

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21760552

研究課題名(和文) 金属/セラミックス接合界面の測定応力によるせん断強度の定量的評価

研究課題名(英文) Evaluation of shear strength on metal/ceramics interface by stress measurement

研究代表者

長谷川 誠 (HASEGAWA MAKOTO)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号：50376513

研究成果の概要(和文)：金属とセラミックスが接合したコーティング材料、電子デバイスなどでは、材料内の残留応力および外部負荷によるせん断応力による界面剥離が問題となっている。本研究では熱遮蔽コーティング材料をモデル化した材料を作製し、材料中の Al_2O_3 のせん断応力の状態およびモード II での界面剥離エネルギー開放率を求めた。応力成分は EBSD 法を用いて得られる Al_2O_3 の結晶方位の情報とレーザーを用いた蛍光分光法により得られるピーク的位置情報より算出し、応力成分を変換することで、せん断応力成分を求めた。

研究成果の概要(英文)：Delamination of an interface under shear loading by the residual stress of the material or mechanically applied load is one of the problem in metal/ceramics bonded interfaces such as coating materials and electric devices. In this research, modeled materials of thermal barrier coatings are formed by diffusion bonding and air plasma spray method. Stress distribution of Al_2O_3 and interfacial strain energy release rate in mode II loading condition on Ni(Pt)Al/ Al_2O_3 interface were evaluated. Stress components were decided by the crystal orientation of Al_2O_3 measured from EBSD technique and stresses measured from the photo-stimulated luminescence spectrum method. Shear stress components were decided by converting the stress component.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：強度・靱性・界面・せん断応力・結晶方位・蛍光分光法

1. 研究開始当初の背景

近年、コーティング材料、電子デバイスなど金属とセラミックスが接合した材料が多く利用されている。材料内の残留応力および外部負荷によるせん断応力によって界面剥離が生じ、コーティング材料やデバイスの信

頼性が著しく低下することが問題となっている。

従来、界面剥離や破壊の問題に関しては、界面に垂直な方向へ力が加わるモード I での剥離に主眼が置かれており、報告者も局所応力測定と結晶方位測定の両方の情報をもと

に Al_2O_3 の応力成分を実験的に求める手法を確立し、応力基準でのモード I での剥離開始条件を明らかにした。また、Cu と単結晶 Al_2O_3 の接合体を対象に、エネルギー基準でのモード I での接合界面の剥離進展条件を界面剥離エネルギー開放率により検討してきた。しかし、界面にせん断応力が加わるモード II での界面剥離の問題は、せん断応力下での界面力学特性が重要であるにもかかわらず、剥離の開始および進展についての定量的評価の試みは非常に少ない。これまでに界面にせん断負荷が加わるモード II での剥離の開始に影響を与える応力に着目した国内・国外の研究は、主に 2 種類に分類される。1 つ目は、理論的解析からの手法である。モード II での剥離開始についての研究例は極めて少ないが、主に第一原理計算を用いて解析されている(N. I. Medvedeva et al. (2004))。しかし、金属とセラミックスの特定の結晶面での界面強度しか計算できないことなど、その結果を実際の材料には応用できない。2 つ目は実験的評価手法である。マクロな試験片を用いて、接合界面にせん断負荷を加え、界面が完全に剥離したときの荷重をもとに接合界面強さを測定する手法が用いられている。しかし、接合体では界面で応力分布を持ち、測定される応力が寸法や試験方法依存性を持つてしまうため、得られた応力値を物理量としてとらえ議論することは難しく、接合部材の設計などで強さの基準として用いることができない。また、この手法は、コーティング材料や電子デバイスには適用できない。

このように、理論的解析は少なく、実際の材料にも適用できない。また、マクロな手法を用いた実験的評価は多いものの、局所的な場所による応力状態や分布を実験的に求めてせん断負荷による剥離現象との関連を調べた報告は極めて少なく、また不明な点が多い。界面にせん断負荷が加わるモード II での剥離進展については、実験的評価手法として最近になってインデントレーション法が開発されている(MR. Begley et al. (2000), A. Vasinonta et al. (2001))。界面剥離先端に純粋なモード II を生じさせることができるが、剥離の進展挙動をこの手法では観察できず、剥離駆動力が小さいという問題も残されている。これらが信頼性を向上させるための障害となっている。そのため、界面近傍において局所領域での応力測定からせん断応力状態などを実験的に求め、剥離の開始、進展を定量的に解釈する手法の確立が強く求められている。

2. 研究の目的

(1) Al_2O_3 の応力成分を実験的に求める手法を発展させ、 Al_2O_3 のレーザーを絞ったの蛍光分光法による局所応力測定と電子線後方

散乱(EBSD)法による結晶方位測定の両方の情報をもとに、界面に生じるせん断応力成分を実験的に求める手法を開発する。

(2) 熱遮蔽コーティング材料をモデル化した Ni-26Al、Ni-40Al、Ni-37Al-10Pt-0.5Hf (mass%)合金(以後、Ni(Pt)Al とする)と単結晶あるいは多結晶 Al_2O_3 との接合体を作製し、接合体にせん断負荷を加えた状態での界面近傍での Al_2O_3 のせん断応力の状態、分布を調べる。また、界面に剥離を導入した接合体についても、剥離先端近傍についてせん断応力の状態、分布を調べ、測定結果から界面剥離機構や剥離開始条件の解明を行う。また、剥離進展条件の解明のため、モード II での界面剥離エネルギー開放率を求める。それらの結果をもとに、剥離開始および進展を定量的に評価する手法を検討する。

3. 研究の方法

(1) 多結晶 Al_2O_3 のせん断応力下での応力状態決定手法の確立

①せん断応力成分算出手法の確立：蛍光分光法はレーザーを絞って Al_2O_3 に照射し、発生する Al_2O_3 中に含まれる Cr^{3+} からの 2 つの蛍光ピーク (R_1 , R_2 ピーク) の位置変化量 (Δv_1 , Δv_2) から Al_2O_3 の応力を求めるもので、応力成分は結晶方位の情報をもとに算出する。測定時の空間分解能は $1\mu\text{m}$ 程度と結晶粒 1 つに対応するため、測定領域内を単結晶と仮定することができる。自作の小型力学試験機を用いて、結晶方位が既知の Al_2O_3 単結晶試料に無負荷状態から力学的負荷を加え、せん断負荷を加える。せん断負荷が加わる領域を蛍光分光法で応力を測定し、結晶座標系の応力成分から試料座標系を基準としたせん断応力成分に変換し、実験的に算出できることを確認する。

②せん断応力成分算出手法の Al_2O_3 多結晶への適用：多結晶 Al_2O_3 に力学的負荷を加え、せん断負荷が加わる領域の結晶方位が未知の領域について、既に確立している電子線後方散乱(EBSD)法による結晶方位測定手法と②のせん断応力成分算出手法を適用し、多結晶 Al_2O_3 に対して、それぞれの結晶粒におけるせん断応力成分を算出できることを確認する。

(2) Ni(Pt)Al/ Al_2O_3 作製

Ni-26Al、Ni-40Al、Ni-37Al-10Pt-0.5Hf (mass%)合金 (Ni(Pt)Al 合金)をアーク溶解により溶製する。Ni(Pt)Al 合金を用いて、Ni(Pt)Al/単結晶 Al_2O_3 および Ni(Pt)Al/多結晶 Al_2O_3 接合体を高真空ホットプレスにより作製する。1523 K で 24 時間、3MPa の応力を負荷して接合させることで健全な接合体を作製する。接合後、剥離や未接合領域が存

在する場合は、接合条件を変化させ剥離領域をなくす。剥離や未接合領域の確認はマイクロスコープで観察して行う。

(3) 接合体のせん断応力下での剥離進展条件の決定

①試験片作製方法：試験に適した試験片を作製する手法を確立する。試験片は Barb および Pushout 試験片を用いる。界面への予き裂は、繰り返し負荷を加えることで導入する。また、多結晶 Al_2O_3 を用いた接合体の場合、容易に界面剥離が観察できないことからマイクロスコープで観察しながら導入する。

②せん断応力下での剥離進展条件の決定：作製した予き裂を導入した Ni(Pt)Al/単結晶 Al_2O_3 試験片に無負荷状態から力学的負荷を加え、剥離進展挙動を観察する。また、荷重と剥離進展距離から界面剥離エネルギー開放率を求める。

(4) 接合体の分光装置下でのせん断応力下での応力状態の決定

①試験片作製方法：力学試験機の使用と試験片の有効利用のため、小型の Pushout 試験片を用いて力学試験を行う。界面への予き裂導入は、負荷方向に繰り返し負荷を加えることで行う。試験片の小型化により予き裂の視認が難しく、試験片を急速に破壊させないためアコースティックエミッション(AE)も同時に測定しながら行う。

②溶射による試験片の作製：21年度の接合体作製法においては、界面に NiAl_2O_4 等の複相酸化物が形成してしまい、上記試験において界面の強度が著しく低下してしまったことから、遮熱コーティングを模擬した材料を作製する。Ni(Pt)Al 合金上に大気プラズマ溶射法により ZrO_2 をコーティングし、さらに大気熱暴露を行うことにより、Ni(Pt)Al/多結晶 Al_2O_3 界面を得る。

③試験片のせん断応力状態の決定：作製した予き裂未導入および導入した Ni(Pt)Al/単結晶 Al_2O_3 試験片について小型力学試験機を用いて、無負荷状態から力学的負荷を加え、せん断応力成分算出手法を適用し、界面近傍での応力状態、分布を明らかにする。また、予き裂未導入および導入した Ni(Pt)Al/多結晶 Al_2O_3 試験片についても各結晶粒の結晶方位を測定後、同様な手法で界面近傍での応力状態、分布を明らかにする。

④結果のまとめ：最大せん断応力値や応力状態から結晶方位の違いが接合界面強度に及ぼす影響や剥離発生に最も関係のある応力成分を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 作製した接合界面の状態

図1は真空中、1523 K で 36 時間、3MPa

の応力を負荷して Ni(Pt)Al と単結晶 Al_2O_3 を接合させた一例である。この条件では健全な接合体は作製できず、一割ほど剥離か未接合の領域が存在するものの、さらに時間と応力を負荷することにより、マイクロスコープレベルでは剥離領域が見られない接合体が作製できた。しかしながら、ちょっとした負荷で界面が剥離してしまい、界面強度が予想以上に弱いことから、接合時に界面に何かが生じたと考え、接合体の界面近傍を対象として TEM を用いた観察を行った。図2は、剥離の見られなかった Ni(Pt)Al/単結晶 Al_2O_3 接合体の界面近傍を観察した結果である。生成物が界面に平行に連続して、厚さ 10nm 程度で存在していることがわかる。この生成物が何かを判断するために、剥離した界面を対

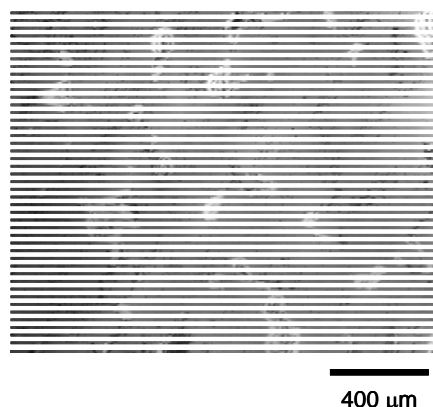


図1 Ni(Pt)Al/単結晶 Al_2O_3 界面に存在する剥離領域の一例

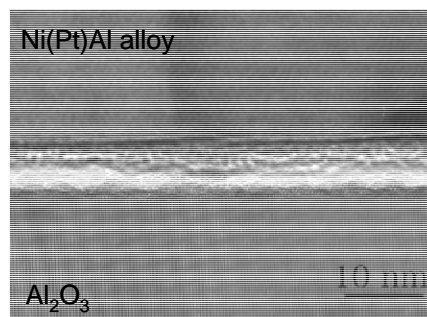


図2 剥離の見られなかったNi(Pt)Al/単結晶 Al_2O_3 接合体の界面近傍。界面内に生成物(複相酸化物)が見られる。

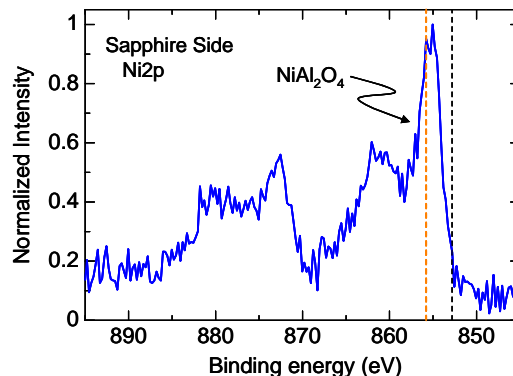


図3 XPS解析の一例。剥離した界面の単結晶 Al_2O_3 側のNi2pから NiAl_2O_4 の存在を示すピークが見られる。

象として、XPSにより構造を調べた。図3は、剥離した界面の単結晶 Al_2O_3 側についてXPS解析を行った一例である。866eV付近にピークが見られるが、このピークは NiAl_2O_4 の存在を示している。したがって、界面が弱いのは生成した界面に NiAl_2O_4 等の複相酸化物が形成したためと考えられる。

そこで、Ni(Pt)Al合金上に大気プラズマ溶射法により ZrO_2 をコーティングし、さらに大気熱暴露を行うことにより、Ni(Pt)Al/多結晶 Al_2O_3 界面を作製し、試験に供した。

(2) 接合界面における応力成分

レーザーを絞り、空間分解能を $1\mu\text{m}$ 程度とし、2つの蛍光ピークの位置変化($\Delta v_1, \Delta v_2$)を測定することで、一つの結晶粒における応力を測定することができる。かつ同一結晶粒の結晶方位を測定することで、それぞれのピークでのピーク位置変化量と応力関係 $\Delta v_{ij} = \Pi_{ij} \sigma_{ij}$ から、異方性を利用して各結晶粒における応力成分を、得られる式①、②から算出することが可能となる。ここで、 $\sigma_y \approx 0$ と仮定している(表面のため)。

$$\Delta v_1 = \Pi_x^{(1)} \sigma_x + \Pi_z^{(1)} \sigma_z \quad \text{①}$$

$$\Delta v_2 = \Pi_x^{(2)} \sigma_x + \Pi_z^{(2)} \sigma_z \quad \text{②}$$

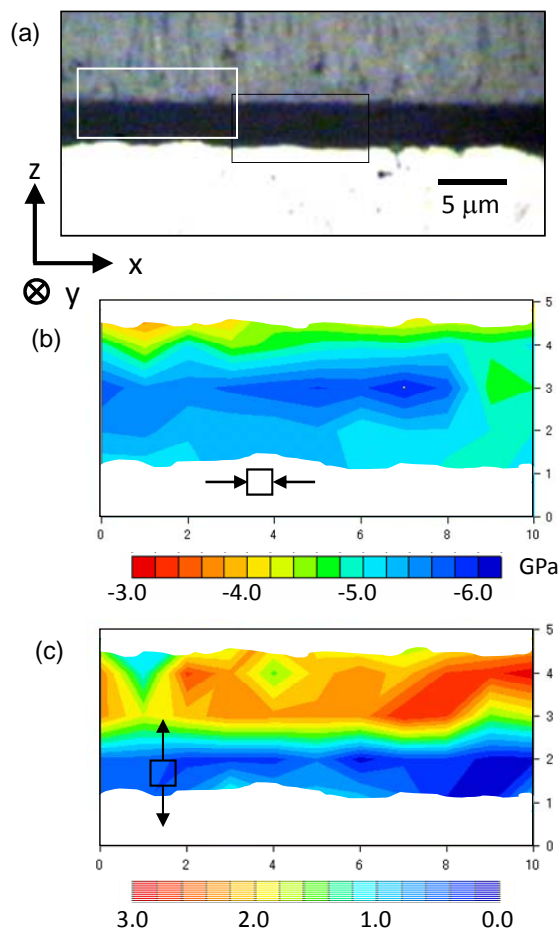


図4 負荷を加えた Al_2O_3 から応力成分を算出した一例。(a) OM写真、(b) x方向の応力分布、(c) z方向の応力分布

この手法により、剥離発生に最も関係のある応力成分および応力値を特定することができる。さらには、得られた応力 σ_x, σ_z は結晶座標系の応力成分であり、界面を基準とした応力成分ではないため、応力のモールドを用いて界面に加わるせん断応力成分を算出することが可能になる。

Ni(Pt)Al/多結晶 Al_2O_3 試験片に負荷を加えた状態において、結晶方位分布が既知の Al_2O_3 多結晶を対象として蛍光分光法により2つのピークの位置を特定し、その情報を基に応力成分を求めた。レーザーの焦点は表面に合わせて測定している。図4は負荷が加わっている Al_2O_3 の応力成分を測定した一例である。(a)は測定した領域の組織であり、(b)はx方向、(c)はz方向の応力分布を示している。y方向は表面を測定しているため、応力が開放されていると考えゼロとした。Ni(Pt)Al合金に近い Al_2O_3 の応力はx方向に高い圧縮応力、z方向に低い引張り応力が働いており、Ni(Pt)Al合金から離れるにつれてx方向の圧縮応力は低くなり、z方向の引張り応力は高くなっていることがわかり、これらの応力成分から、せん断応力成分も応力の変換により取りだせることが見出された。

従来は静水圧状態を仮定することにより平均応力しか求めることができなかったが、結晶方位の情報を用いることで、応力成分を分離して、各応力成分での応力分布を求めることができるようになり、かつ、応力変換によりせん断応力成分も取り出せた。十分な解析は今後も必要ではあるが、応力成分を用いた界面での剥離発生を理解する手法が見出され、この手法による解析は有効と思われる。

(3) せん断負荷による界面破壊靱性

試験片の有効利用のため、Barb試験片から小型のPushout試験片を用いて力学試験を行った(図5)。これにより、溶射とその後の熱暴露により作製したNi(Pt)Al/多結晶 Al_2O_3 試料についても試験が可能となった。

図6はPushout試験における荷重-変位曲線の一つである。負荷の初期においては、

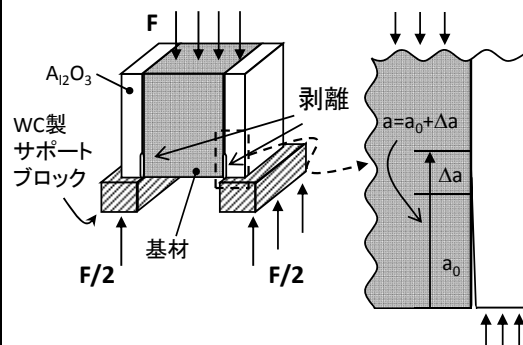


図5 Pushout試験片形状と負荷方向

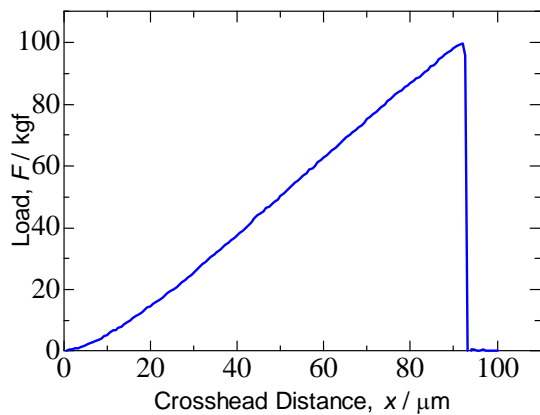


図6 荷重-変位曲線の一例

試験機系全体のコンプライアンスの変化によると思われる非線形な挙動を示すものの、その後は最大荷重まで、おおむね線形に荷重が増大している。最大荷重まで到達後、界面近傍での剥離により荷重がゼロとなった。

Ni(Pt)Al/多結晶 Al_2O_3 試験片の界面剥離エネルギー開放率は $250\sim 50\text{J/m}^2$ と広い範囲に分布した。熱暴露時間の増大に伴い界面剥離エネルギー開放率が低下し、また、Ni(Pt)Al合金側の降伏応力の低下に伴い界面剥離エネルギー開放率が増大する傾向にあった。熱暴露に伴い、 Al_2O_3 層が形成し Ni(Pt)Al/多結晶 Al_2O_3 試験片となるが、残留応力が熱暴露時間に伴い高くなるため、剥離エネルギーが低下したと考えられる。一方、降伏応力の低下に伴い、き裂先端の塑性域が大きくなるためエネルギーが散逸し、剥離エネルギーが増大したと考えられる。

以上のことから、溶射とその後の熱暴露による Ni(Pt)Al/多結晶 Al_2O_3 試験片の作製とその後の解析はある程度成功しているものの、生成する Al_2O_3 層の厚さや Ni(Pt)Al の降伏応力の制御が難しく、条件を一定とした試験がかなり難しいことから、より詳細な実験・解析に使用できる Ni(Pt)Al/単結晶 Al_2O_3 、Ni(Pt)Al/多結晶 Al_2O_3 試験片の作製には、 H_2 などの還元雰囲気中でのホットプレスによる拡散接合が求められる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 誠 (HASEGAWA MAKOTO)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号：50376513

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者