残留しており、その箇所では接合が生じていないのがわかる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Yuji Ichikawa, Kazuhiro Ogawa, Critical Deposition Condition of CoNiCrAlY Cold Spray Based on Particle Deformation Behavior, Journal of Thermal Spray Technology, 査読有, 26, 2017, 340-349 DOI: 10.1007/s11666-016-0477-6
- ② Yuji ICHIKAWA, Ryotaro TOKORO, Kazuhiro OGAWA, Micro-Scale Strength Evaluation for Bonding Interface of Cold Sprayed Coatings, Materials Science Forum, 査読有, 879, 2016, 795-800 DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.879.795

- ③ Yuji ICHIKAWA, Kazuhiro OGAWA, Effect of Substrate Surface Oxide Film Thickness on Deposition Behavior and Deposition Efficiency in the Cold Spray Process, Journal of Thermal Spray Technology, 査読有, 24, 2015 1269-1276
- 〔学会発表〕(計 12 件)
- ① 所竜太郎, 市川裕土, 小川和洋, コールドスプレー金属金属皮膜の局所的な強度に及ぼす残留酸化皮膜の影響, 一般社団法人日本溶射学会 第 106 回(2017 年度秋季)全国講演大会, 2017
- ② 所竜太郎, 市川裕土, 小川和洋, 微小引張試験を用いたコールドスプレー金属皮膜の局所接合強度信頼性評価, 日本材料学会 第 66 期通常総会・学術講演会, 2017
- ③ Yuji ICHIKAWA, Ryotaro TOKORO, Kazuhiro OGAWA, Microscale adhesion strength evaluation of cold sprayed copper deposit, ITSC2017 (International Thermal Spray Conference and Exposition 2017), 2017
- ④ Yuji ICHIKAWA, Ryotaro TOKORO, Kazuhiro OGAWA, Micro-Scale Interface Strength Evaluation for Solid State Bonded Materials, 2016 M&M International Symposium for Young Researchers, 2016
- ⑤ 所竜太郎, 市川裕土, 小川和洋, 超微小試験片によるコールドスプレー皮膜の局所的接合強度評価, 一般社団法人日本溶射学会 第 103 回(2016 年度春季)全国講演大会, 2016
- ⑥ 所竜太郎, 市川裕土, 小川和洋, 超微小試験片を用いたコールドスプレーコーティングの局所的接合エネルギー評価, 日本機械学会 東北学生会 第 46 回学生員卒業研究発表講演会, 2016
- ⑦ Yuji ICHIKAWA, Ryotaro TOKORO, Kazuhiro OGAWA, Micro-Scale Strength Evaluation for Bonding Interface of Cold Sprayed Coatings, THERMEC'2016, 2016
- ⑧ 中西貴大, 市川裕土, 鈴木研, 三浦英生 原子配列の秩序性を考慮した粒界強度評価手法の開発, 日本機械学会 東北支部第 51 期総会・講演会, 2016
- ⑨ Takahiro Nakanishi, Takeru Kato, Yuji Ishikawa, Ken Suzuki, Hideo Miura, Measurement of the Strength at Grain Boundaries in Electroplated Copper Thin-Film Interconnections, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2015
- ⑩ Takahiro Nakanishi, Takeru Kato, Yuji Ishikawa, Ken Suzuki, Hideo Miura, Development of Measurement Method of the Strength of a Grain Boundary, ATEM'15, 2015
- ⑪ 中西貴大, 市川裕土, 鈴木研, 三浦英生, 微小引張試験法を用いた結晶粒界強度測定, 日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス, 2015
- ⑫ 市川裕土, 小川和洋, 固相接合材料の接合界面微小領域における強度と組織評価法に関する検討, 日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス, 2015

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市川 裕土 (ICHIKAWA, Yuji)
 東北大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：80451540