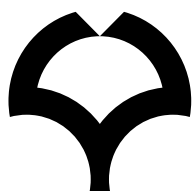


大阪大学

接合科学共同利用・共同研究拠点

共同研究報告書

2020 年度



大阪大学 接合科学研究所
Joining and Welding Research Institute
Osaka University



大阪大学接合科学研究所は、2009年度に文部科学省から「接合科学共同利用・共同研究拠点」として認定され、溶接工学・接合科学に関する我が国で唯一の総合研究所として、国内外から広く共同研究員を受け入れている。

本研究所の共同研究員に係る公募課題には、「一般公募研究課題」と「先導的重点課題」の2種類の区分を設けている。一般公募研究課題は、従前までの各研究分野単位での共同研究課題に関するものであり、2010年度より開始した先導的重点課題では、当研究所として重点的に取り組むべき研究課題を選定し、複数の共同研究員と研究所教員がチームとして参加して当該課題に取り組むものである。特に、後者の先導的重点課題においては、国内外での多様な学術領域との連携研究を通じて、接合科学共同利用・共同研究拠点の発展に資することを目的とする。さらに、2015年度より国際共同研究員制度を新たに設け、溶接・接合分野の世界拠点として貢献することを目指している。

2020年度においては、以下に示す先導的重点課題を選定し、遂行してきた。

- ・溶融加工プロセスでの凝固割れ発生現象の解明とその防止技術の構築(継続/役割分担型)
(代表申請者:門井 浩太 准教授)
- ・溶接・接合技術におけるデジタルツインに関する研究(継続/役割分担型)
(代表申請者:麻 寧緒 教授)
- ・レーザ溶接プロセスのモデリングと適応性技術の開発(新規/FS型)
(代表申請者:佐藤 雄二 准教授)

2020年度実施の一般公募研究課題と先導的重点課題への参加人数は下表の通りである。

一般公募研究課題		先導的重点課題	
国内共同研究員	国際共同研究員	国内共同研究員	国際共同研究員
186人	17人	10人*	2人

*一般公募研究課題との重複申請課題を含む。

なお、2021年度に実施する先導的重点課題として、次の3テーマを選定している。

- ・溶接・接合技術におけるデジタルツインに関する研究(継続/役割分担型)
(代表申請者:麻 寧緒 教授)
- ・レーザ溶接プロセスのモデリングと適応性技術の開発(継続/役割分担型)
(代表申請者:佐藤 雄二 准教授)
- ・構造用材料溶接部の水素割れ評価手法の高度化に関する研究(新規/FS型)
(代表申請者:三上 欣希 准教授)

共同研究 題目一覧

***** 先導的重点課題 *****

溶融加工プロセスでの凝固割れ発生現象の解明とその防止技術の構築

- | | | | | |
|---|--------------------|------------|-------|-------|
| 1. 金属積層造形における凝固割れ評価試験片形状の検討 | 東京都立産業技術
研究センター | 副主任研
究員 | 千葉 浩行 | ・・・ 1 |
| 2. 溶融加工プロセスでの凝固割れ発生現象の解明とその防止技術の構築
大型装置を用いた高Mg含有アルミニウム合金の双ロールキャストイング | 群馬大学 | 助教 | 西田 進一 | ・・・ 3 |

溶接・接合技術におけるデジタルツインに関する研究

- | | | | | |
|---|--------|------------|----------------|-------|
| 1. Prediction of temperature field from a sparse data set | 和歌山大学 | 教授
大学院生 | 呉 海元
張 継偉 | ・・・ 5 |
| 2. 溶接高温割れ問題に対するAI強化学習の応用 | 大阪府立大学 | 准教授
助教 | 柴原 正和
生島 一樹 | ・・・ 7 |

レーザー溶接プロセスのモデリングと適応性技術の開発

- | | | | | |
|---|------------------|------------------------|-----------------|--------|
| 1. 数値シミュレーションによる熱流体解析 | 東京工科大学 | 准教授
大学院生 | 大久保 友雅
越地 駿人 | ・・・ 9 |
| 2. 残留応力低減のためのステンレス鋼のレーザー溶接における予熱の効果 | 鹿児島県工業技術
センター | 研究専門
員 | 瀬知 啓久 | ・・・ 11 |
| 3. 16kW ディスクレーザーを用いたステンレス鋼の溶接における溶融池挙動の解明 | 石川県工業試験場 | 主任研究
員
専門研究
員 | 舟田 義則
山下 順広 | ・・・ 13 |

***** 一般公募研究課題 *****

*については、先導的重点課題に掲載

接合プロセス研究部門

【エネルギー制御学分野】

- | | | | | |
|--|-----------|----------|----------------|--------|
| 1. タンデム型旋回流プラズマ溶射装置を用いた液相前駆体溶射による酸化物半導体皮膜の高速形成 | 足利大学 | 教授 | 安藤 康高 | ・・・ 15 |
| 2. 三次元粒子法シミュレーションを用いた埋もれアーク溶接中の電圧振幅制御の周波数が埋もれ空間挙動に及ぼす影響についての検討 | 熊本大学 | 教授
助教 | 寺崎 秀紀
古免 久弥 | ・・・ 17 |
| 3. 熱プラズマ流によるナノ材料合成反応の探索と輸送現象の解明 | 産業技術総合研究所 | 主任研究員 | 平山 悠介 | ・・・ 19 |
| 4. 溶接アーク現象, 熔融池現象および溶接輸送現象解析
外部磁場を用いた高品質・高効率GMA溶接の研究
外部磁場がアークの形状およびビード形状に及ぼす影響 | 琉球大学 | 准教授 | 松田 昇一 | ・・・ 21 |
| 5. Plasma-MIG ハイブリッド溶接手法におけるアルミニウム材の溶接技術の確立 | 宮崎大学 | 准教授 | 湯地 敏史 | ・・・ 23 |

【エネルギー変換機構学分野】

- | | | | | |
|--|-------------|------------------------------|--------------------------------------|--------|
| 1. 金属/樹脂接合に向けた新規大気圧プラズマの開発 | 名城大学 | 教授 | 内田 儀一郎 | ・・・ 25 |
| 2. 四元素混合粉体ターゲットを用いた薄膜の作製 | 佐世保工業高等専門学校 | 教授 | 川崎 仁晴 | ・・・ 27 |
| 3. ナノ粒子制御プラズマ化学気相堆積法によるSiN _x / SiO ₂ 混合薄膜の低温製膜 | 九州大学 | センター長・主幹教授
教授
教授
助教 | 白谷 正治

古閑 一憲
板垣 奈穂
鎌滝 晋礼 | ・・・ 29 |
| 4. プラズマ-材料相互作用の解明と先進的な表界面制御プロセスの研究
酸化物半導体の欠陥の発生と修復のメカニズムの解明 | 産業技術総合研究所 | 上級主任研究員 | 布村 正太 | ・・・ 31 |

【加工プロセス学分野】

<学内>

1. アディティブマニュファクチャリングによる三次元配線の形成 大学院工学研究科 准教授 福本 信次
2. 導電性樹脂材の低融点金属架橋構造への微細金属凝集による高伝導化 大学院工学研究科 助教 松嶋 道也

【レーザープロセス学分野】

1. 高精度、高密度な選択的レーザー溶融法の開発のための欠陥形成因子の解明 近畿大学 大学院生 有村 恒良 … 33
2. 軸方向放電励起 CO₂レーザーによる薄板ガラスの穴あけ加工・切断加工 山梨大学 准教授 宇野 和行 … 35
3. 簡易計算モデルと機械学習を組み合わせたレーザー加工 CPS の開発 東京工科大学 准教授 大学院生 大久保 友雅 越地 駿人 … 37
4. エネルギービームと物質との相互作用現象の解明
超短パルスレーザーによる加工プロセスに関する研究 宮崎大学 准教授 甲藤 正人 … 39
5. 短パルスレーザーによる色中心生成に関するモデル構築 産業技術総合研究所 主任研究員 加藤 進 … 41
6. レーザ加工におけるビームと材料の相互作用ならびにレーザー加工現象の解明
レーザープラズマ制御による半導体の微細加工に関する研究 大阪産業大学 教授 草場 光博 … 43
7. 円偏光マルチパルスフェムト秒レーザーアブレーションで Ti³⁺:Al₂O₃ 単結晶に形成されるナノホール
の形態 秋田大学 教授 小玉 展宏 … 45
8. レーザブレイジングによる異種材料接合に関する研究 鹿児島県工業技術センター 研究専門員 瀬知 啓久 … 47
9. 各種材料のレーザー接合性とその接合部の特性評価:フェーズフィールドモデルを用いた、レーザークラッキングにおける割れ発生機構の解明 武蔵野大学 教授 高石 武史 … 49

10. Creation of nanotopographical patterns on titanium surface using femtosecond laser on which proliferation and calcification of preosteoblastic cells are accelerated	東京医科歯科大学	助教	陳 鵬	… 51
11. 16 kW ディスクレーザーを用いたキーホール型レーザー溶接におけるスパッタの発生機構の解明に関する実験的研究	近畿大学	教授	中野 人志	… 53
12. レーザ加工におけるビームと材料の相互作用ならびにレーザ加工現象の解明 複合レーザビーム照射による新しい表面機能の創成	京都大学	准教授	橋田 昌樹	… 55
13. ブルー半導体レーザーによる純銅および純アルミ薄板の熔融特性	石川県工業試験場	主任研究員 専門研究員	舟田 義則 山下 順広	… 57
14. レーザクラッティングおよび積層造形技術の開発 –マルチビームレーザー金属堆積法を用いた Co-Cr 合金の積層造形–	大阪産業大学	教授	部谷 学	… 59
15. レーザを用いた新機能創成技術の開発 生体材料薄膜表面のレーザー照射による結晶化技術の検討	近畿大学	助教	三上 勝大	… 61
16. 数サイクルレーザーパルスで励起される短距離伝搬型表面プラズモン・ポラリトンによる表面ナノ周期構造生成	東京農工大学	准教授	宮地 悟代	… 63
17. 感染症対策の社会実装を加速するマテリアル関連技術の開発	秋田大学	准教授	宮野 泰征	… 65
18. レーザー加工現象及び飛散粒子の評価	若狭湾エネルギー研究センター	主査研究員	山田 知典	… 67
19. 高品質な純銅溶接を実現する青色半導体レーザー援用ハイブリッドレーザーシステムの開発に関する研究	近畿大学	教授	吉田 実	… 69
< 学内 >				
1. ダイヤモンドカプセルの高品質化	レーザー科学研究所	教授 大学院生	重森 啓介 川崎 昂輝	
2. LDレーザー照射による高強度軽合金表面構造化と異材接合性の評価	大学院工学研究科	講師	安田 清和	

接合機構研究部門

【溶接機構学分野】

1. 限界 CTOD の確率分布を考慮した有意差検証	海上技術安全研究所	研究員	小沢 匠	・・・ 71
2. 複雑な塑性ひずみ履歴を経た鋼材の耐脆性破壊特性高精度予測のための研究	東京大学	教授 大学院生	川畑 友弥 小菅 寛輝	・・・ 73
3. 機械学習を用いた溶接シミュレーション手法の高度化	物質・材料研究機構	主任研究員	北野 萌一	・・・ 77
4. In718 三次元積層造形のクリープ劣化挙動の解明 – 熱間等方性加圧(HIP)の高圧化によるクリープ劣化挙動の変化を評価 –	西日本工業大学	教授	高橋 雅士	・・・ 79
5. 異材界面の微細構造の観察、評価及び制御 酸化膜/ワイドバンドギャップ半導体の異種接合界面における構造解析	物質・材料研究機構	グループリーダー 主任エンジニア 主任エンジニア	生田目 俊秀 池田 直樹 大井 暁彦	・・・ 81

< 学内 >

1. 急速加熱液相エピタキシャル成長により作製した半導体微細構造の結晶性評価	大学院工学研究科	准教授 招へい研究員 大学院生 大学院生	志村 考功 國吉 望月 岡本 昂大 山口 凌雅	
2. ナノ構造解析に基づく同種・異種材接合部の高信頼化組織制御	大学院工学研究科	教授 助教 大学院生 大学院生 大学院生 大学院生	廣瀬 明夫 松田 朋己 大垣 俊也 川端 玲 木村 真之介 山際 大貴	

【接合界面機構学分野】

1. 発泡直後のポーラスアルミニウムと金属板の塑性流動を利用した接合	群馬大学	教授 教授 大学院生	天谷 賢児 半谷 禎彦 大塚 駿	・・・ 83
2. AZ31 マグネシウム合金の線形摩擦接合	立命館大学	教授	飴山 恵	・・・ 85
3. 鉄鋼材料用接合ツール形状が接合温度におよぼす影響	近畿大学	教授	生田 明彦	・・・ 87
4. 大荷重摩擦攪拌プロセスによるマグネシウム合金の組織制御	大阪産業技術研究所	研究主任	木元 慶久	・・・ 89

5. 鉄鋼材料の摩擦攪拌接合(FSW)と継手の機能評価(球面ツールを用いた点接合技術の開発)	広島県立総合技術研究所	副部長 主任研究員 研究員 研究員	坂村 勝 松葉 朗 大田 耕平 山形 亮太	・・・ 91
6. 低融点アルミニウムプリカーサを用いたポーラスアルミニウムの修復	群馬大学	助教	鈴木 良祐	・・・ 93
7. ポリフェニレンスルフィドとアルミニウム合金の摩擦攪拌重ね接合	大阪産業技術研究所	研究主任	長岡 亨	・・・ 95
8. 高 Mn 鋼の摩擦攪拌接合技術の確立と接合機構の解明	物質・材料研究機構	主幹研究員	柳樂 知也	・・・ 97
9. 摩擦圧接を用いたポーラスアルミニウムと樹脂の接合	群馬大学	教授 大学院生 大学院生	半谷 禎彦 安藤 瑞季 松島 慶幸	・・・ 99
10. 発泡アルミニウムへのプレス加工が気孔形状に及ぼす影響の X 線その場観察	群馬大学	教授 大学院生 大学院生	半谷 禎彦 大橋 政孝 川戸 大輔	・・・ 101
11. 異種合金からなるポーラス金属の作製	群馬大学	教授 大学院生	半谷 禎彦 永井 孝直	・・・ 103
12. 摩擦攪拌接合を利用したプリカーサ作製と発泡の同時プロセスの開発	群馬大学	教授 大学院生	半谷 禎彦 諸橋 寛海	・・・ 105
13. A1050 のポピンツール摩擦攪拌接合におけるショルダ縁部の曲率半径がバリの形成および接合部の板厚に与える影響	福井大学	助教 大学院生	三浦 拓也 苗 暉淋	・・・ 107
14. 銅コーティングオーバーパックに適用する摩擦攪拌接合技術の開発	秋田大学	准教授 主席研究員 大学院生	宮野 泰征 木村 光彦 花井 惇弥	・・・ 109
15. 窒化珪素製ツールを用いた 15mm 厚鋼板の摩擦攪拌接合	龍谷大学	講師	森 正和	・・・ 111

【複合化機構学分野】

1. バイオシリカ/ローズベンガル複合体による新規光抗菌剤の開発	関西大学 北海道大学病院	教授 講師 医員	川崎 英也 宮治 裕史 西田 絵利香	・・・ 113
2. 電気化学プローブ顕微鏡によるナノ電気化学解析の応用	東北大学	准教授	熊谷 明哉	・・・ 115
3. その場合成法により作製したCNT分散Al-Al ₃ Zr 複合材の摩擦摩耗特性	東京大学	特任教授	古月 文志	・・・ 121

<学内>

- | | | | |
|---|----------|------------|----------------|
| 1. 電磁エネルギー支援プロセスを利用した金属・半導体材料の機能制御 | 大学院工学研究科 | 教授 | 井藤 幹夫 |
| 2. ナノ多結晶体の弾性率計測を通じた機能性焼結材の機械特性の解明 | 大学院工学研究科 | 助教
大学院生 | 長久保 白
木元 万聡 |
| 3. 超高精細表面性状分析による古代青銅鏡の摩滅痕生成過程の解明 | 大学院文学研究科 | 教授 | 福永 伸哉 |
| 4. 第一原理計算による固溶元素の力学特性への振舞いと界面構造・界面特性の解明 | 大学院工学研究科 | 准教授 | 吉矢 真人 |

接合評価研究部門

【接合構造化解析学分野】

- | | | | | |
|--|------------------|---------------------|-------------------------|-------|
| 1. 陽解法と陰解法のハイブリット FEM 解法 – ショットピーニングの数値解析手法の検討 – | 東海大学 | 准教授
大学院生 | 太田 高裕
Ha Jiaxin | … 123 |
| 2. 低変態温度溶接材料を用いた伸長ビード溶接による角回し溶接部の疲労寿命延伸効果 | 長崎総合科学大学 | 准教授
大学院生
大学院生 | 岡田 公一
木村 俊介
木村 敏之 | … 125 |
| 3. 建造から品質・安全性・寿命まで評価可能な四次元可視化 CAE システムの開発 | 東京理科大学
電気通信大学 | 教授
助教 | 岡田 裕
遊佐 泰紀 | … 127 |
| 4. レーザ局所加熱によるセラミック–金属材料の接合に関する研究開発 | 室蘭工業大学 | 教授
助教
大学院生 | 岸本 弘立
中里 直史
西條 友章 | … 129 |
| 5. 高張力鋼板とアルミニウム合金板の接着剤を併用したメカニカルクレンジングの接合性 | 豊橋技術科学大学 | 特任教授 | 森 謙一郎 | … 131 |

【接合設計学分野】

- | | | | | |
|---|-------|------------|----------------|-------|
| 1. 繰返し弾塑性応答に基づく鋼材の疲労亀裂伝播寿命評価手法の開発 | 愛媛大学 | 教授
客員教授 | 勝田 順一
豊貞 雅宏 | … 133 |
| 2. 軟・硬質介在物による応力集中と局所すべり促進に及ぼす結晶弾性異方性の影響 | 立命館大学 | 上席研究員 | 酒井 達雄 | … 135 |
| 3. 母材打撃ハンマーピーニングの高張力鋼への適用 | 近畿大学 | 教授 | 崎野 良比呂 | … 137 |

4. 風力を受ける低層鋼構造建築柱梁溶接接合部の疲労損傷評価	東北大学	助教	佐藤 公亮	・・・ 139
5. 延性脆性遷移におけるボイドを考慮した弾塑性き裂進展解析	筑波大学	助教 大学院生 大学院生 大学院生 大学院生	新宅 勇一 今井 大貴 金澤 凌平 神田 寛明 中村 文俊	・・・ 141
6. トルク締め付けによるボルト締結体のゆるみ特性解析	神戸大学	准教授 大学院生	野村 昌孝 風間 亮佑	・・・ 145
7. SS400鋼材の動的力学特性に及ぼす応力三軸度の影響に関する実験的研究	防衛大学校	教授 准教授 大学院生 大学院生	別府 万寿博 市野 宏嘉 清田 翔吾 濱田 匠李	・・・ 147

< 学内 >

1. X線を用いた土木構造物変状の非破壊評価手法に関する研究	大学院工学研究科	助教 大学院生 大学院生	寺澤 広基 緒方 瞭 福本 晃太	
--------------------------------	----------	--------------------	------------------------	--

【信頼性評価・予測システム学分野】

1. 自動車用鋼板を母材とする引張せん断型レーザー接合継手の疲労特性および疲労破壊メカニズム	広島大学	准教授	曙 紘之	・・・ 149
2. 自動車用鋼板を母材とする引張十字断型および剥離型レーザー接合継手の疲労特性および疲労破壊メカニズム	広島大学	特任助教	荒川 仁太	・・・ 151
3. SPCC 鋼板を母材としたレーザー溶接継手の散逸エネルギーに基づく疲労強度評価	神戸大学	助教	小川 裕樹	・・・ 153
4. 自動車用鋼板を母材とした摩擦攪拌点接合継手の疲労寿命および破壊機構の評価	広島大学	大学院生	Selvaraj Thomasprabhu	・・・ 155
5. シンタクチックフォームで作製したポーラスアルミニウムへの点群型による形状付与	群馬大学	教授 大学院生	半谷 禎彦 山本 貴也	・・・ 157
6. アルミニウム合金鋳造のための点群型開発	群馬大学	教授 大学院生	半谷 禎彦 山本 貴也	・・・ 159
7. 微生物腐食誘導環境におけるSUS304 鋼の腐食感受性評価	秋田大学	准教授 大学院生	宮野 泰征 姚 程巍	・・・ 161

<学内>

1. 熱影響部モデル組織の組織設計と評価手法の研究	大学院工学研究科	特任教授 特任教授 特任教授 大学院生 大学院生 大学院生 大学院生	杉山 昌章 丸山 直紀 山本 三幸 竹村 勇樹 西岡 宏祐 丸山 茂宏 山田 理久
---------------------------	----------	--	---

スマートプロセス研究センター

【スマートコーティングプロセス学分野】

1. 複合材料の熱物性評価	産業技術総合研究所	主任研究員	阿子島 めぐみ …… 163
2. 多孔質材料の熱物性評価	産業技術総合研究所	主任研究員	阿部 陽香 …… 165
3. 炭化ケイ素ナノ粒子の焼結特性の解析	山口東京理科大学	教授	石川 敏弘 …… 167
4. Li イオン電池材料の基礎的研究	名城大学	教授	内田 儀一郎 …… 169
5. 超低熱伝導率材料の熱物性評価	和歌山工業高等専門学校 建材試験センター	教授 統括リーダー代理	大村 高弘 …… 171 田坂 太一
6. 液相合成チタン酸リチウム系ナノ粒子の特性評価	東北大学	教授	蟹江 澄志 …… 173
7. 液中粉碎挙動のシミュレーション	東北大学	教授	加納 純也 …… 175
8. 粉碎操作によるポリマー処理粒子の構造制御に関する研究	山形大学	教授	木俣 光正 …… 177
9. リチウムイオン電池の固体電解質の微構造制御	長岡技術科学大学	准教授	田中 諭 …… 179
10. メカノケミカル反応を用いた臭素系難燃剤を含有するプラスチックからの臭素除去およびその固体分析	早稲田大学	教授 助教 大学院生	所 千晴 …… 181 加藤 達也 肖 壹勻
11. 親水性ナノ粒子を用いた金属表面の加工とその利用技術の開発	大阪府立大学	教授	野村 俊之 …… 183
12. サーモクロミック特性を有する中空ナノ粒子の設計	名古屋工業大学 岐阜大学	教授 助教	藤 正督 …… 185 高井 千加
13. 天然無機物の微粒子分散プロセスが色材特性、造形素材に及ぼす影響	女子美術大学	教授 客員研究員 准教授 准教授	宮島 弘道 …… 187 橋本 信 荒 姿寿 稲田 亜紀子

- | | | | | |
|---|--------|----------|----------------|-------|
| 14. フライアッシュを用いるジオポリマーの圧縮強度におよぼす微粉碎処理の影響 | 関西大学 | 教授
助教 | 村山 憲弘
松岡 光昭 | … 189 |
| 15. せん断変形による金属粒子の結晶方位制御に関する研究 | 九州工業大学 | 准教授 | 本塚 智 | … 191 |

【ナノ・マイクロ構造制御プロセス学分野】

- | | | | | |
|-----------------------|-----------|-------|--------|-------|
| 1. 光造形法を用いた歯科用ジルコニア製作 | 産業技術総合研究所 | 主任研究員 | 吉原 久美子 | … 193 |
|-----------------------|-----------|-------|--------|-------|

【スマートグリーンプロセス学分野】

< 学内 >

- | | | | | |
|--|----------|---------------------|--------------------------|--|
| 1. 環境中から集積・分離した好塩性／耐塩性セレン酸還元菌によるセレン還元機構の解明 | 大学院工学研究科 | 准教授
大学院生
大学院生 | 井上 大介
池田 美紗希
内田 寛大 | |
|--|----------|---------------------|--------------------------|--|

【ライフイノベーション材料プロセス学分野】

- | | | | | |
|---|------|-----|-------|-------|
| 1. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ / $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ ナノコンポジット SOFC アノードの創製 | 群馬大学 | 准教授 | 佐藤 和好 | … 195 |
| 2. 溶液を反応場とする微粒子合成と機能探索：液相プロセスを用いた複酸化物ナノ粒子の合成とライフイノベーション関連材料への展開 | 筑波大学 | 准教授 | 鈴木 義和 | … 197 |
| 3. 溶液を反応場とする微粒子合成と機能探索
異種酸化物間へテロ接合における空乏層の可視化 | 熊本大学 | 准教授 | 橋新 剛 | … 199 |

* * * * * 国際共同研究課題 * * * * *

<先導的重点課題>

溶接・接合技術におけるデジタルツインに関する研究

- | | | | | |
|--|--------------------------------|------------------|-----------------|---------|
| 1. Microstructure and Mechanical Properties of Friction Stir Processed Near- α Titanium Alloy | Harbin Institute of Technology | Doctoral student | Mingrun Yu | ... 201 |
| 2. An Improved Model for Prediction of Critical Velocity of Cold-spray by First Principle Calculations | Southwest Jiaotong University | Lecturer | Chengsong Zhang | ... 203 |

<一般公募研究課題>

【エネルギー制御学分野】

- | | | | | |
|---|-----------|-----------|--------------|---------|
| 1. Research on Thermal Modelling of Alternating Current Square Waveform Arc Welding | KU Leuven | Professor | Abhay Sharma | ... 207 |
|---|-----------|-----------|--------------|---------|

【接合界面機構学分野】

- | | | | | |
|--|------------------------------|-------------|--------------|---------|
| 2. Joint research report of JIJRec program | City University of Hong Kong | PhD student | QIN Xiaomeng | ... 211 |
|--|------------------------------|-------------|--------------|---------|

【複合化機構学分野】

- | | | | | |
|---|-----------------|-----------------|---------------|---------|
| 3. Strengthening mechanism of powder metallurgy titanium material with homogeneous nitrogen solutes using core-shell structured Ti(N) powders | RMIT University | Research Fellow | Tingting Song | ... 213 |
|---|-----------------|-----------------|---------------|---------|

【接合構造化解析学分野】

- | | | | | |
|--|--------------------------------|----------------------|-------------|---------|
| 4. A hybrid computational modelling of welding distortion and residual stresses in seam welded pipes of thin thickness | Harbin Institute of Technology | assistant researcher | Yong Liu | ... 215 |
| 5. Effect of multi-beam Electron Beam welding on welding distortion of Ti3Al alloy sheet | Tsinghua University | visiting researcher | Jinnan Wang | ... 217 |
| 6. Measurement and analysis of residual stresses in CFRP/metal hybrid component bonded by laser welding technology | Kassel University | Post-doc | Tao Wu | ... 219 |

- | | | | | | |
|----|--|---------------------------|---------------------|-------------|---------|
| 7. | Multiscale Modelling of Microstructure, Micro-segregation of Al-Cu Alloys in Wire and Arc Additive Manufacturing | Xi'an Jiaotong University | Doctor's Program | Ruwei Geng | ... 221 |
| 8. | Oxide scale break-up governed bonding mechanism in cold spray for quantitatively predicting the inter-particle bonding | Xi'an Jiaotong University | Associate Professor | XiaoTao Luo | ... 223 |
| 9. | Interfacial microstructure and fractured behaviors for the laser welded Steel/CFRP joint under various heat inputs | Soochow University | Lecturer | Hongbo Xia | ... 225 |

【スマートコーティングプロセス学分野】

- | | | | | | |
|-----|---|------------------------------------|--|-------------|---------|
| 10. | Preparation and characterization of nano TiO ₂ coated Al ₂ O ₃ particles | Guangdong University of Technology | Postgraduate student studying Doctor's Program | Da-Wang Tan | ... 229 |
|-----|---|------------------------------------|--|-------------|---------|

先導的重点課題・研究報告書

(溶融加工プロセスでの凝固割れ発生現象の解明とその防止技術の構築)

【研究目的】

凝固割れは、溶接のみならず鋳造や積層造形など金属の溶融加工プロセス中に発生することが知られている。溶接や鋳造の分野では、凝固割れ現象やその発生防止対策に関する多くの報告があるものの、同一の現象であるにも関わらず、異なった解釈や評価がされている点も多い。そのため、凝固割れ現象の本質的な解明、割れ発生防止の抜本的な解決には至っていない。本研究課題では、凝固割れ機構を詳細に理解し、これに基づき割れ発生防止技術を構築することを目的として実施する。溶接、鋳造、3次元積層造形等の他分野の専門家とともに、学術領域や技術分野の垣根を超えて実施することで、多様な視点から凝固割れ現象に関する学理の探求や割れ発生防止法を検討する。抽出した課題解決に向けた検討を進め、共通理解に基づく新たな凝固割れ発生機構やその防止技術、割れ感受性評価法の構築を試みる。

【成果概要】

本年度は、昨年度に引き続き役割分担型として、溶接や積層造形過程での凝固割れに関する割れ発生の影響因子について検討を行った。溶接の凝固割れでは、Fモード凝固するステンレス鋼において、凝固割れ感受性に及ぼすフェライト量の影響は小さく、C や Nb などの含有元素の種類や量の影響が大きいことを見出した。この結果は、従来からの通説である「フェライト量の増大は凝固割れ感受性を増大する」を覆す先駆的な成果である。また、オーステナイト系ステンレス鋼では、合金元素とC量の適切な含有に伴うMC炭化物の晶出を制御による割れ感受性の改善手法を構築し、その成果を「Journal of Alloys and Compounds, 828 (2020), 154423」にて発表した。

金属積層造形における凝固割れ感受性評価では、選択的レーザー溶融法(SLM)過程での凝固割れ感受性評価を目指し、新たな試験治具、方法を構築しており、任意荷重下での割れ発生の再現、従来に比して高倍率・高精度での計測が可能となる手法を確立する目処が立ってきた。加えて、昨年度見出したなどを見出した積層造形特有の組織形態は、ステンレス鋼だけでなく、Ni基合金においても凝固割れ感受性の影響因子になることを明らかにした。今後も継続した研究により、SLM過程での凝固割れ感受性試験評価法の確立を目指していく。

金属積層造形における凝固割れ評価試験片形状の検討

(地独) 東京都立産業技術研究センター 事業化支援本部技術開発支援部
製品化技術グループ 千葉浩行

1. 研究背景

近年、自動車、航空、医療など幅広い産業分野において、金属積層造形技術は、従来の製造方法では実現不可能な形状を有する高付加価値製品を開発することが可能であり、新しい製造プロセスとして注目されている。その一方で、金属積層造形用に開発されている材料では凝固割れが発生しやすい材料も多い。また、割れの発生は製品機能の著しい低下を招くため実製品適用の際に大きな問題となる。よって、今後、各分野で期待される金属積層造形品の実製品化において、凝固割れ対策は重要な課題と言える。

凝固割れに関しては、鋳造や溶接において様々な研究がなされているが、金属積層造形では、ほとんどなされていない。金属積層造形では、造形条件により造形品の組織が大きく変化し、積層により溶融・凝固を繰り返すため、凝固割れの支配因子となり得る結晶粒径、結晶方位やデンドライトアームスペーシング (DAS) サイズ、偏析状態など凝固組織も鋳造や溶接に比べ複雑になる。そのため、鋳造や溶接とは異なる金属積層造形特有の割れ発生の支配因子が存在する可能性がある。著者らは、溶接凝固割れの定量的評価法として用いられてきた拘束緩和式U型高温割れ試験、トランスバレストレイン試験を、金属積層造形における凝固割れ感受性評価へ適用可能か検討してきた。一方で、市販の金属積層造形機で凝固割れが評価可能な試験片形状の検討がなされた例は少なく、今まで実施してきた凝固割れ感受性評価結果を反映し、実造形における凝固割れ評価方法の検討も必要であった。そこで、本研究では、市販造形機で実施可能な凝固割れ感受性評価試験片形状の検討を実施した。検討には、金属造形シミュレーションを用い、シミュレーションで算出される応力分布で評価を行った。

2. 試験方法

試験片形状としては、3種類の形状にて評価を実施した。1つ目の形状は、幅5mm、厚み2mmの板形状であり、長さLを20~120mmまで変量した形状で実施した(図1)。これは、金属造形において、長細い形状では、長手方向に引張応力が発生する場合があるという性質を利用して、残留応力の高い場所を作り出し、凝固割れを発生できないかと考えた形状である。2つ目の形状は、図2に示すような幅10mm橋形の形状をしており、試験片中央に向かって30°の角度で肉厚が減少していく形状をしている。この形状の長さLを60~120mmに変量して検討を行った。この形状は、金属造形において、肉厚部の変化が生じる際の肉厚が薄い部分に反りあがる方向への残留応力が発生する性質を用い、造形物上面中央で双方向からの造形物が合流する際に引張方向への応力が発生するのではないかと予測した形状である。3つ目の形状は、図3のようにコの字型をしており、長手方向となる部位に薄肉部を設定し、長さLと高さHを変量する形状とした。これは、コの字形状の長手部分の長さおよび高さが増加すると、長手部分の側面が残留応力で変形する性質を用い、その部位に薄肉部を設けることで、応力集中する部位を発生できないかと考えた形状である。これらの形状に対して、金属造形用シミュレーションを用いて、応力分布の確認を行った。金属造形シミュレーションには、Simufact Additive (エムエスシーソフトウェア製)を用いた。シミュレーションにおける粉末材料は17-4PHステンレス鋼を用いた。また、解析手法は固有ひずみ法で実施した。表1に解析条件を示す。なお、固有ひずみ値は、実造形における造形物の変形量測定結果から、ソフトウェアの逆解析機能を用いて算出した。

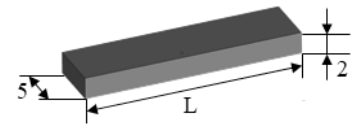


図1 平板形状試験片

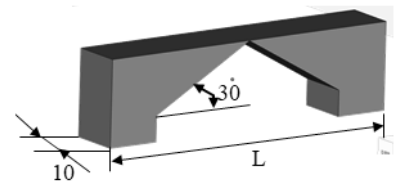


図2 橋型形状試験片

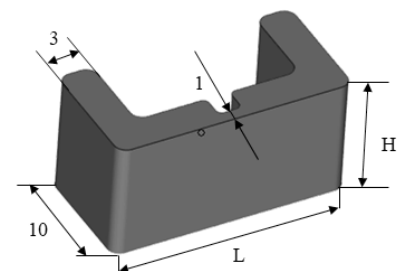


図3 コの字形状試験片

表1 解析条件

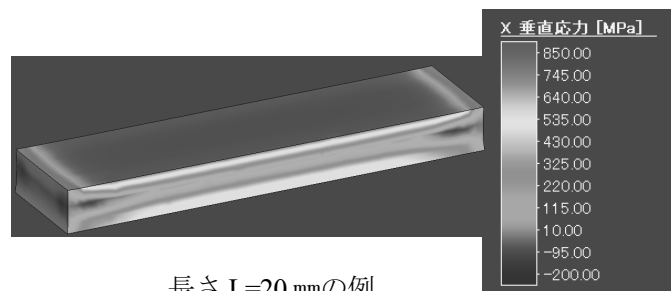
シミュレーションプロセス	①造形
	②製品切り離し
造形マシン	Prox300
プレートサイズ	30mm x 250mm x 250mm
プレート変形の考慮	なし
固有ひずみ値	X: -0.0376154
	Y: -0.00118858
	Z: -0.03
サーフェスメッシュサイズ	1mm
Voxelメッシュサイズ	1mm

3. 試験結果

3種類それぞれの任意試験片形状での金属造形シミュレーションの結果を図4~6に示す。図4の平板形状では、上面の広範囲において、長手方向に引張応力が発生していることが観察された。図5の橋型形状では、中央合流部に集中した長手方向応力が確認された。一方で、合流直後の造形物の変形も観察され、変形した部位での造形不良の発生が懸念される結果となった図6のコの字形状では、長手となる薄肉部で、応力が周辺より高くなることが確認された。以上の結果より、平板形状かコの字形状にて造形を行い、応力分布が発生した状況下において、レーザー条件やスキャンパターンを任意に変量して、レーザー照射を行うことで、実造形での凝固割れ評価が可能ではないかと考えられる。また、平板形状および橋型形状試験片では長さL、コ字型形状試験片では長さLと高さHを変量した全ての試験片形状にて、それぞれの形状毎に同様の応力分布の傾向を示した。しかし、造形物内に発生する残留応力の大きさのコントロールには、課題があった。造形物の寸法を変化させても50MPa程度した応力値が変わらないことが示唆された。この傾向は、平板形状、コ字型形状のどちらでも発生している。この応力値の変化幅において、割れの発生量や大きさに変化が生じるのか、実造形で確認していく必要がある。また、造形材料違いによる影響も確認できるかも今後検証していく。

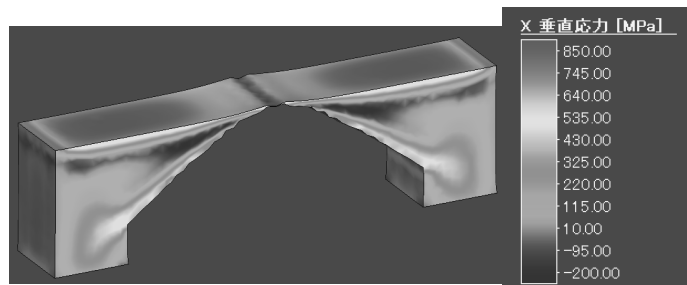
4. まとめ

本研究では、金属造形用シミュレーションを用いて、造形機で凝固割れ評価が可能な試験片形状の検討を実施した。この結果、平板形状やコ字型形状では、造形物上面に引張応力を発生させることができ、凝固割れ評価形状として、適用できる可能性が示唆された。



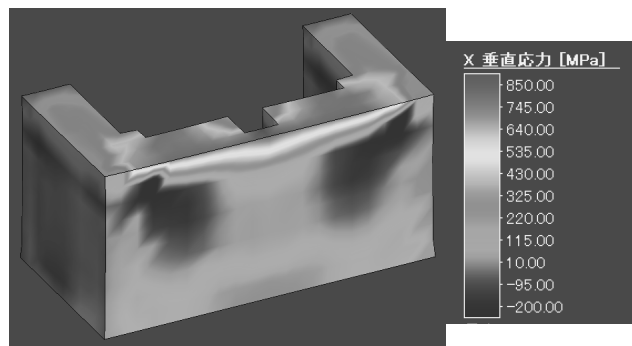
長さ L=20 mm の例

図4 平板形状試験片での解析結果(長手方向応力)



長さ L=60 mm の例

図5 橋形状試験片での解析結果(長手方向応力)



長さ L=20mm, 高さ H=10mm の例

図6 橋形状試験片での解析結果(長手方向応力)

(先導的重点課題)

共同研究分野：信頼性評価・予測システム学分野

溶融加工プロセスでの凝固割れ発生現象の解明とその防止技術の構築 大型装置を用いた高 Mg 含有アルミニウム合金の双ロールキャスト

群馬大学大学院 理工学府 知能機械創製部門 西田進一

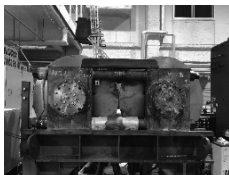
1. 緒言

アルミニウム合金 Al-3 mass%Mg の大型装置を用いた双ロールキャストに関して報告する。板材の製造では、一般的に鋳造後、圧延、熱処理と多数の工程が必要である。双ロールキャスト¹⁾は溶湯から直接薄板を作製可能であるため、従来の薄板作製と比較して、製造コストの低減が可能である。実験室規模の研究は多数報告されているが、実機サイズの装置を用いた研究例の報告は少ない²⁾。

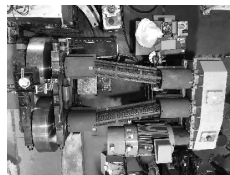
本研究は、ストリップキャストの実用化を目的として、大型装置を用いたアルミニウム合金 Al-3 mass%Mg の縦型双ロールキャストの研究を実施した。本報告では、溶湯の注湯温度の影響について調査した。薄板の連続性、表面性状、板厚に関して評価を行った。

2. 実験装置および実験方法

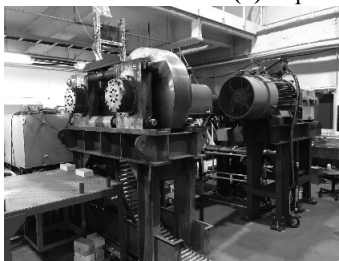
Fig. 1(a), (b), (c)に実験装置の写真を示す。Fig. 1(a)は装置の正面図、Fig. 1(b)は装置の上面図、Fig. 1(c)は装置の全体図である。本装置は株式会社 IHI 製であり、群馬大学太田キャンパスへ移設した。本装置はマグネシウム合金用として製造された。今回、アルミニウム合金の実験を行うにあたり、一部改造を施した。ロール材質は SKD61、ロール直径は 1000 mm、ロール幅は 240 mm であり、中実材である。設計上の最大圧延荷重は 75 t であり、単位幅あたりに換算すると最大 $312.5 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-1}$ の負荷を与えることが可能である。ロールギャップは固定式である。ロール周速はインバータを用いて変更し、 $3 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ から $100 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ まで可変である。モーターの容量は 3 相 400 V、80kW であり、ギヤボックスとユニバーサルジョイントを介してロールを回転する。Fig. 2 にロードセルの写真を示す。ロードセルは 2 個設置してあり、時々刻々と変化する双ロールキャスト中の圧延荷重を逐次測定可能である。今回の報告では、実験での最大荷重のみを示す。Fig. 3 にサイドダムの写真を示す。サイドダムは軟鋼板と 5 層の耐熱クロスから形成される。耐熱クロスは軟鋼板にスプレーのり (3M 製, 88) を使用して貼り付けた。Fig. 4 に設置されたサイドダムの写真を示す。上部をボルトにより留め、横から金属ブロックとボルトを用いて、ボルトの軸力により固定した。約 2 kg の Al-3 mass%Mg 合金を坩堝炉にて溶解した。Fig. 5 に注湯機構の写真を示す。坩堝ボックスにはワイヤーを取り付け、安全のため実験室の中 2 階からワイヤーを引っ張ることでボックスを傾けて注湯した。Fig. 6 にノズルの写真を示す。ノズルは軟鋼板、耐熱クロスおよびカーボンシートから形成される。ノズルは凝固距離を制御するために使用した。ロールへの



(a) Front view



(b) Top view



(c) Overall view

Fig. 1 Twin roll strip casting machine



Fig.2 Load cell

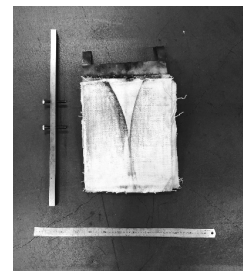


Fig. 3 Side dam plate

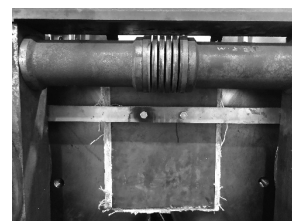


Fig. 4 Side dam plate location



Fig. 5 Pouring device

Table 1 Experimental conditions

Material	Al-3 mass%Mg
Pouring temperature / °C	660,670,680
Liquidus temperature / °C	657
Initial roll gap / mm	1.5
Solidification length / mm	100
Roll speed / $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	10

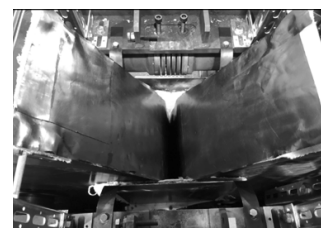
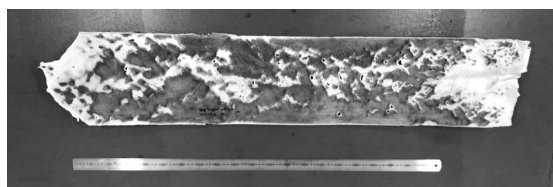


Fig. 6 Nozzles

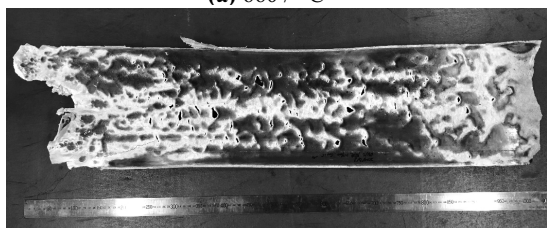
離型剤は、グラファイトスプレー（ファインケミカルジャパン株式会社）を使用した。実験条件を **Table 1** に示す。初期ロールギャップは 1.5 mm とした。ロールギャップはナットを締め付けることにより調整し、シックネスゲージにて確認を行った。凝固距離は 100 mm とした。注湯温度は 660 °C、670 °C、680 °C とし、ロール周速は 10 m・min⁻¹ とした。

3. 実験結果および考察

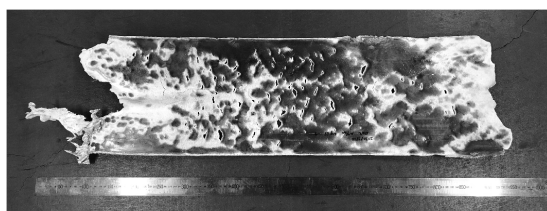
Fig. 7(a), (b), (c) に作製した薄板を示す。**Table 2** に薄板の板厚、長さおよび最大圧延荷重の測定結果を示す。板幅はロール幅と一致していた。注湯温度 660 °C のとき、連続的に薄板を作製可能であった。表面性状は金属光沢部と白濁部により構成されていた。注湯温度 670 °C のときも、連続的に薄板を作製可能であった。表面性状は金属光沢部と白濁部により構成されていた。注湯温度 680 °C のときも、薄板を連続的に作製可能であった。表面性状は金属光沢部と白濁部により構成されていた。3 条件すべての薄板で、白濁部に凝固割れが生じた。**Fig. 8** に注湯温度 670 °C の薄板の拡大写真を示す。白濁部ではロールとの接触が不十分であったため、冷却が不十分となり、凝固が完了せずに、ロールの回転による引張応力を受けたため割れが発生したと考えられる。初期ロールギャップと板厚の相違の原因は、装置に対する習熟度の問題であり、装置の弾性変形等を考慮して、目的とする板厚に対する初期ロールギャップを設定することにより、この問題は解決可能であると考えられる。また、薄板の長さは注湯温度が高くなるほど短くなる傾向が見られた。これは、注湯温度が高いほど、注湯の際に溶湯が凝固せず、ギャップ部を通過してしまう溶湯の量が多くなるためであると考えられる。



(a) 660 / °C



(b) 670 / °C



(c) 680 / °C

Fig. 6 Produced strips

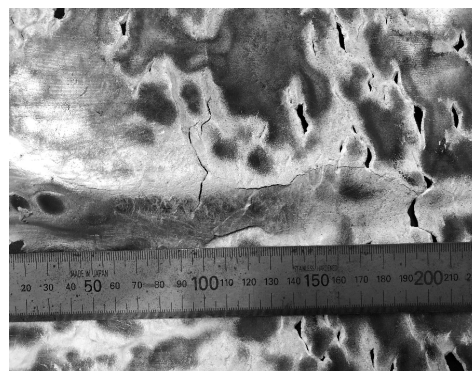


Fig. 7 Solidification cracks

Table 2 Strip thickness and rolling load

Pouring temperature / °C	660	670	680
Strip length / mm	1395	983	822
Strip thickness / mm	2.04	1.87	1.83
Rolling load / t	60.2	53.0	37.6

4. 結言

本研究では、大型装置を用いたアルミニウム合金 Al-3 mass%Mg の双ロールキャストイングの実験を実施し、注湯温度が薄板の連続性、表面性状、板厚におよぼす影響について調査した。以下に結言を示す。

- 1) いずれの注湯温度でも、薄板を連続的に作製可能であった。
- 2) 薄板の表面性状はいずれも金属光沢部と白濁部により構成されていた。
- 3) いずれの薄板も白濁部に凝固割れが観察された。
- 4) 初期ロールギャップと板厚に相違があった。これは装置に対する習熟度が原因であり、目的とする板厚に対する初期ロールギャップを設定することで解決可能であると考えられる。

参考文献

- 1) T. Haga, et al. : Journal of Materials Processing Technology, **153-154-1-3** (2004), 42.
- 2) 羽賀俊雄ほか : 塑性と加工, **1-2**(2018), 39.

(先導的重点課題, 共同研究分野: 信頼性評価・予測システム学分野)

先導的重点課題・研究報告書

(溶接・接合技術におけるデジタルツインに関する研究)

【研究目的】

次世代工業革命 (Industry Society 5.0 等) の実現に貢献するため、モノづくりプロセスにおける物理現象を仮想空間で再現するデジタルツインの構築が求められている。それを支援するキーテクノロジーの一つは、数値シミュレーション技術である。本研究では、接合研が開発した数値シミュレーション手法・ソフト JWRIAN と汎用ソフトを活用して、溶接・接合及び積層における熱プロセス・材料・力学の実挙動を高精度で再現した上、溶接・接合・積層プロセスにおける熱流動、接合部形状、材料組織、応力ひずみおよび使用時の力学挙動を予測し、それらの実現象を包括したデジタルツインに関する研究を行う。計画では、下記のテーマを対象として、(1)溶接熱源・熱流動と熔融形状のデジタルツイン、(2)溶接・接合・積層の熔融形状・塑性形態と熱応力ひずみのデジタルツイン、(3)溶接・接合・積層の熱サイクルと材料組織のデジタルツイン、(4)接合部形状・負荷状態とその力学挙動のデジタルツインという基礎を構築する。

【成果概要:2020 年度】

2019 年度でフィージビリティの調査を行い、溶接・接合の有限要素法ソフトウェア JWRIAN を改良開発し、デジタルツインに必要とされる基盤技術を準備した。2020 年度では、①麻らは、金属と樹脂系複合材 CFRP の抵抗スポット溶接による過渡温度場、接合領域寸法ならび引張せん断強度のデータベースを構築し、デジタルツインの α 版を開発した。その成果を「Composite Structures 252 (2020) 112766」と「JMSE 1-31 (2021) 4051329」にて発表した。②国際共同研究員 Hongbo XIA は、アルミと鋼板の2束レーザ接合技術を研究し、国際ジャーナル「JOLT 122-2 (2020) 105845」にては発表し、分野重付引用率 FWCI が 25.94 にマークした。③国内共同研究員・柴原正和 (大阪府立大学) は、デジタルツインに関する”溶接高温割れ問題に対する AI 強化学習”の研究を共同で推進し、「OMAE(2020)19208」と「2020 溶接学会春季講演会」にて成果を発表した。④国内共同研究員・呉ら (和歌山大学) は、抵抗スポット溶接の過渡分布の AI プログラムを開発した。⑤劉らは、チタン合金とステンレス鋼の異材摩擦圧接における界面接合機構の解明と接合条件の最適化を行い、国際誌「JMST 46 (2020) 211-224」と「MSE-A 800 (2021) 140303」にて研究成果を発表した。⑥堤らは、滑らかに変化する溶接ビード形状を考慮した応力集中係数の評価式を開発し

「Materials 13(2020) 4639」および「Materials 14(2021) 1249」にて発表した。⑦三上らは、溶接残留応力シミュレーションにおいて重要な入力条件である温度分布および温度履歴を精度よく予測するための熱源モデルパラメータの推定手法について検討した。前年度に続いて機械学習を利用した手法を検討し、高精度化および効率化を図った手法を構築した。⑧塚本・佐藤らは、数値解析と比較できるように、レーザ溶接ならびにレーザクラッディングにおけるプロセスの可視化を行い、解析を進めた。

2021年度で、数値解析の事例とデータベースを拡充し、AI技術を活用したデジタルツインを構築し、可視化すると共に、成果発表会を開催する。

Prediction of temperature field from a sparse data set

和歌山大学 データ・インテリジェンス教育研究部門 吳 海元

和歌山大学 システム工学部研究科 張 継偉

大阪大学・接合科学研究所 麻 寧緒

1. Introduction

Although the physical process of welding and the related temperature field can be simulated with the finite element method (FEM), it is rather slow and not suitable for obtaining the time sequences of temperature fields of a huge set of welding parameters. Since the temperature field can be considered as a smooth function of the position of the material, the welding parameters and the time, the temperature, we propose an approach that can predict the temperature field very quickly and with enough accuracy by combining FEM and a multiple dimension linear interpolation method.

2. Temperature field at grids of welding parameters space

There are three welding parameters: the welding current, the electrode force and the time. We divide the given range of each parameter into segments of equal length and put the grid points at the boundaries of the segments. If the ranges of the welding parameters are $[I_{min}, I_{max}]$, $[F_{min}, F_{max}]$, $[T_{min}, T_{max}]$ and we divide them into n_I , n_F , n_T segments, then grids of the welding parameters will be Eq. (1). The temperature at each grid point is simulated with FEM. Fig.1 shows an example of generated temperature field.

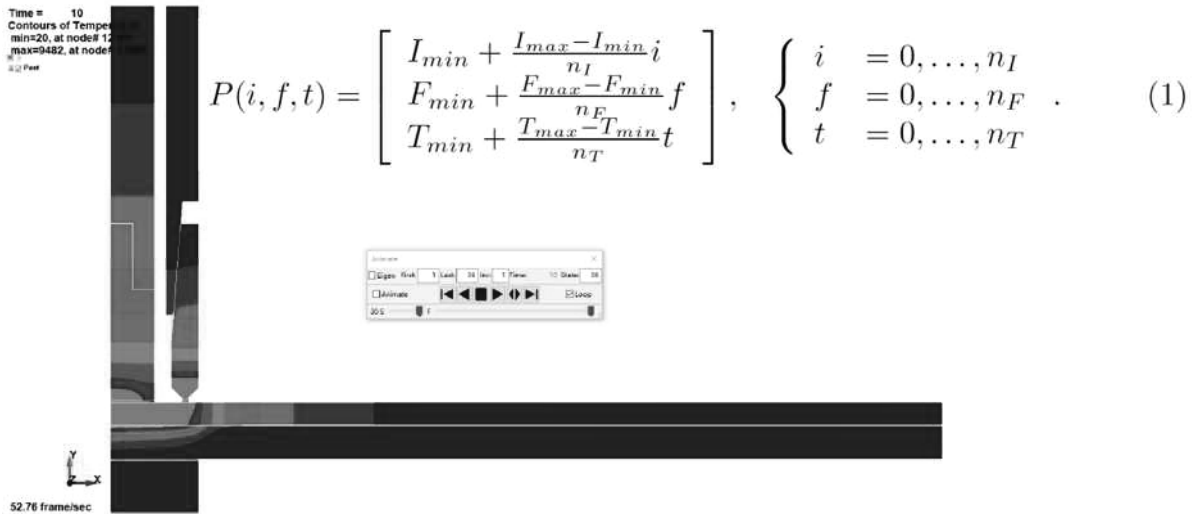


Figure 1: Sample temperature field at F=2450, I=0.45, T=4500.

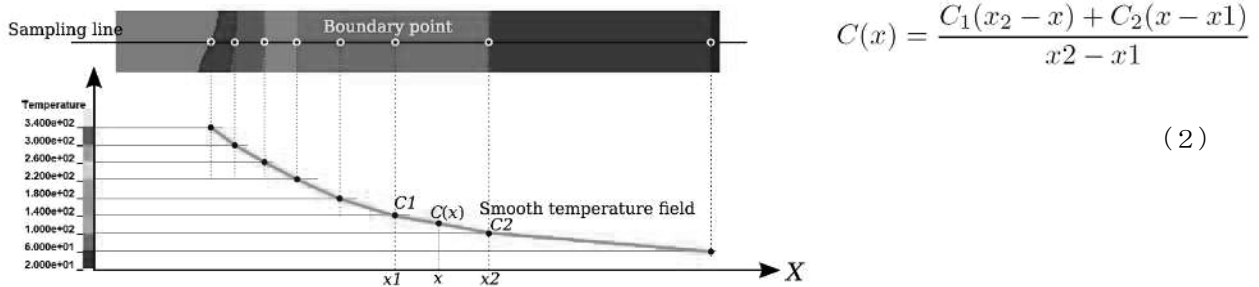


Figure 2: Generating smooth temperature field from a pseudo color image.

The temperature fields obtained with the FEM method are described with a pseudo color image where a color corresponds to

a given range of temperature. To obtain a smooth temperature, we generate the temperature field from the pseudo color image with linear interpolation. We determine the temperature by detecting the boundaries of pseudo color regions, then we calculate the temperature between the boundary with linear interpolation with eq.2, as shown in Fig.2.

3. Multiple dimension linear interpolation of temperature field

A temperature field can be described by a function of the electrode force f , the current i and the time t as $\mathbf{T}(f, i, t)$. With the method described in section 2, we can obtain a set of the result temperature fields at the grids of welding parameters:

$$\mathbf{T}_g(j, k, l) = \mathbf{T}(f_j, i_k, t_l). \quad (3)$$

In order to get the temperature field of arbitrary parameters f, i, t , we first find out the neighbor grids j, k, l that satisfy

$$\begin{cases} f_j \leq f < f_{j+1} \\ i_k \leq i < i_{k+1} \\ t_l \leq t < t_{l+1} \end{cases} \quad (4)$$

The distance u, v, w between (f, i, t) to its smaller neighbor grid in each dimension is given by

$$\begin{cases} u = \frac{f-f_j}{f_{j+1}-f_j} \\ v = \frac{i-i_k}{i_{k+1}-i_k} \\ w = \frac{t-t_l}{t_{l+1}-t_l} \end{cases} \quad (5)$$

Then the temperature field $\mathbf{T}(f, i, t)$ can be calculated with

$$\begin{aligned} \mathbf{T}(f, i, t) = & (1-u)(1-v)(1-w)\mathbf{T}_g(j, k, l) + u(1-v)(1-w)\mathbf{T}_g(j+1, k, l) + \\ & (1-u)v(1-w)\mathbf{T}_g(j, k+1, l) + uv(1-w)\mathbf{T}_g(j+1, k+1, l) + \\ & (1-u)(1-v)w\mathbf{T}_g(j, k, l+1) + u(1-v)w\mathbf{T}_g(j+1, k, l+1) + \\ & (1-u)vw\mathbf{T}_g(j, k+1, l+1) + uvw\mathbf{T}_g(j+1, k+1, l+1) \end{aligned} \quad (6)$$

Fig.3 shows some example results of generated temperature fields. The results are visualized by converting the temperature values to pseudo colors. Each column shows the results where only one parameter changes.

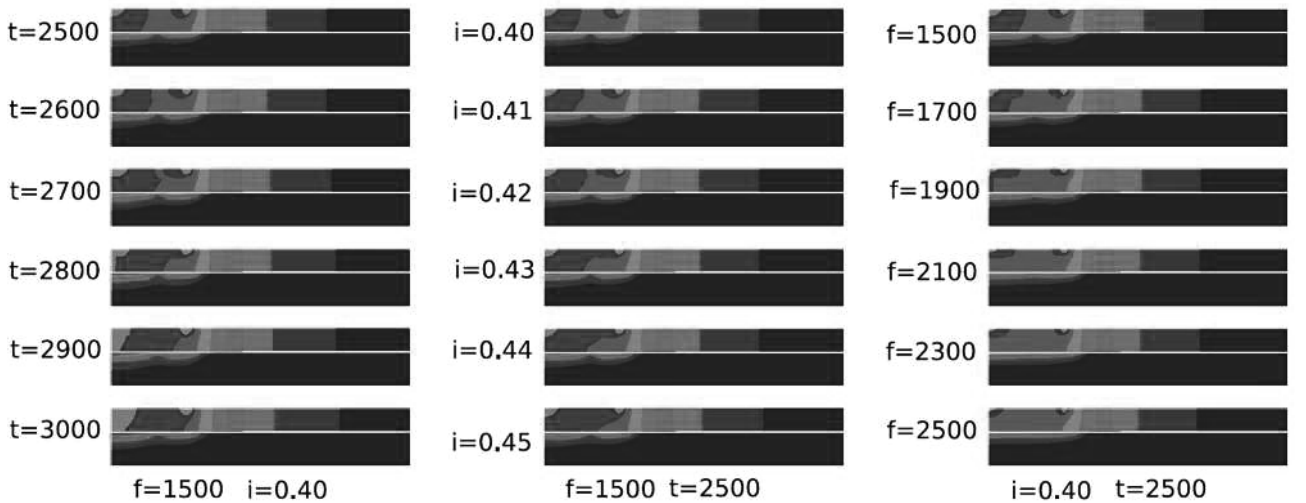


Figure 3: Generating temperature field with multiple dimension linear interpolation.

(接合構造化解析学分野)

1. 緒言

高温割れは溶接施工時における重大な溶接欠陥であり、その発生防止は重要な課題である。高温割れの発生には、溶接中の温度分布や変形挙動が影響することが知られており、溶接過渡の溶接速度、極間距離を変更することで、割れを低減・防止できることが報告されている¹⁾。

一方で、近年急速に発展している AI 技術を用いることで、数式化できないような非線形関係の利用が可能となることが知られている。特に強化学習は、最終的な報酬を最大化するための最適な方策を決定することができる。

AI の利用には学習データが必要となり、強化学習を用いる場合には、AI が選択した“行動”により決定される“状態”と“報酬”が得られる“環境”が必要となる。この“環境”に、溶接変形解析を用いることで、設定した目的形状を形成する加熱方案の作成が可能であることが報告されている²⁾。

そこで本研究では、高温割れ問題において高温割れを防止する溶接条件の履歴を得ることを目的に、AI 強化学習と FEM 熱弾塑性解析を統合したシステムを構築した。そして、構築したシステムを、突合せ溶接解析時における高温割れ問題に適用し、高温割れ問題における強化学習の有用性について検証した。

2. 突合せ溶接における学習

Fig.2 に対象とした試験体の形状および寸法を示す。長さ 300 mm、幅 50 mm、板厚 10 mm の鋼板 2 枚の突合せ溶接を対象に 2 次元解析を行う。ルートギャップは 1mm である。溶接線の全長 300 mm を 4 分割し、各位置での溶接条件の履歴を最適化する。解析における節点数、要素数はそれぞれ 20,212, 9,996 である。材料は SM490A を対象とし、解析上では、温度依存性を考慮した材料定数を使用し、液相線温度を 1450°C、固相線温度を 1350°C、すなわち BTR を 100°C と設定した。Table 1 に、本学習で設定した溶接条件を示す。本学習では、入熱量を 700 J/mm で一定とし、溶接速度を 2 mm/s, 4 mm/s, 6 mm/s および 8 mm/s の 4 条件から各位置における溶接条件を選択する。すなわち、最適化すべき場合の数は $4^4 = 256$ 通り存在する。そして、高温割れ発生の評価指標として、冷却時における BTR 内で発生するひずみ量である BTR 塑性ひずみ増分を目的関数として、それを最大化するように強化学習の“報酬”を決定した。

3. 学習結果

AI の学習を行い、突合せ溶接時の BTR 塑性ひずみ増分の最大値を小さくする溶接速度履歴を学習させた。

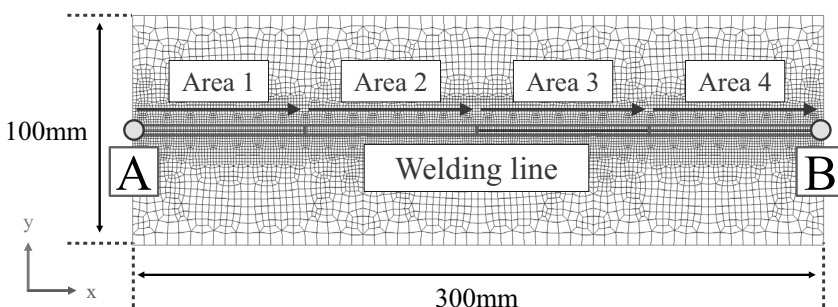


Fig. 1 Entire view of analysis model.

Table 1 Welding conditions

Condition Number	Heat input	Welding speed
1	700 J/mm	2 mm/sec
2		4 mm/sec
3		6 mm/sec
4		8 mm/sec

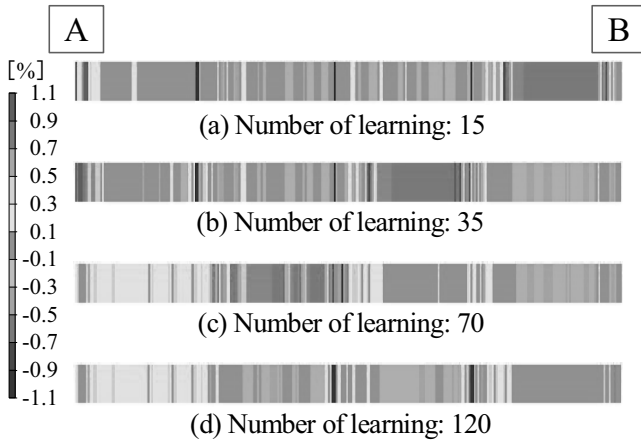


Fig. 2 Distribution of plastic strain increment in BTR.

Fig. 2に、学習を15回、35回、70回、120回行ったAIが導出したBTR塑性ひずみ増分分布を示す。同図より学習が進むにつれて、BTR塑性ひずみ増分が低減していることが確認できる。

Fig. 3に、学習を15回、35回、70回、120回行ったAIが導出したそれぞれの最適溶接履歴における、図中のA-B上のBTR塑性ひずみ増分分布を示す。同図より、学習初期で、始端に発生していた1.0%程度のBTR塑性ひずみ増分が、120回行ったAIが導出した行動履歴に従えば、溶接線全域で、0.6%未満のBTR塑性ひずみ増分となることが分かる。さらに学習回数とBTR塑性ひずみ増分の最大値の関係をFig. 4に示す。同図から、学習の進行に伴い、AIがBTR塑性ひずみ増分の最大値を低減する行動を選択（溶接条件の選択）できていることが分かる。このように、本システムを用いることで、溶接線上のBTR塑性ひずみ増分の最大値を大幅に低減できていることが分かる。

4. 結言

本研究では、AI強化学習とFEM熱弾塑性解析を用いた高温割れ防止システムを構築し、突合せ溶接解析に適用することで、その有用性について検証した。その結果、本システムを用いることで溶接部に生じる高温ひずみを低減する溶接条件履歴の導出が可能であることを示した。

参考文献

- 1) 横田 大和, 幸村 正晴, 谷岡 俊介, 吉川 正幸, 木治 昇: 片面サブマージアーク溶接の継手終端部に生じる凝固割れの防止技術(第2報)-実機による検証結果-, 溶接学会全国大会講演概要, 2019s(0), pp.74-75.
- 2) 前川 真奈海, 橋詰 光, 生島 一樹, 柴原 正和: 強化学習を用いた線状加熱の自動化に関する研究, 溶接学会全国大会講演概要, 2019s(0), pp.78-79.

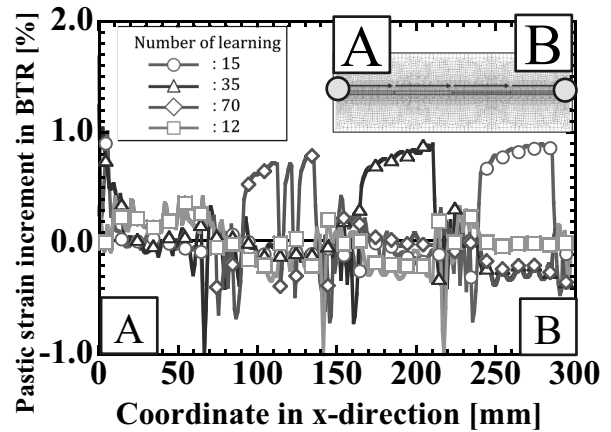


Fig. 3 Distribution of plastic strain increment in BTR along line A-B.

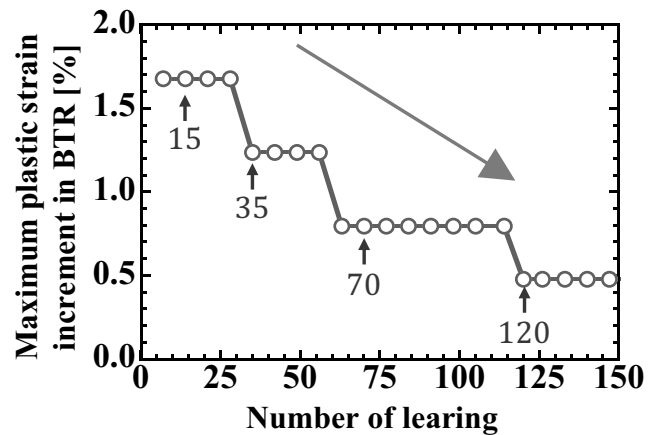


Fig. 4 Learning progress in maximum plastic strain increment in BTR.

先導的重点課題・研究報告書

(レーザ溶接プロセスのモデリングと適応性技術の開発)

【研究目的】

レーザ溶接は、集光したレーザ光を熱源とするため熱的な影響範囲が狭く局所加工性に優れ、しかもファイバー伝送が可能なことから、遠隔操作性にも優れている。その一方、レーザ溶接は、露光部が局所的に高温になるため高温割れの発生や、金属蒸気やスパッタの発生、溶接部内部のポロシティの形成などが生じ、これらが溶接欠陥となっている。特にスパッタは、レーザ光路上に飛散するとレーザと干渉してしまい、溶接の不安定性を招く要因となっている。近年、レーザのモード制御や真空中でレーザ溶接を行うとスパッタが低減すると報告されているが、スパッタの発生メカニズムおよびこれを抑制するメカニズムに関する検討は十分にされていない。そこで本研究課題では、これら溶接欠陥形成因子となるスパッタの発生メカニズムの学理を理解し、スパッタに起因する溶接欠陥を抑制する適応性技術を開発する。

【成果概要】

本年度は、レーザ溶接プロセスにおけるキーホールの不安定性とスパッタの関連性について検討した。供試材にはステンレス鋼を用い、最大出力 16 kW のディスクレーザのガウシアンビームを光源として採用した。雰囲気圧力がキーホール挙動およびスパッタに与える影響を実験的に評価するために、減圧下でレーザ溶接可能で、しかも X 線透過観察可能な真空チャンバを設計・製作した。その結果、キーホール深さは、雰囲気圧力に依存し、減圧するほどキーホールが深長することがわかった。特に雰囲気圧力が 10 Pa の条件で形成されたキーホール長は、大気圧下に比べておよそ 1.3 倍長くなった。さらに、雰囲気圧力に依存してキーホールの安定性が向上することを突き止め、熔融池挙動の観察と溶接ビードの断面観察解析を関連付けて溶接欠陥を抑制する因子を明らかにした。また、キーホールの熱流体解析については、実験的・数値解析的な課題について、専門家らによるヒアリング調査を行った。レーザの空間ビームプロファイルとキーホールの挙動解析の必要性が明確になり、課題解決に向けて情報共有を図り連携して取り組んでいく。次年度も引き続き、レーザ溶接におけるスパッタ発生メカニズムの学理とキーホールの不安定性を解消する適応制御技術の確立に向けて実験的研究を続ける予定である。

数値シミュレーションによる熱流体解析

東京工科大学 工学部 大久保友雅

工学研究科 越地駿人

1. はじめに

レーザ溶接の品質を左右する大きな要因としてスパッタの発生が挙げられる。スパッタが発生する原因は、レーザ照射点での局所的な入熱により、局所的に相変化が起こることによって生成された気体による圧力と考えられているが、その物理的原因や抑制方法は未だ不明な点が多々ある。

スパッタが発生する原因と考えられている局所的に生成される気体は圧縮性流体であるが、レーザにより溶融される金属は非圧縮性流体である。それらが同時に存在する系を正確に計算するには、通常の数値計算手法では困難であり、それらを同時に解く解法を用いる必要がある。

本研究では C-CUP 法を用いることで、圧縮性流体と非圧縮性流体が同時に存在する系であるレーザ溶接の現象を再現する数値計算コードの開発を目指す。2020 年度は、三次元の C-CUP 法の基本的なコードの開発を行った。本報告ではそのデモンストレーションとして、圧縮性流体と非圧縮性流体が同時に存在する系である水中レーザブレイクダウンについて計算した結果を報告する。

2. 計算方法

C-CUP 法では、流体の支配方程式を以下のように変形する。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \rho = -\rho \nabla \mathbf{u} \quad (1)$$

$$\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T = -P_{th} \nabla \mathbf{u} + \dot{Q} \quad (4)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u}(\nabla \cdot \mathbf{u}) = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (2)$$

$$\nabla \left(\frac{\nabla p}{\rho} \right) = \frac{p^{n+1} - p^*}{\left(\rho C_s^2 + \frac{P_{th}^2}{\rho C_v T} \right) \Delta t^2} + \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (5)$$

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi_i = 0 \quad (3)$$

ここで、 $\rho, \mathbf{u}, p, \phi_i, \nu, t, C_v, \dot{Q}$ はそれぞれ密度、速度、圧力、物質 i の物質量、動粘度、時間、各物質の比熱及び発熱密度である。式(1)は質量保存の法則であり、式(2)は運動量保存の法則、式(3)は物質量保存、式(4)はエネルギー保存の式である。更に、圧縮性流体と非圧縮性流体とを統一的に解くための式が(5)である。 C_s は音速であり、ここで圧縮性が考慮される。また、上付きの添え字の $n+1$ と * はそれぞれ各時間ステップにおける次のステップ及び、疑似的な中間ステップを表している。

計算する系は、片側を閉鎖した内径 8 mm、長さ 14 mm のアクリル製の円筒の中に水を満たし、開放された側から 7.2 mm の位置でレーザブレイクダウンを生じる系とした。

3. 計算結果と今後の予定

実験結果と計算結果の比較を図 1 に示す^[1]。計算により、レーザブレイクダウンによって生じた気泡が水を押し出す様子と、その気泡が右側へ移動する様子を再現することに成功した。

この計算における、パイプの中央の断面における圧力分布の時間変化を図 2 に示す。まず、レーザブレイクダウンにより生じた圧縮性流体である気泡の膨張により、閉鎖された右側の面が押される (図 2(a))。次に、気泡が膨張に伴ってその圧力を失い収縮を開始すると、周囲の水は気泡中央へと引き込まれるが、非圧縮性流体である水は左側の解放された側から引き込む事は容易であっても、閉鎖された右側から引き込む事は困難で

ある。そのため閉鎖された右側の圧力が低下し、気泡は右側へと移動する (図 2(b))。さらに気泡の収縮に伴い気泡の圧力が回復すると、気泡は再び膨張を始める (図 2(c))。

以上に述べたように、圧縮性流体と非圧縮性流体が同時に存在する系を統一的に解くことが可能なコードの開発を行った。今後は相変化のための計算モデルの構築と実装を実施する予定である。

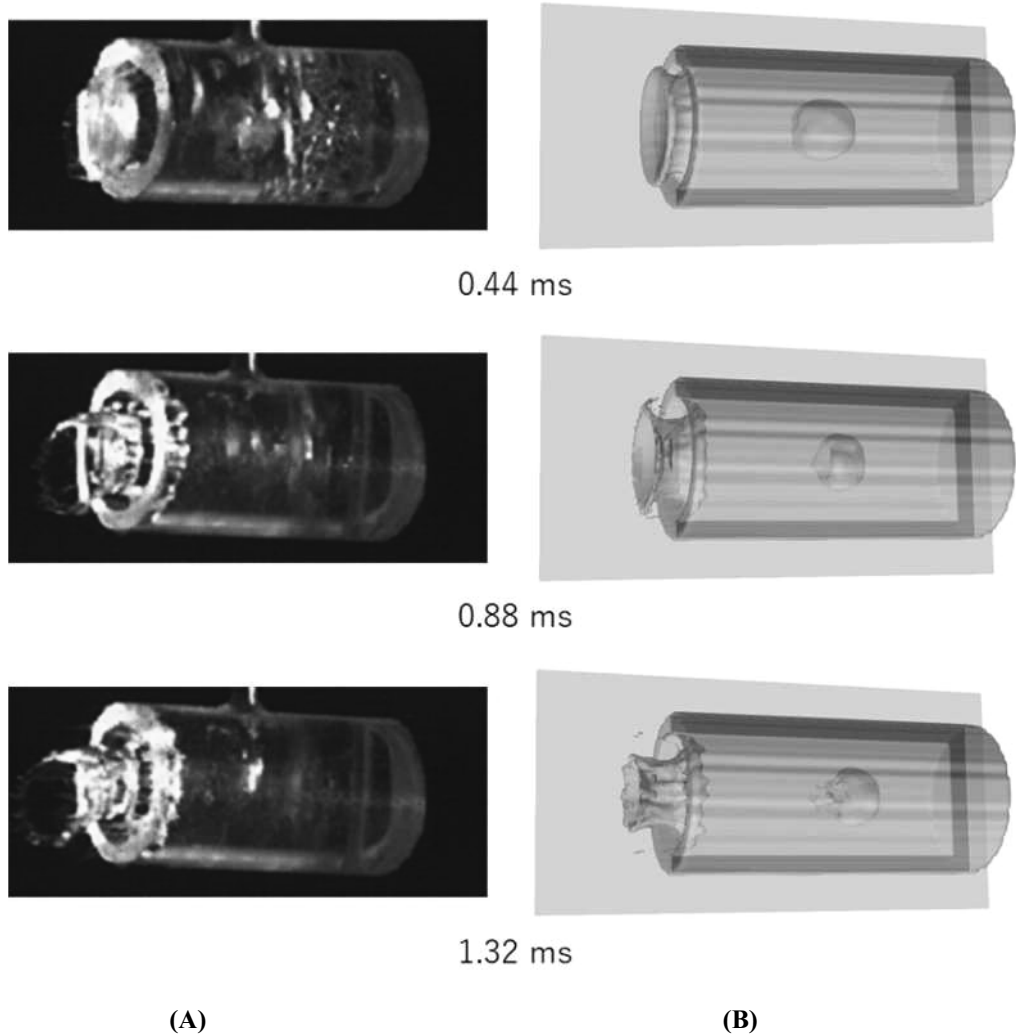


図 1 実験結果と計算結果の比較 (A): 高速度カメラで撮影した映像 (B): 計算結果の物質分布 [1]

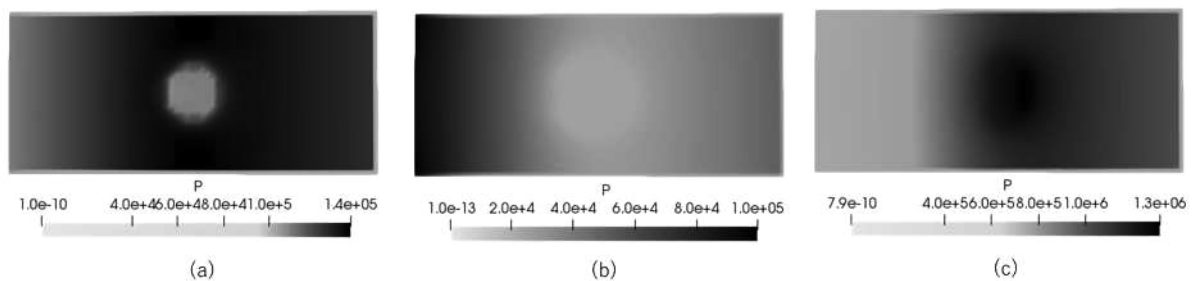


図 2 中央断面における圧力分布の時間変化(a): $t = 0.04$ ms, (b): $t = 0.34$ ms, (c): $t = 0.55$ ms [1]

参考文献

- [1] T. Ohkubo, et. al. “Numerical simulation of laser-induced bubble and metal-free water cannon”, Journal of Advanced Computational Intelligence and Intelligent Informatics, 25, (2021)
(共同研究分野：レーザプロセス学分野)

残留応力低減のためのステンレス鋼のレーザ溶接における予熱の効果

鹿児島県工業技術センター 生産技術部

瀬知 啓久

1. はじめに

発電プラント、高温高压ボイラなどの鋼管構造は、加熱温度の異なる箇所には管の材質を変えた異種材料の溶接が施工されている。異種金属溶接部やボンド近傍に発生する異常組織や異種金属間の熱膨張係数の差による残留応力は、応力腐食割れや高サイクル熱疲労などを引き起こす一因とされている。そのため、溶接加工時の残留応力を低減する手法の開発が望まれている。

レーザ溶接は直径 0.5mm 程度に集光したレーザ光を熱源とするため、熱的な影響範囲が狭く局所加工性に優れ、しかもファイバー伝送が可能なことから、遠隔操作性にも優れている。一方で、局所的な入熱となるため、温度勾配が高くなって局所的な残留応力が生じてしまう。そこで本研究では、残留応力を低減する目的で予熱した状態でのレーザ溶接を行い、温度勾配の変化を検討した。

2. 実験方法

供試材としてオーステナイト系ステンレス鋼の SUS304 を使い、サイズは 30x30x50mm とした。Fig.1 にビード・オン・プレート試験の実験概略図を示す。レーザには、波長 1030 nm、最大出力 16 kW、BPP 8 mm・mrad のディスクレーザを用いた。発振されたレーザは光ファイバーによって加工ヘッドへ伝送し、光ファイバーから出射されたレーザ光を集光レンズによって試料表面へと集光した。レーザのスポット径は 340 μm である。ここでレーザの出力は 6 kW、掃引速度は 133 mm/s とし、電気炉にて予熱した SUS304 試験片にビード・オン・プレート溶接試験を行った。溶接中の溶融池の温度分布をサーモカメラで観察し、温度解析を行った。

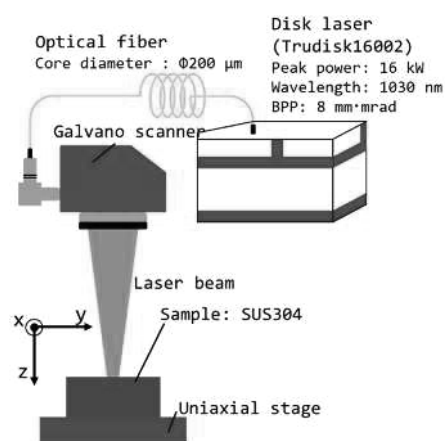


Fig.1 実験装置概略図

3. 実験結果

予熱温度を、室温 (22°C : 予熱なし)、140°C、250°C とし、SUS304 試験片にレーザ照射を行った。Fig.2 に溶融ビード幅、溶け込み深さ、溶け込み面積、アスペクト比(ビード幅に対する溶け込み深さの比)と予熱温度の関係を示す。その結果、予熱温度が高くなると、溶け

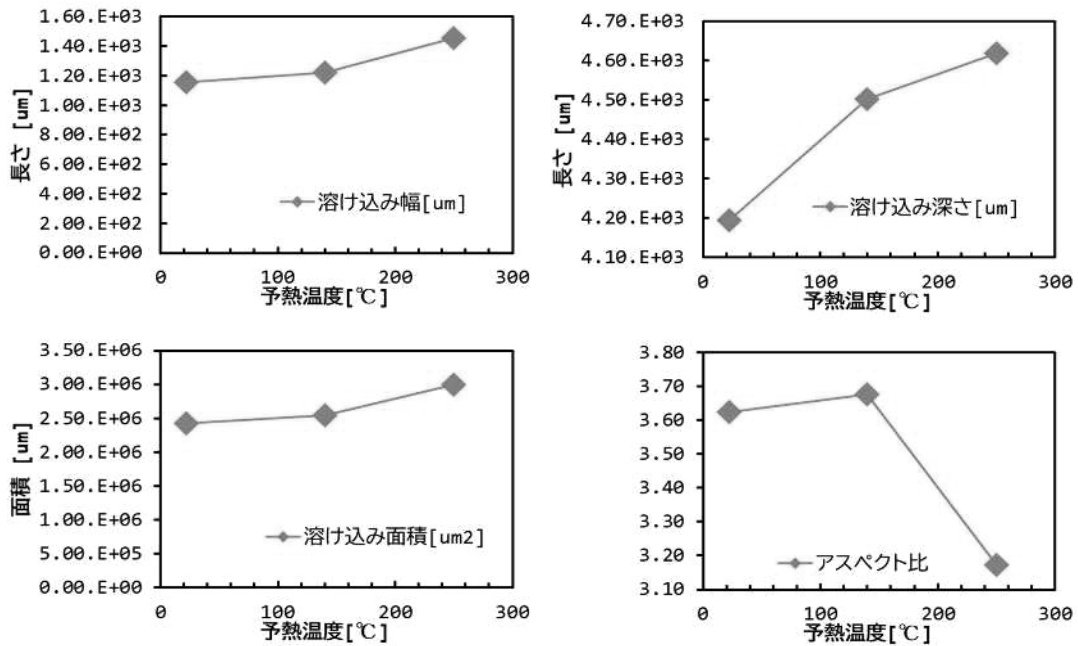


Fig.2 溶融ビード幅、溶け込み深さ、溶け込み面積、アスペクト比と予熱温度の関係

込み幅、溶け込み深さ、溶け込み面積は総じて増加することがわかった。一方、アスペクト比は 250°C の予熱で小さくなることがわかった。

Fig.3 に、レーザ掃引に直交する方向におけるサーモカメラを用いた温度解析結果を示す。x=0 は溶融ビードの中央である。その結果、予熱温度が高くなるに従って温度勾配は小さくなることがわかった。

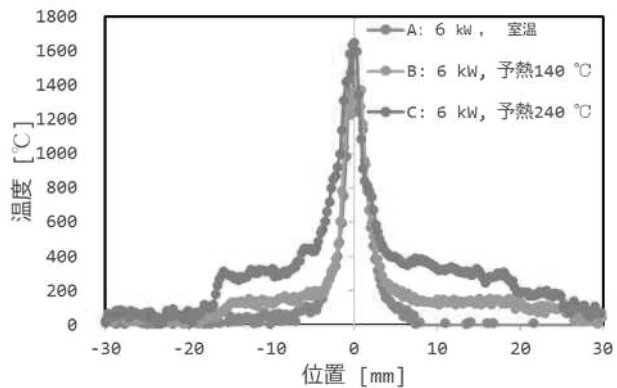


Fig.3 レーザ掃引に直交する方向の温度解析結果

4. 結論

レーザ溶接における残留応力を低減するために、予熱温度が温度勾配に与える影響を明らかにした。今後、X線回折装置を用いて残留応力を実測していく予定である。

(共同研究分野：レーザプロセス学分野)

16kW ディスクレーザを用いたステンレス鋼の溶接

における溶融池挙動の解明

石川県工業試験場 機械金属部

山下順広 舟田義則

1. はじめに

オーステナイト系ステンレスの一種である SUS304 は、耐食性、高温下における強度、加工特性に優れた特性を有するため、ガスパイプや原子力発電所の壁面など産業資材に広く用いられている。SUS304 の溶接手法としてアーク溶接、抵抗溶接、電子ビーム溶接、レーザ溶接等が挙げられる。中でも、レーザ溶接は、高いパワー密度を有し、高速・精密溶接が可能な手法として多くの産業分野で積極的に活用されている。しかも、レーザ光は、光ファイバで導光することが可能なためロボットアームに搭載して使用できるなど、溶接の自動化や自由度が高い。レーザ溶接は、高パワー密度のエネルギーを照射することによって、材料表面で吸収、溶融、蒸発および蒸発反跳圧によって溶融池内にキーホールが形成され、深い溶け込みを得ることが出来る。しかし、SUS304 のレーザ溶接では、溶融池の形成とともに融液が飛散するスパッタが発生し、減肉や空隙などの溶接欠陥が生じる。そのためスパッタの発生を抑制する技術の開発が望まれている。そこで本研究では、レーザ溶接時の溶融池挙動とキーホール形状を詳細に解析してスパッタ抑制機構を解明することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 実験装置

SUS304 のビード・オン・プレート試験の実験装置の配置図を図 1 に示す。レーザは、波長 1030 nm、最高出力 16 kW、BPP 8 mm・mrad のディスクレーザを用いた。発振されたレーザはファイバーコア径 200 μ m、N.A. 0.1 の光ファイバによって加工ヘッドへ伝送した。光ファイバから出射されたレーザ光はレンズによって平行光にし、その後、集光レンズによって試料表面へと集光された。レーザ光出力および掃引速度は、10 kW および 133 mm/s とし、ビード・オン・プレート溶接試験を行った。試料には SUS304 板(50 mm×50 mm×t3mm)を用い、溶接中の溶融池の挙動観察は、ハイスピードビデオカメラを用いて行い、2 色温度解析を行った。

2.2 2 色温度解析

2 色温度計解析には、ケイ酸ガラス(50 mm×50 mm×t2mm)を用いた。図 1 に示す様に SUS304 板とケイ酸ガラスを重ね、クリップで固定することで圧力をかけて密着させた。SUS304 板とガラス板の中央にレーザを照射することで、溶融池の挙動を直接カメラで観察することができる。また、二分岐光学系を用いたハイスピードカメラを用いることで、2 色温度計として使用した。選択波長は 725nm および 800 nm であり、測定可能最低温度は 800 °C である。レーザ溶接中の自発光をレンズによって集光し、二分岐光学系に導く。二分岐光学系の中で、計測に用いられる二波長の

みが選択され、ハイスピードカメラ内の素子に結像され、観察を行うことができる。

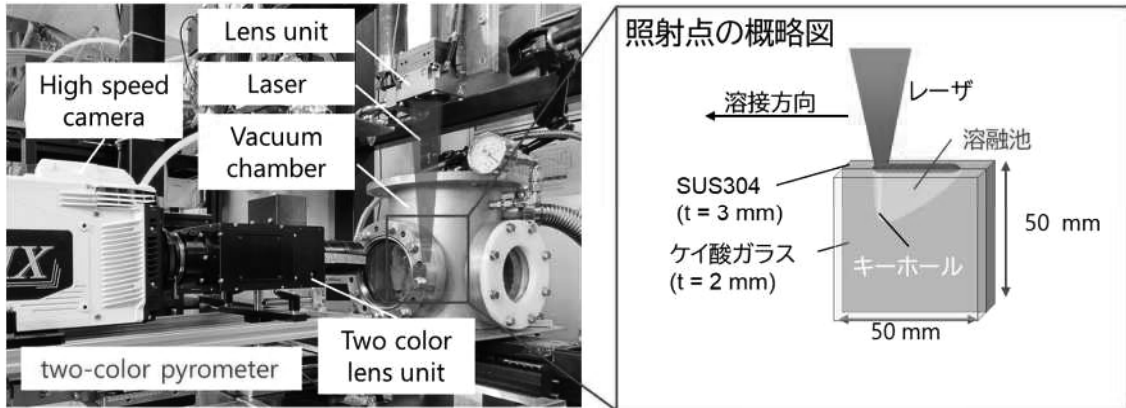


図1 実験装置の配置図

3. 実験結果

雰囲気圧力が 105 Pa(Air)の時のハイスピードカメラ観察像を図2に示す。観察像は、左端の画像が 0 ms、中央の画像が 27 ms 後、右端の画像が 30 ms 後に撮影された像である。基板表面から 3 mm までの領域の溶融池の幅が周期的に変動していることが観察された。表面での溶融池の幅が拡大するとともに、基板表面後端の溶融池から融液が押し出されている様子が観察された。溶融池の膨張・収縮によって上方への湯流れが起きたと推察される。

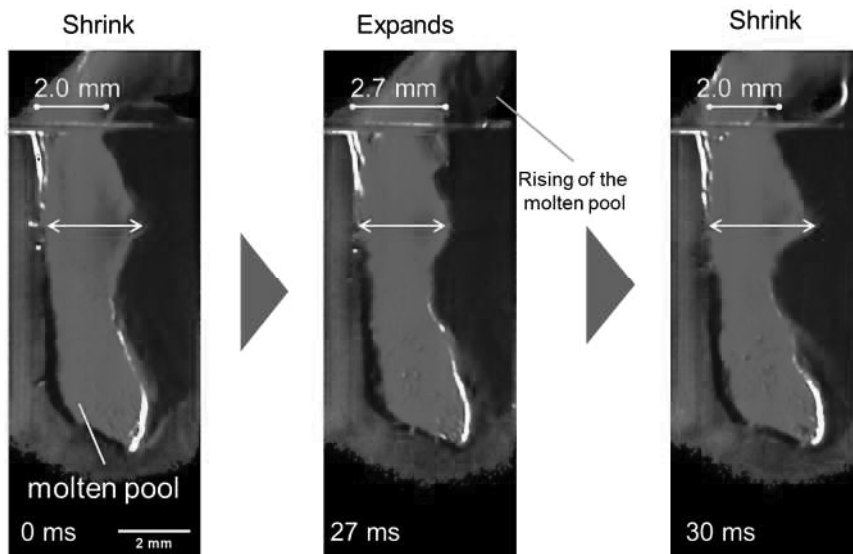


図2 溶接中の溶融池のハイスピードカメラ観察像

4. 結論

ハイスピードカメラを用いてレーザー溶接中の様子を観察し、2色温度解析を行った結果、溶融池挙動の可視化に成功した。スパッタの多くは、溶融池からの融液の膨張・収縮によって上方へと流れる過程で形成されることがわかった。

(共同研究分野：レーザープロセス学分野)

一般公募研究課題・研究報告書

タンデム型旋回流プラズマ溶射装置を用いた液相前駆体溶射による酸化半導体皮膜の高速形成

足利大学工学部
安藤 康高

1. 緒言

TiO₂ 光触媒コーティングや SnO₂, ZnO のガスセンサへの応用など、古くから酸化物の半導体特性は実用的に利用されてきたが、近年では IGZO などのように電子デバイスにも応用されている。酸化半導体薄膜の製造方法は、従来の半導体製造プロセスと同様、減圧 CVD, PVD によるものが主であるが、酸化物の場合は製造中における雰囲気中の酸素による影響が少ないため、大気圧下で施工可能な製造プロセス（以下、大気プロセス）の実用化が期待される。既に、噴霧熱分解法や Sol-gel 法などの大気プロセスは、酸化半導体薄膜形成プロセスとして実用化されているが、いずれも所定の厚さを持つ薄膜の形成には時間を要するため、将来的には薄膜の高速形成が可能な大気プロセスの実用化が望まれる。

大気プラズマ溶射は、耐エロージョン Al₂O₃ や熱遮蔽 YSZ (Y₂O₃-ZrO₂) など大型構造物を対象とした酸化物コーティング法として実績を有しており、光触媒薄膜や酸化半導体薄膜などの高速形成プロセスとして期待されている。しかし、酸化半導体薄膜プロセスへの応用を図るためには、大気プラズマ溶射を薄膜の微視的構造制御が可能なプロセスにする必要がある。

本研究では、酸化半導体製造プロセスに応用可能な大気プラズマ溶射法の開発を目的として、2 基の旋回流プラズマトーチを接合したタンデム型旋回流プラズマ溶射装置を開発し、TiO₂ 微薄膜の形成を行った。プラズマトーチは、上流、下流共、一昨年度より開発に着手している旋回流プラズマトーチ[1,2]を使用しており、上流に設置したプラズマトーチ（以下、上流トーチ）は液相前駆体を用いた微粒子形成、下流に設置したプラズマトーチ（以下、下流トーチ）は形成された微粒子の溶融及び基材への輸送に用いられる。

2. 実験方法

図 1 に、本研究で使用したタンデム型旋回流プラズマ溶射装置の模式図を示す。上流、下流共、原料の加熱及び輸送が可能な入射角（自由噴流プラズマトーチと旋回流形成ノズルとのなす角度）45° に設定し、TiO₂ 薄膜の形成を行った。基材はブラスト処理を施した SUS304 平板、出発原料にはエタノール (C₂H₅OH) で 3 倍希釈したチタニウムテトラブトキシド (Ti(OC₄H₉)₄, 以下、TTIB) 溶液 3 ml を使用し、マイクロチューブポンプ（出発原料供給速度 3.3 ml/min. に設定）を用いて出発原料供給ポート経由でプラズマジェットに投入した。TiO₂ 薄膜を形成した試料は、外観観察及び X 線回折による結晶構造解析を行い、溶射距離の薄膜に及ぼす影響について調査した。なお、タンデム型旋回流ノズル内部の圧力（以下内圧）は、出発原料供給ポートにデジタルマンメーター (AS ONE, PM-281) を接続し、ポート出口付近のノズル内圧を測定した。また、放電電流は、上流トーチは 25A、下流トーチは 50A に設定した。

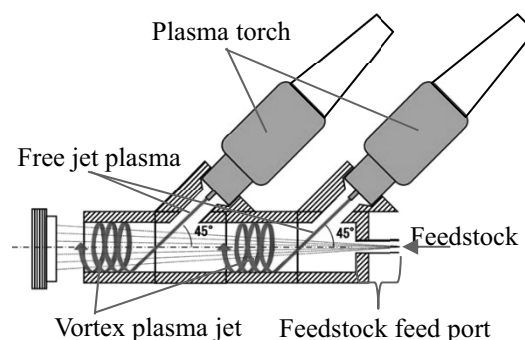


図 1 タンデム型旋回流プラズマトーチの模式図

3. 実験結果

3.1 作動ガス流量のプラズマ発生時におけるタンデム型旋回流ノズル内部圧力に及ぼす影響

上流ノズルで合成された TiO₂ 微粒子を、効率よく下流ノズルに供給し下流プラズマで溶融させるためには、内圧がプラズマ発生時に減圧となることが望ましい。そこで、上流、下流双方のトーチにプラズマを発生させた場合における、作動ガス流量の内圧に及ぼす影響を調査した。図 2 に、作動ガス流量と内圧との関係を示す。下流トーチのみプラズマを発生させた場合には、作動ガス流量の増加に伴い内圧は減少し、Ar 作動ガ

ス流量20 SLMの場合の内圧は-40Paであった。しかも、下流トーチのAr作動ガス流量20 SLMの場合には、上流にプラズマを発生させた場合においても内圧が減圧になる条件が存在し、本研究で製作したノズルが上記条件を満たしていることを確認することができた。

3.2 TiO₂薄膜形成実験

図3に、タンデム型旋回流プラズマ溶射装置を用い、下流作動ガス Ar(20SLM)、上流作動ガス Ar(1 SLM)/N₂(0.5 SLM)の条件で発生させた旋回流プラズマジェットの外観写真を示す。出発原料投入時(供給速度 3.3 ml/min.)には、出発原料投入前に比べてプラズマが著しく下流へと伸長することが確認された。このことから、上流トーチから供給された出発原料は、前駆体もしくは微粒子として下流トーチに供給された後、下流トーチで加熱のうえ基材へと輸送されることがわかった。

図4に、溶射距離(d=) 50, 70, 100mmに設定し、同じ条件で発生させたプラズマを用いてTiO₂薄膜を形成した試料の表面のX線回折結果を示す。TiO₂薄膜は滑いずれの溶射距離で形成したものも、滑らかな表面を持つ白色の薄膜であったが、結晶構造は溶射距離の増加に伴いアナターゼ比率の高いルチル・アナターゼ混相となるが、d=100mmの場合はTiO₂の回折ピークが確認できないほど結晶性が低下することがわかった。この傾向から、本プロセスにおけるTiO₂薄膜は、以下のメカニズムにより形成されているものと推測される。

- 上流トーチで形成され、下流トーチで溶融された微粒子の基材上での溶融凝固
- 上流トーチ及び下流トーチで形成された前駆体の基材上での結晶化(つまり、タンデム型旋回流ノズル内での微粒子形成及び溶融は起こらず、前駆体のまま基材に輸送される。)

大気液相前駆体溶射の場合、一般的に前者は高強度皮膜が形成され、後者は低強度皮膜が形成されるため、前者のメカニズムによる皮膜形成条件が最適条件となる。今後は、上流プラズマで加熱される微粒子の最高温度がルチル-アナターゼ相変態点以上融点以下になる条件下でTiO₂皮膜を形成し、薄膜形成メカニズムの解明を行う。

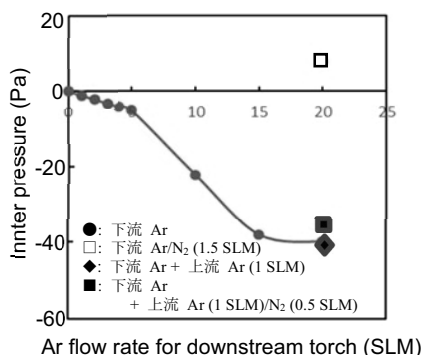


図2 作動ガス流量がタンデム型旋回流ノズル内圧に及ぼす影響

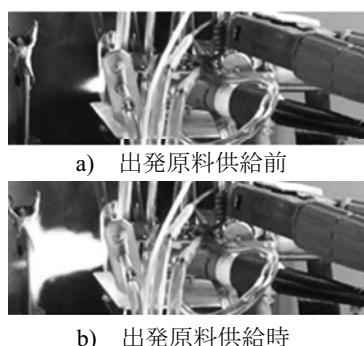


図3 旋回流プラズマジェット外観写真

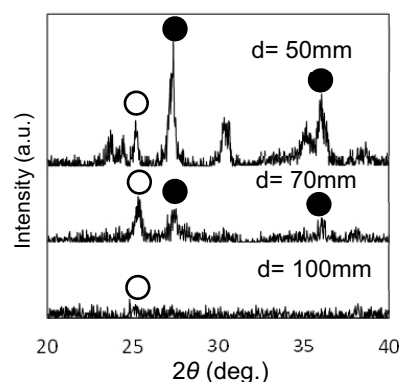


図4 薄膜形成後の試料表面のX線回折結果(d: 溶射距離)(○: Anatase, ●:Rutile)

4. 結言

酸化物半導体製造プロセスに応用可能な大気プラズマ溶射法の開発を目的として、タンデム型旋回流プラズマ溶射装置を試作し、当該装置によるTiO₂薄膜の形成を行った。その結果、上流・下流双方でプラズマを発生させた条件下でも、タンデム型旋回流ノズル内部を減圧状態にすることが可能であることがわかった。また、形成されたTiO₂皮膜の結晶構造は、溶射距離の増加に伴い結晶性は低下するもののアナターゼ率は向上することが確認された。

参考文献

- [1] 安藤康高, 2019年度 大阪大学 接合科学共同利用・共同研究拠点 共同研究報告書, pp. 17-18.
- [2] 安藤康高, 2018年度 大阪大学 接合科学共同利用・共同研究拠点 共同研究報告書, pp. 7-8.

(共同研究分野: エネルギー制御学分野)

三次元粒子法シミュレーションを用いた埋もれアーク溶接中の電圧振幅制御の周波数が
埋もれ空間挙動に及ぼす影響についての検討

熊本大学大学院先端科学研究部

寺崎 秀紀

熊本大学先進マグネシウム国際研究センター

古免 久弥

1. 研究背景

埋もれアーク溶接は、埋もれ空間と呼ばれる溶融池内の空間でアークを維持し、母材奥深くを加熱することで深い溶込みが得られる溶接プロセスである。Baba らはこの溶接プロセスにおいてアーク電圧を繰り返し増減させる電圧振幅制御を用いることで埋もれアークを安定化し、レ型開先を設けた板厚 19 mm の鋼板継手を 1 パスで溶接できたことを示した¹⁾。この先行研究では電圧振幅制御の周波数条件として 100 Hz が用いられているが、他の周波数については検討されていない。電圧振幅制御の周波数が埋もれ空間の挙動に与える影響を明らかにすることで、この溶接現象を正しく理解できるだけでなく、電圧振幅制御の最適化や溶接部のさらなる高品質化が実現できると考えられる。しかしながら、母材表面よりも深い位置で生じる埋もれアーク溶接現象を実験観察によって明らかにすることは難しい。そこで本研究では粒子法の一つである非圧縮性 SPH (Smoothed Particle Hydrodynamics) 法を用いた三次元シミュレーションを行い、電圧振幅制御における周波数が埋もれアーク溶接中の埋もれ空間挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

2. 計算手法

本研究では個々の粒子の温度はエネルギー輸送方程式から求めており、金属表面におけるアークからの入熱と輻射損失を考慮している。また、ある粒子 a の速度は次式の Navier-Stokes 方程式から求められる²⁾。

$$\begin{aligned} \frac{D\vec{u}_a}{Dt} = & - \sum_b m_b \left(\frac{p_a}{\rho_a^2} + \frac{p_b}{\rho_b^2} \right) \nabla_a W_{ab} + \frac{2\delta}{\lambda_a n_a \rho_a} \sum_b \frac{\mu_a + \mu_b}{2} (\vec{u}_b - \vec{u}_a) W_{ab} - (T_a - T_0) \beta \vec{g} \\ & + \frac{\partial \gamma S(\vec{\eta}_a \times \nabla T_a \times \vec{\eta}_a)}{\partial T} \frac{1}{m_a} + \frac{P_a^{\text{arc}} S}{m_a} \vec{\eta}_a + \frac{1.2\gamma d}{m_a} \sum_b f_{ab}^{\text{at}} \frac{\vec{x}_{ab}}{|\vec{x}_{ab}|} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで u は速度、 t は時間、 b は粒子 a の近傍粒子、 m は質量、 p は圧力、 ρ は密度、 W はカーネル関数、 δ は次元数、 λ はパラメータ、 n は数密度、 μ は粘性係数である。 T は温度、 T_0 は基準温度、 β は体積膨張率、 g は重力加速度、 γ は表面張力係数、 S は粒子の断面積、 $\vec{\eta}$ は単位法線ベクトル、 d は粒子直径、 f_{ab}^{at} は粒子 a と b の相対距離 $|\vec{x}_{ab}|$ によって決まる関数である。アーク圧力 P^{arc} は電圧振幅制御を用いた埋もれアーク溶接中に生じるドロップ移行およびローテーティング移行時の特徴的なアーク圧力を模擬した次式によって与えられる²⁾。

$$P_a^{\text{arc}} = \begin{cases} R^{\text{p}} P e^{\left[\frac{3(r'_a - r'^{\text{shift}})^2}{r_p^2} \right]} & \text{(Drop transfer)} \\ R^{\text{p}} P e^{\left[\frac{3(r_a - r^{\text{shift}})^2}{r_p^2} \right]} & \text{(Rotating transfer)} \end{cases} \quad (2)$$

$$r'_a = \sqrt{(x_a - x^{\text{arc}})^2 + (y_a - y^{\text{arc}})^2 + (z_a - z^{\text{arc}})^2} \quad (3)$$

$$r_a = \sqrt{(x_a - x^{\text{arc}})^2 + (y_a - y^{\text{arc}})^2} \quad (4)$$

R^{p} は溶融池表面に働く圧力にその表面積を掛けたアーク力の総量を常に一定にするための補正係数である。 P は設定圧力、 r_p は圧力半径である。 r'^{shift} 、 r^{shift} は各分布における熱源中心と圧力のピーク地点の距離であり、 $r'^{\text{shift}} = 2 \text{ mm}$ 、 $r^{\text{shift}} = 3 \text{ mm}$ と設定する。 r 、 r' は位置 (x_a, y_a, z_a) の溶融池の表面粒子 a と熱源中心 $(x^{\text{arc}}, y^{\text{arc}}, z^{\text{arc}})$ との距離を表しており、 z^{arc} は $(x^{\text{arc}}, y^{\text{arc}})$ において溶融池表面から鉛直方向に r'^{shift} 上方に位置するものとする。これにより、ドロップ移行期間では球状の圧力分布の中心が埋もれ空間底部付近に維持される。そして埋もれ空間の板厚方向の成長と共に埋もれ空間上部に作用するアーク圧力が小さくなることで、

埋もれ空間の板厚方向の成長に伴うアークの埋もれを再現している。一方、ローテーション移行期間ではローテーション移行中に回転するアークの圧力が埋もれ空間側面に平均的に作用すると仮定しており、本研究では二次元軸対称のアーク圧力を埋もれ空間側面に与えている。

3. 計算領域および計算条件

計算領域には、軟鋼の物性値を与えた直径 0.4 mm の粒子 1,875,000 個によって構成される直方体の母材 (100 mm×60 mm×20 mm) を設けており、熱源中心は板幅の中央を長さ方向に 30 cm/min で移動する。この熱源中心近傍では溶滴が一定の時間間隔で生成される。1 個の溶滴は粒子 64 個で構成され、その生成周波数は 327 Hz と設定する。またこれらの粒子の初期温度は 3,000 K、初期速度は鉛直方向に -2.0 m/s と設定する。この溶滴の生成位置は想定する溶滴移行形態によって変わり、ドロップ移行期間では溶滴を熱源中心軸上に生成する。一方、ローテーション移行期間では溶滴を熱源中心から水平方向に r^{shift} 離れた位置で生成し、この生成位置は 65π rad/s で熱源中心周辺を回転する。本研究ではこれらのドロップ移行期間とローテーション移行期間を一定の切替え周波数で繰り返すことで電圧振幅制御を模擬する。その 1 周期における各移行の比率は 1:1 であり、溶滴移行期間の切替えは 1 周期につき 1 回生じる。Table 1 にその他の計算条件を示す。

4. 計算結果

Fig. 1 に計算終盤の $t = 2.9$ s から 3.0 s の間の、各周波数における埋もれ空間直径の変動を示す。図より、切替え周波数を 100 Hz や 150 Hz と設定した場合は、埋もれ空間直径は常にワイヤ径 (1.2 mm) よりも十分大きい。しかしながら切替え周波数を 50 Hz に設定した場合は、埋もれ空間直径の最小値はワイヤ径と同程度になる期間が存在することがわかる。これは切替え周波数の低下に伴って 1 周期あたりのドロップ移行期間が長くなるためである。ドロップ移行期間が長くなると埋もれ空間は板厚方向に成長し、埋もれ空間上部に働くアーク圧力が低下する。その結果、埋もれ空間側面の熔融金属が埋もれ空間底部に流れ込み、埋もれ空間の崩壊が生じる。Fig. 2 に埋もれ空間の崩壊の一例を示す。図は溶接線に沿ったスライス面であり、黒の一点鎖線は熱源の中心位置を示している。

一方、切替え周波数が 100 Hz 以上では 1 周期あたりのドロップ移行期間が短くなるため、埋もれ空間の崩壊が始まる前にローテーション移行期間に切り替わり、埋もれ空間側面に強いアーク圧力が働く。これにより埋もれ空間側面が支えられることで崩壊は生じず、常にワイヤ径よりも十分に大きい埋もれ空間直径が維持されたと考えられる。

参考文献

- 1) H. Baba et al.: *Welding in the World*, 61 (2017), 963-969.
- 2) H. Komen et al.: *Journal of Advanced Joining Processes*, 1 (2020), 100019.

Table 1 Computational conditions.

Time step	0.1 ms
Heat input	15,322 W
Switching frequency of metal transfer modes	50, 100, 150 Hz
Setting pressure	2,400 Pa
Pressure radius	2.0 mm
Heat source radius	7.5 mm

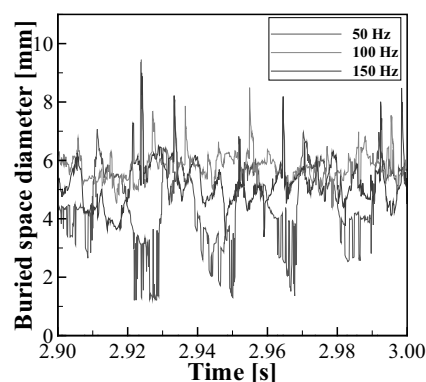


Fig. 1 Time variation of buried space diameter for each switching frequency.

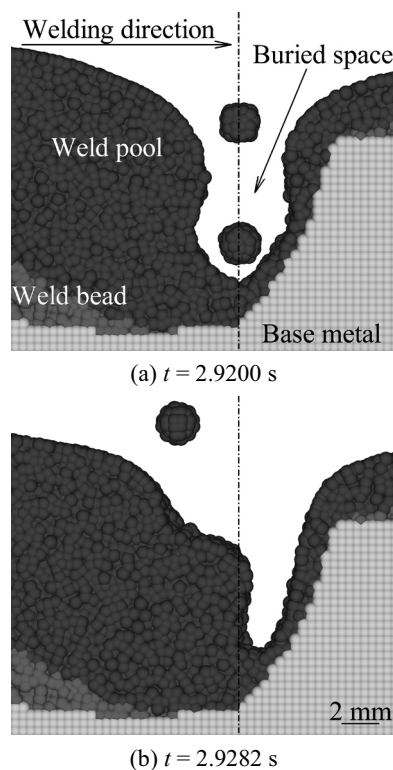


Fig. 2 Collapse of buried space.

(共同研究分野：エネルギー制御学分野)

熱プラズマ流によるナノ材料合成反応の探索と輸送現象の解明

産業技術総合研究所 磁性粉末冶金研究センター

平山 悠介

1. 緒論・目的

我々は熱プラズマプロセスを用いて、金属ナノ粒子合成に取り組んでいる[1,2]。熱プラズマプロセスの特徴は、大きな冷却効果によるナノ粉末のボトムアップ合成である。これにより、粉砕法や化学法では合成できない金属についてのナノ粒子を得ることができる。例えば、高性能永久磁石材料には希土類元素と鉄の組み合わせが必須であり粉砕法でも化学法でも粒子サイズが 500nm 程度の微細化までしか達成できていない[3]。そこで、熱プラズマプロセスを永久磁石材料である R-Fe 合金 (R: 希土類) に適用することで、従来法では得られない 100nm 程度の微細な R-Fe 合金粉末を得られる可能性が高い。その結果、例えば $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ や $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_x$ の粉末を得ることができれば、高い保磁力を得られることが期待できる。しかしながら、本プロセスを用いた合金合成では、原料となる金属の蒸気圧と表面張力、さらには冷却速度によりその組成分布や粒度分布が強く依存する[4]。本研究では、Fe と蒸気圧の違いが少ない Nd を相手元素として選び、まずは 2 元系の Nd-Fe 合金を熱プラズマプロセスにより作製を試み、その生成相の評価を行った。上記の微細化に加えて、熱プラズマプロセスは高い冷却速度を有する。これにより、準安定相の合成も期待できる。特に準安定相である TbCu_7 構造を有する Sm-Fe 系化合物は現状の最強磁石化合物である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に比べて高いポテンシャルを有することが報告されているが[5]、微細粉末として得られるプロセスが現状報告されていないためにその高特性を発揮できる材料開発が行われていない。これらのことから本研究では、冷却速度を変化させその生成相の変化も調べた。

ただ、実験からのみでは最終的に得られた粉末しか評価できない。そこで、熱プラズマによって蒸気となった投入金属が冷却される際の、均一核生成・不均一凝縮・粒子間凝集を経るナノ粒子の集団的な生成・成長過程を考慮した数値計算[3]を用いることで、そのナノ粒子の生成過程の理解を試みた。

2. 研究方法

熱プラズマ装置を用いてナノ粒子合成を行った。易酸化金属を扱うために、粉末回収部はグローブボックスで覆い、酸素濃度を 0.5ppm に下げた環境で粉末回収を行っている[1]。さらに、図1(b)に示すような位置でArガスを吹き付けることで強制的に冷却速度を変化させることができる。本実験では冷却ガスとして 80 L/min でガスを導入した。本装置を用いて、Fe 粉末 ($D_{90}=11 \mu\text{m}$ 、高純度科学研究所)、Nd 粉末 ($D_{90}=18 \mu\text{m}$) を組成比 Fe:Nd = 3:2(原子比)で混合し、本混合粉を原料粉として粉末供給速度 0.3 g/min. で熱プラズマに投入した。

プロセス圧力は 100 kPa、プロセス時のアルゴン流量は 35 L/min. とした。プラズマトーチへの投入電力は 6kW とした。得られた試料はいちシンクロトロン BL5S2 (@14keV) で粉末 X線回折を行うことにより相同定し、SEM (JEOL, JSM-7800F) と TEM (JEOL, JEM-ARM200CF) により合成粉末の粒径と組成を評価した。

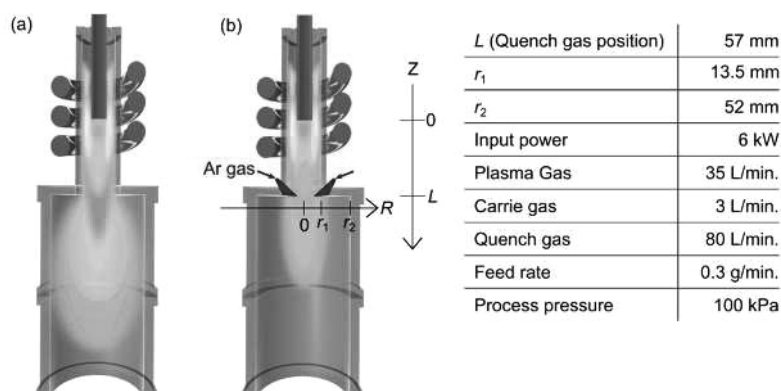


図 1 Ar 吹付による(a)冷却無しと(b)冷却ありの場合の概略図。

実験パラメーターは表内に記載した。

3. 結果

XRD結果より、図1の(a)のように追加の冷却ガスなしの場合には安定相である $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 構造を有するNd-Feが得られたが、(b)のように高い急冷速度で合成した時には準安定相の TbCu_7 構造を有するNd-Fe合金の生成が確認できた。SEM観察より、得られたナノ粉末の粒子径のヒストグラムに合致するように冷却速度を設定することで、冷却速度を算出すると、冷却無しの場合は $4 \times 10^4 \text{ K/sec}$ (76nm)、冷却ありの場合は $5 \times 10^5 \text{ K/sec}$ (37nm)であった。従って、冷却ガスを吹き付けること約10倍の冷却速度を得ることができた。TEM観察より、得られたナノ粒子は単結晶であり、永久磁石材料としてその化合物が持つ特性を引き出すことができるナノ粒子を得ることができた。

次にそのナノ粒子の冷却過程を計算により詳細に評価する。冷却ありの場合のナノ粒子合成過程の計算結果とそのナノ粒子生成概略図を図2に示す。2000 K付近まではVapor phaseではFeが圧倒的にリッチであるため、Fe蒸気の過飽和度が大きくなり単成分核生成が起こる。その後Feの核にFe蒸気とNd蒸気が凝縮しFe蒸気の過飽和度が下がるため、核生成が止まる。この過程を経ながら温度はどんどん下がっていくため、凝縮による蒸気消費が追い付かず、Fe蒸気もNd蒸気も高い過飽和状態になるために、FeやNdの単成分の核よりも、両者が混合した二成分の核の方が熱力学的に生じやすく、二成分核生成が起こったと考えられる。その後、1600Kまでは液滴で存在するためにFeやNd-Feのコアはシェルに拡散しその液滴がさらなる温度低下により固体を形成するために合金相が得られ、その冷却速度は $5 \times 10^5 \text{ K/sec}$ であるために、準安定相である TbCu_7 構造を有するNd-Feのナノ粒子が生成した。基本的には冷却無しの場合も同様の過程を経るが、最後の液滴から固体粒子に変化する際の冷却速度の違いによって、生成相が異なると推察される。

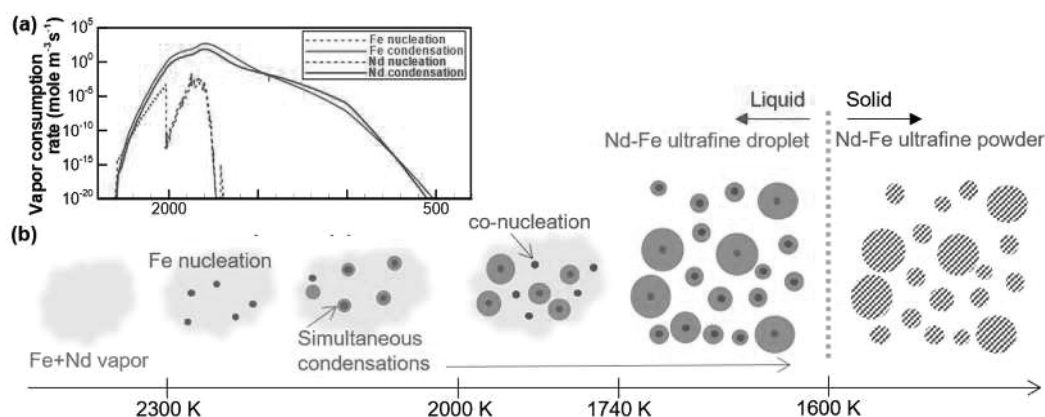


図2 (a)Fe と Nd のそれぞれの蒸気消費量温度依存性と(b)(a)に基づくナノ粒子生成メカニズムの概略図[6]

4. 結論

熱プラズマ法によりNd-Fe合金ナノ粒子を合成することができた。また、高い冷却速度 ($5 \times 10^5 \text{ K/sec}$) を実現することで、これまで得られなかった準安定相のナノ粉末を作製することに成功した。数値計算によりその合成過程を評価した結果、Nd-Feの液滴を経由することで、コアシェル構造ではなく粒子内では組成分布のない均一な合金粒子が得られることが分かった。

5. 参考文献

- [1] Y. Hirayama et al., Journal of Alloys and Compounds, 768 (2018) 608.
- [2] Y. Hirayama et al., Journal of Alloys and Compounds, 792 (2019) 594-598.
- [3] Y. Hirayama et al., Scripta Materialia, 120 (2016) 27.
- [4] M. Shigeta et al., Nanomaterials, 6 (2016) 43.
- [5] S. Sakurada et al., J. Appl. Phys., 79 (1996) 4611-4613.
- [6] Y. Hirayama et al., Available at SSRN: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3692994>

(共同研究分野：エネルギー制御学分野)

溶接アーク現象，溶融池現象および溶接輸送現象解析
外部磁場を用いた高品質・高効率GMA溶接の研究
外部磁場がアークの形状およびビード形状に及ぼす影響

所属：琉球大学 工学部

氏名：松田昇一

1. 目的

マグ溶接や炭酸ガス溶接などのガスメタルアーク（GMA）溶接は，一般に高電流密度の溶接法であるため，溶着速度が大きく，溶込みが深い高効率な溶接法である．しかしながら GMA 溶接は溶接ワイヤが電極を兼ねており，電極が溶融することから，熱源が時間的・空間的に変動する．そのためアークが不安定になり，スパッタが発生しやすく，溶接欠陥が生じやすい．特に溶接電流が大きく溶接速度が速い場合は，アンダーカットやハンピングビード等の溶接欠陥が発生しやすくなる．また磁気吹き現象が生じやすくアークが乱れる場合がある．これらの欠点は，溶接電源のパルス化や適正な溶接条件の設定，ワイヤやシールドガス等の選定およびアース位置の検討により軽減されるが，コスト面を考慮すると，特に実際の施工現場では対処が難しい場合がある．そこで我々は，GMA 溶接中のアークおよび溶融池に外部磁場を付加することにより，アーク中および溶融池内に生じる電磁力を用いて，アークの安定化およびスパッタやハンピングビード等の溶接欠陥の低減を試みた．

本年度は，特に外部磁場がアークの形状（偏向）に及ぼす影響およびアークの挙動がビード外観および形状に及ぼす影響を調べた．これらの結果より外部磁場によるアーク安定化の可能性を検討した．

2. 実験装置および方

GMA 溶接に磁化コイルを設置した実験装置構成図を図 1 に示す．実験装置は主にトーチ，2つの磁化コイルおよび母材で構成されている．トーチはプラス極，母材はマイナス極に接続した．なお外部磁場を発生させる2つの磁化コイルは，アークの形状変化や溶融池を観測しやすいように母材の下側（トーチの反対側）にビードを跨ぐように設置した（図 1 参照）．これによりビードおよび溶接方向（Y 方向）に対して垂直方向（X 方向）の磁場を付加することができる．外部磁場には直流および非対称交流磁場を使用した．磁化電流の分布例を図 2 に示す．図 2 においてプラスの電流が流れている時はアークには後ろ向き（X 方向）の電磁力が作用する．予備実験の結果よ

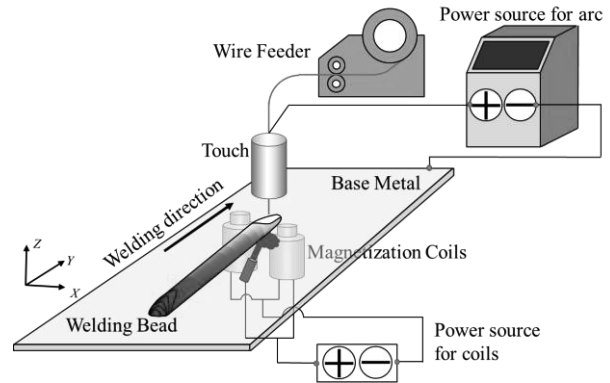


Fig.1 Experimental setup of GMA welding added with magnetization coils.

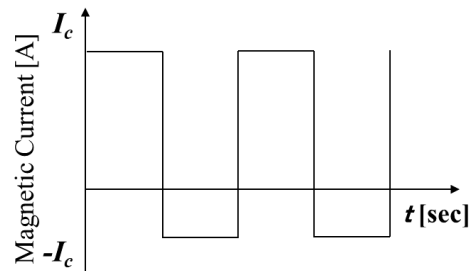


Fig.2 Distribution of Magnetic current

りアークは溶接方向前方に大きく振れる頻度が多かったため，その抑制を目的に，後方への電磁力を大きくした．そのためプラスの電流値の方が大きい値とした．直流磁場の磁束は $B_x = 1 \text{ mT} \sim 6 \text{ mT}$ ，非対称交流磁場（矩形波）の磁束は $B_x = -2 \text{ mT} \sim 6 \text{ mT}$ ，磁化周波数は $f = 5, 10, 20 \text{ Hz}$ である．その他の主な溶接条件はアーク電流 $I_f = 120 \sim 220 \text{ A}$ ，アーク電圧 $E = 12 \sim 25 \text{ V}$ および溶接速度 $V = 5 \sim 20 \text{ mm/s}$ である．またシールドおよびバックシールドガスはアルゴン，ワイヤは直径 1.2 mm の JISSY308，母材は板厚 3 mm の SUS304 を使用した．

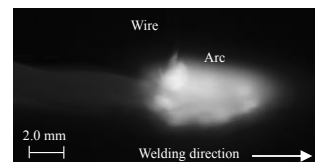
3. 実験結果

図 3(a), (b) に磁場を付加していない，通常の GMA 溶接のアークの外観例を示す．両図共に明るい部分がアークであり，図中央部の左から右方向に広がる明るい箇所が溶融地であり，溶接方向は右方向である．なお図(a)はアークが溶接方向前方に，図(b)はア

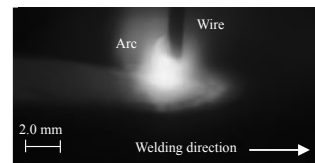
ークが後方に偏向している瞬間の画像である。本溶接条件（溶接電源：直流，シールドガス：アルゴン）においては，アークは前後方向に振動し，熱源が不安定である。そのため本条件においてはスパッタの発生量が多く，ハンピングビードが発生し，溶け込みが浅くなる傾向が見られた。これらの観測結果より，アークは溶接方向前後に振動し，特に前方への偏向が大きく，その頻度も多かった。そのため特にアークが前方に偏向するのを抑制するような非対称の交流磁場（ $-2\text{ mT}\sim 6\text{ mT}$ ）を付加した。非対称の交流磁場を付加した場合も，アークは振動するが，外部磁場によりアーク内に生じる電磁力により，その振動幅は小さくなり，スパッタの発生量も大幅に減少した。図4は交流磁場を付加し，アークがほぼ母材に対して垂直に発生している場合のアーク外観である。図5(a)～(d)に溶接電流 $I_A=135\text{ A}$ の場合の通常の GMA 溶接および磁化周波数 5, 10 および 20 Hz の交流磁場を付加した GMA 溶接のビード断面形状をそれぞれ示す。磁束密度の変化の範囲は図4と同じである。なお図(a)の条件ではハンピングビードが発生し不安定な場合が多いが，比較的安定した箇所でのビード断面形状である。図(a)においても僅かに溶け込みが裏波側まで達している。外部磁場を付加した図(b)～(d)の溶け込みは図(a)と比べ，大幅に増加している。なおその溶け込み量は磁化周波数 $f=10\text{ Hz}$ の時に最も大きい。今回の溶接実験条件において，アークも磁化周波数 $f=10\text{ Hz}$ の時に最も変動幅が小さく，安定している。そのために磁化周波数 $f=10\text{ Hz}$ の時に溶け込み量が大きくなったと考えられる。磁化周波数 $f=20\text{ Hz}$ では，逆に溶け込み量が減少している。これは磁化周波数が大きすぎた場合，アーク内に発生する電磁力の変化にアークが追従できなくなる影響だと考えられるが，詳細なメカニズムはまだ不明である。

4. 結論

GMA 溶接のアークおよび溶融池の安定化を目的に外部磁場を用いた。本稿では，特に外部磁場がアークの形状（偏向）に及ぼす影響およびアークの挙動がビード外観および形状に及ぼす影響を調べた。これらの結果より，まだ限られた条件ではあるが，非対称な交流磁場を付加することにより，アークの振動が抑制され，スパッタやハンピングビードを抑制することができた。またアークの安定化により溶け込み量も増加した。しかしながらそのメカニズムには不明な点もあり，今後の課題である。



(a) Arc inclining forward.



(b) Arc inclining backward.

Fig.3 Appearance of arc shape

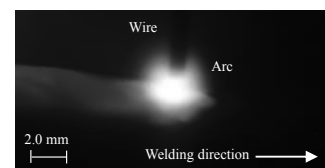
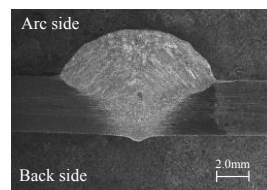
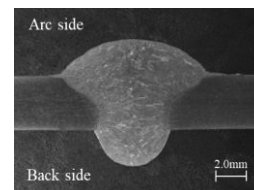


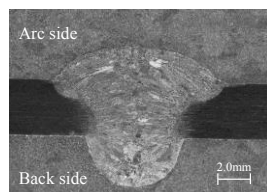
Fig.4 Effect of magnetic field on arc shape ($I_A=135\text{ A}$, $E=20\text{ V}$, $V=5\text{ mm/s}$, $B_x=-2\text{ mT}\sim 6\text{ mT}$, $f=10\text{ Hz}$).



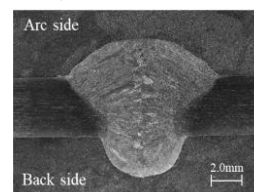
(a) $B_x=0\text{ mT}$, $f=0\text{ Hz}$



(b) $B_x=-2\sim 6\text{ mT}$, $f=5\text{ Hz}$



(c) $B_x=-2\sim 6\text{ mT}$, $f=10\text{ Hz}$



(d) $B_x=-2\sim 6\text{ mT}$, $f=20\text{ Hz}$

Fig.5 Effect of alternative magnetic field on bead shape ($I_A=135\text{ A}$, $E=20\text{ V}$, $V=5\text{ mm/s}$).

参考文献

- (1) 田中，田代：アーク溶接における可視化技術のステート・オブ・ジ・アート，溶接学会誌，82(2)，(2013)，15-20.
- (2) 田中：溶接アーク物理，溶接学会誌，87(8)，(2018)，9-28.

(共同研究分野：エネルギー制御学分野)

1. はじめに

これまでのプラズマキーホール溶接に関する研究成果[1-3]に基づき、本研究では板厚鋼材、板厚アルミ材等に対して適用可能なプラズマミグ複合溶接法の開発を目標とする。従来の板厚鋼材や板厚アルミ材の溶接法において、最も一般的で安定なアプローチはミグ溶接法である。しかしながら、鋼材やアルミ材の板厚が大きい場合、シングルパス溶接では溶接を達成できず、マルチパス溶接の適用が必要となるが、これは母材への入熱を過剰なものとし、溶接継手の品質や安全性の確保を困難なものとしていた。ここでは、溶接時にプラズマアークとミグアークを併用することで、シングルパスでの板厚鋼材及び板厚アルミ材等の接合を目指す。本稿ではプラズマミグ複合溶接法における溶融池形成過程について基礎的な検討を行った結果を報告する。

2. 実験方法

図 1 に実験装置外観を示す。ミグ溶接電源は OTC Daihen 製 DA 500P、プラズマ溶接電源は日鐵住金溶接工業製 NW-300ASR である。先行側のプラズマトーチは垂直設置とし、後行側のミグトーチの前進角は 30 度とする。プラズマトーチのスタンドオフは 2.8 mm に設定する。溶融池の流動観察には高輝度 X 線透過型溶接現象 4 次元可視化システムを用いた。試験片にはサイズ 200*100*5mm のアルミ合金 A5083 を用いた。溶接開始前にその表面に微小穴を開け、直径 0.3mm の微小球（タングステンカーバイド）を埋め込んだ。そして溶接中の微小球の運動から溶融池流動を観察する。プラズマ電流を 250 A、ミグ電流をパルス電流 100 A とする。プラズマ溶接のプラズマガス及びシールドガスは純アルゴンとしそれぞれ流量 2.8 L/min 及び 10 L/min で導入する。ミグ溶接のシールドガスもアルゴンとし流量 15 L/min とする。まず、プラズマアークを点弧し、キーホール形成が確認された後、ミグ溶接を開始する。

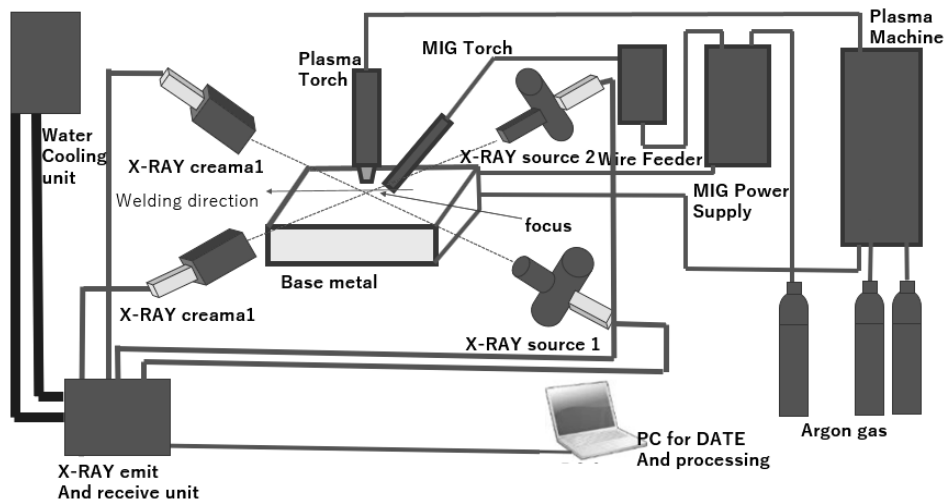


Fig. 1 Experimental setup.

3. 実験結果及び考察

ここでは研究のファーストステップとして、オープンキーホールが生じる前段階のブラインドキーホールの状態におけるプラズマ溶接及びプラズマミグ複合溶接の溶融池観察結果を比較する。

図 2 にプラズマ溶接における溶融池の観察結果を示す。ここではミグ電源をオフにしプラズマ溶接のみを行っている。プラズマ溶接では前方よりキーホール底部に侵入したタングステン球は

プラズマせん断力により生じる上向き流により溶融池上部付近へと輸送された。そしてキーホール背後に達した後、直ぐに溶融池の凝固により動きを停止した。これはアルミの高い熱伝導率によりアークからの入熱が拡散・損失しやすく、溶融池境界がキーホール近傍に形成されることを示している。

図3にプラズマ-ミグ複合溶接における溶融池の観察結果を示す。本プロセスではプラズマアークからの入熱にミグアークからのものも加わるため、溶融池が後方のミグアーク直下周辺まで大きく拡大した。キーホールへと侵入したタングステン球は図2と同様に溶融池上部付近へと輸送された後、ミグアーク直下へと移動した。その後、運動方向を反転しミグアーク直下から前方へと輸送される様子が観察された。これはプラズマアーク側とミグアーク側からそれぞれ対向する流れが形成されていることを示唆している。

今後は文献[1]と同様の手法によりタングステン球の3次元座標のトレースを行い、溶融池内の立体的な流動パターンを明らかにしていく予定である。

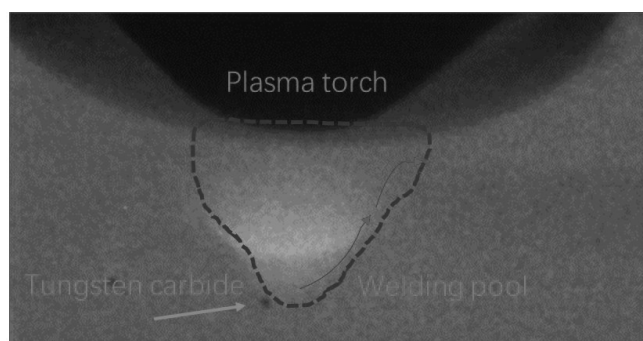


Fig. 2 Appearance of weld pool in plasma welding.

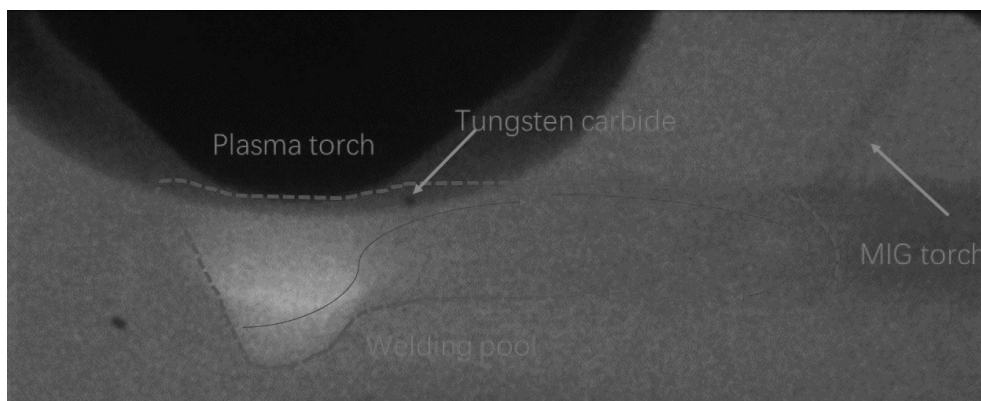


Fig. 3 Appearance of weld pool in plasma-MIG hybrid welding.

参考文献

- [1] A. V. Nguyen, D. Wu, S. Tashiro, M. Tanaka, WELDING JOURNAL, 98 (2019) 204s-212s
- [2] D. Wu, A. V. Nguyen, S. Tashiro, X. Hua, M. Tanaka, International Journal of Heat and Mass Transfer, 131, (2019), 920-931
- [3] D. Wu, S. Tashiro, X. Hua, M. Tanaka, Journal of Physics D: Applied Physics, 52 (2019) 165203

(共同研究分野：エネルギー制御学分野)

金属/樹脂接合に向けた新規大気圧プラズマの開発

内田儀一郎（名城大学）、竹中弘祐、節原裕一（大阪大学）

【研究目的】

近年の輸送産業界では車体・部品の軽量化が求められており、軽金属や CFRP 等、炭素と樹脂の複合材料の利用が推進されている。その複合材料の広範囲の応用展開には、金属/樹脂接合技術の開発が必要不可欠である。従来の金属/樹脂間の接合にはホットプレス接合や接着剤、留め具が用いられているが、接合強度不足が指摘されている。本研究では高周波プラズマジェットを用いた接合を軽金属であるアルミニウムと樹脂に適用し、高強度の接合を実現する。

【実験方法】

図 1 に高周波プラズマジェットを用いた接合実験の概要を示す。ガラス管に銅板電極を二枚巻き、上側に高周波電圧電源、下側をアースに接続する。ガラス管上端からガス流量を 3 slm の条件で Ar ガスを流す。高周波電圧電源の周波数を 60 MHz、入射電力 110 W の条件で電極に電圧を印加する。最初に樹脂材料表面に 1 分間、次に金属材料表面に 3 分間プラズマを照射する。その後、各試料を治具に固定し金属表面にプラズマを照射し樹脂の融点を上回る温度まで加熱する。その後 2 MPa 程度の圧力でプレスして接合する。従来型ホットプレスでは、樹脂の融点を上回る温度まで加熱する。その後同様に 2 MPa 程度の圧力でプレスして接合する。サンプルの接合強度は引張試験機を用いて測定する。接合面積は 10 mm×15 mmである。

【実験結果】

アルミニウムとポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)との接合結果を図 2、図 3 にそれぞれ示す。アルミニウムと PE の接合では熱接合において 0.16 MPa となった。一方、プラズマ熱接合においては 2.34 MPa と 10 倍以上の高い接合強度が得られた。アルミニウムと PS の接合において、熱接合では接合不可であったが、プラズマ熱接合では 0.22 MPa の強度の接合が確認出来た。また、アルミニウムとポリアミド(PA)の接合において、熱接合では接合不可であったが、プラズマ熱接合では 0.61 MPa の強度の接合が確認出来た。

今回、高周波プラズマジェットを用いた新規プラズマ接合法をアルミ材料に適応した。アルミニウムと PE 樹脂の接合では、従来の熱接合法に比べ、約 10 倍高い接合強度が得られた。PS,PA 樹脂については従来の熱接合法では、接合不可であったがプラズマ接合法を用いることにより接合を達成した。

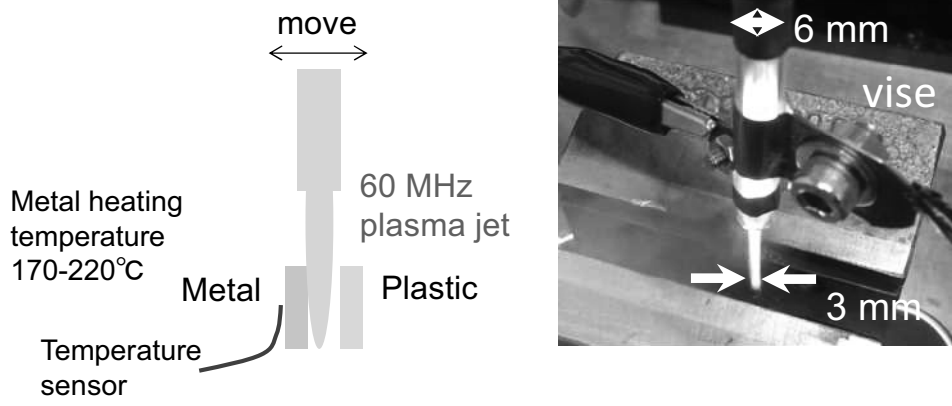


図 1: プラズマ接合の概略。

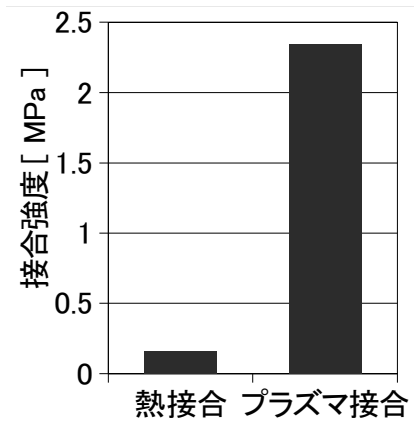


図 2: Al/ポリエチレン樹脂の接合強度測定結果。

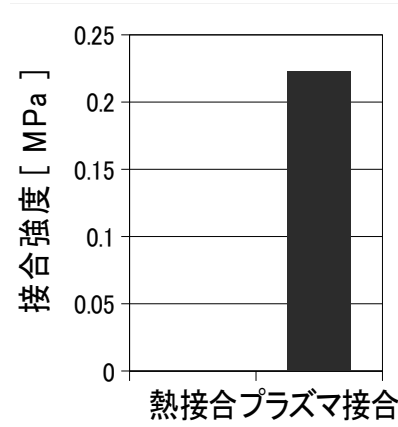


図 3: Al/ポリスチレン樹脂の接合強度測定結果。

(共同研究分野：エネルギー変換機構学分野)

四元素混合粉体ターゲットを用いた薄膜の作製

所 属 佐世保工業高等専門学校

氏 名 川崎 仁晴

1. 目的

スパッタリング法やパルスレーザー堆積(PLD)法で薄膜作製を行う場合、一般的に密度が比較的高いバルク(固体)ターゲットが用いられる。その場合、多くの成分を混合させて機能を発現させる場合には、多ターゲットの成膜法を用いるか、ターゲットを別の方法で作成する必要がありコスト高になる。もし、粉体をそのままターゲットに用いることができれば、高機能薄膜の作製が容易に作製できる可能性がある。本研究では、昨年に引き続き粉体ターゲットを用いたプラズマプロセス過程と高品質薄膜を作製するための最適条件を調べた。特に、接合研節原先生が進められている Zn 系の多元素薄膜の作製を目標とした。今回は、透明導電性にも利用されている酸化インジウム(In_2O_3)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)、酸化亜鉛(ZnO)を混合したターゲットを用いて In-Ga-Zn の酸化物薄膜を試作し、膜中の組成比および成膜速度とターゲット混合比の関連その性質を調べたので報告を行う。

2. 研究方法

実験装置を図 1 に示す。粉体を混合させたターゲットをホルダに設置し、通常スパッタリング法で薄膜を作製した。基底真空はターボ分子ポンプとロータリーポンプを併用し 5×10^{-3} Pa とした。その状態でアルゴンガスを 10sccm 導入し、10 Pa で成膜した。13.56 MHz の RF 電力を 100~200 W 投入し、プラズマを発生させた。基板はアセトンと純粋で洗浄した Si およびガラス基板を用いた。基板温度は室温、成膜時間は 90 分とした。

電子密度は静電プローブ法(アリオス社: ラングミュアプローブ計測装置 (ARIOS LMP-100))を用いた。分光実験は分光器 (Ocean Optics MAYA2000)で行った。作製した薄膜は触針段差膜厚計 (Kosaka Laboratory Surfcoorder ET4000A)、原子間力顕微鏡 (AFM: JEOL JSPM4210)、X 線回折装置 (XRD: Rigaku RINT2100V)、走査型電子顕微鏡 (SEM: Elionix ERA-9000)、X 線光電子分光装置 (XPS: JEOL; JPS9010)により解析した。

3. 研究結果

成膜速度の計測結果を図 2 に示す。結果から成膜速度は 15~30m/min 程度であり、投入電力とともに増加することがわかった。前年度の電子密度、温度計測結果から、電子密度は $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度、電子温度は 1eVTe 程度であり、比較的小さいことから、成膜速度も小さくなったと考えられる。図 3 には作製した薄膜の深さ方向分析結果を示す。作製した薄膜は深さ方向に均一に作製されていることがわかる。なお、ターゲットとなる粉体の組成比が 1:1:1 の場合はほぼおなじ組成であることがわかった。図 4 には粉体中

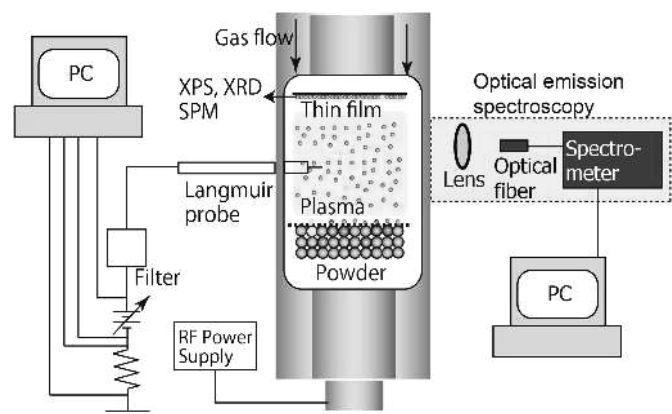


Fig. 1 Schematic of the experimental setup.

Table 1. Deposition conditions

Target	Indium oxide(99.99%), Gallium oxide(99.99%) and Zinc oxide(99.99%) mixed
Substrate	Si (100)
Substrate Temp.	Room Temp.
Gas	Ar
Pressure	10 Pa
Gas flow rate	10 sccm
RF Power	100~200 W

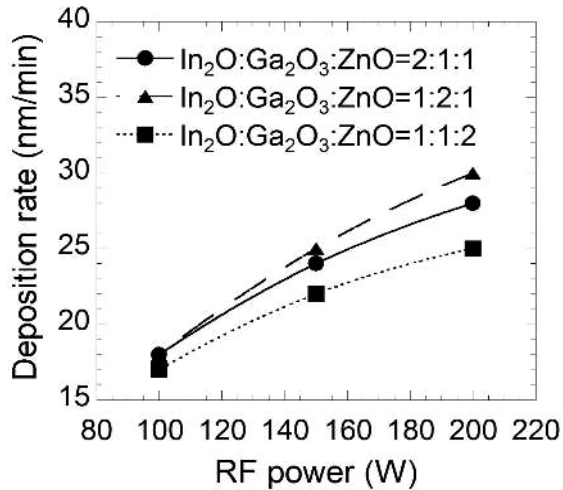


Fig. 2 Dependence of the deposition rate of IGZO thin films on the input RF power.

の組成比を変えたときの膜中の組成比の変化を示している。結果から粉体ターゲットを用いて組成制御が可能であることがわかる。なお、ここには示していないが、薄膜はアモルファスであり、膜中の透明度は 80%以上であったが抵抗率はいずれも $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 以上であり、十分ではないので今後は成膜条件を精査し、実用的な薄膜の作製を行う予定である。

4. 結論

粉体を用いた薄膜作製をる酸化インジウム (In_2O_3)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化亜鉛 (ZnO) を混合したターゲットを用いて In-Ga-Zn の酸化物薄膜を試作し、その性質を比較した。その結果、組成比の制御ができることがわかった。

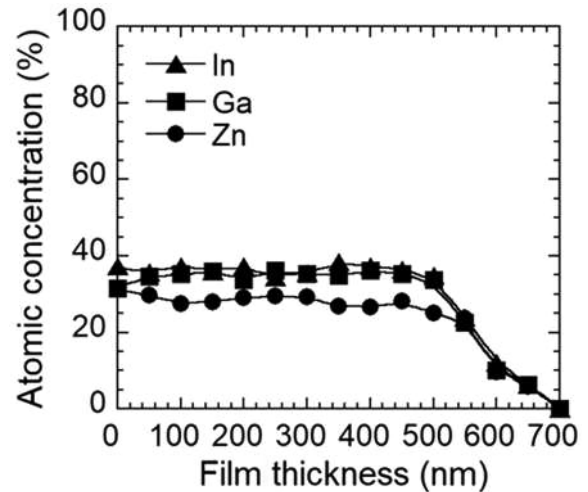


Fig. 3 Depth profiles of a film prepared using a target consisting of a 1:1:1 mixture

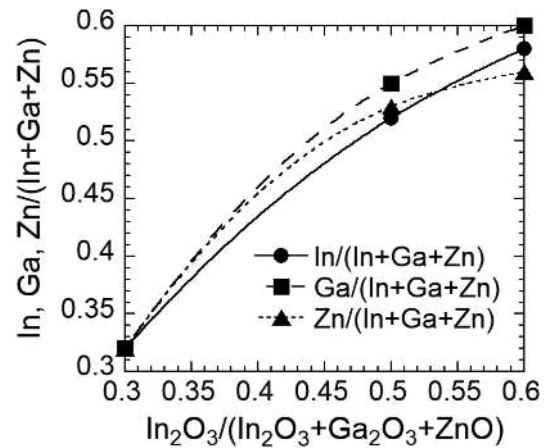


Fig. 4 Dependence of concentration In, Ga, Zn ratio on the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ powder targets.

(共同研究分野: エネルギー変換機構学分野)

1. 目的

窒化シリコン(SiN_x)、酸化シリコン(SiO_2)薄膜は高抵抗、高誘電率で高い緻密性を持つ材料で、半導体分野ではパッシベーション膜・絶縁膜として用いられる。これらは通常、プラズマ CVD 法によって約 $350\sim 400^\circ\text{C}$ の基板温度で製膜される。IoT デバイスの普及やトラフィックの増加によって、記憶媒体を始めとした半導体製品の品質・生産性の向上が求められている。この解決策として、フレキシブル半導体や集積回路の高層化技術が挙げられている。しかし、フレキシブル基板に用いられる一部材料の耐熱温度は 200°C 以下であり、また、高層化技術では熱応力による材料の変形を抑える必要があることから、低い基板温度での製膜手法の実現が求められている。

通常のプラズマ CVD 法では、気相プラズマ中に発生したラジカルやイオン種を基板表面で反応させる。アレニウスの式が示すように、基板温度が低いとこの表面反応が促進されず高品質な膜を製膜することは困難である。

ナノ粒子は気相中に生成し成長する。その後、基板側に輸送され、膜に取り込まれる。本研究では、気相プラズマ中に発生するナノ粒子に着目し、このナノ粒子の成長や輸送を制御することで 100°C の低い基板温度で高品質な SiN_x , SiO_2 の製膜を試みた。

2. 研究方法

本研究では材料ガス $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ を用いた SiN_x 製膜に、マルチホロー放電プラズマ CVD 装置を用いた。この装置では電極に直径 5mm、長さ 9.8mm の穴を 79 個持つ、マルチホロー電極が設置されている。材料ガスはこの穴を通して供給され、プラズマは電極間で発生する。サイズ・質量の小さいラジカル種は拡散支配で輸送されるのに対し、サイズ・質量の大きいナノ粒子はガス粘性力で輸送される。これにより、ガス流に対して上流領域ではラジカルメインの製膜、下流領域ではナノ粒子を多く取り込んだ製膜条件となる。基板を電極から 20mm 離れた場所に設置し、材料ガスの流量比を変更し膜質とナノ粒子量の変化について調べた。圧力は 0.5Torr、放電周波数を 60MHz、放電電力を 20W とした。

材料ガス $\text{TEOS} + \text{Ar} + \text{O}_2$ を用いた SiO_2 製膜には、容量結合プラズマ CVD 装置を用いた。本研究ではナノ粒子の輸送を促進させるために電極間に温度勾配を加えた。温度勾配が加わると、高温側と低温側でガスの運動量に差が生じるため、ナノ粒子に熱泳動力が低温側に向かって働く。装置の容器(内径 260mm)の内部には、直径 60mm の下部 GND 電極と上部 RF 電極が設置されている。基板を下部電極(100°C)に設置し、上部電極の温度を $100\sim 250^\circ\text{C}$ に変更して温度勾配を加え、膜質の変化を調べた。放電周波数は 13.56MHz、放電電力は 27.5W とした。

3. 研究結果

SiN_x 製膜について、図 3.1 に上流・下流領域で製膜された膜の膜窒化度を示す。上流領域で製膜された膜と比較して、下流領域で製膜された膜の方が膜窒化度は大きく、膜中水素量は小さかった。下流領域では各流量 $\text{SiH}_4 : \text{N}_2$ が 10:40 sccm と 1:500 sccm のときでは、膜窒化度が 0.83 から 1.46 へと増加し、膜中水素量が $2.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ から $4.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ へと減少した。図 3.2 に発光強度比 $I_{\text{SiH}}/I_{\text{N}_2}$ (1st positive) とナノ粒子混入量 R の N_2/SiH_4 流量比依存性を示す。発光強度比とナノ粒子混入量 R は共に、 N_2/SiH_4 流量比の増加に対して、増加した後減少した。

N_2/SiH_4 流量比が大きいと、 SiH_2 と SiH_4 分圧が減少するため、ナノ粒子の成長が抑制されサイズが減少したことが考えられる。サイズの小さいナノ粒子は熱容量が小さく、比表面積が大きいため、気相プラズマ中で反応されやすい。高窒化・低水素量のナノ粒子が膜に取り込まれたことによって、膜質が改善された。

SiO_2 製膜について、図 3.3 に製膜速度と Si-O 結合強度の温度勾配依存性を示す。温度勾配の増加に対して、製膜速度と Si-O 結合強度は増加した。気相プラズマ中のナノ粒子に熱泳動力が働いたことで製膜速度は増加した。また、上部 RF 電極の温度の増加によって、ナノ粒子内の Si-O 結合強度が増加し、それらが膜に取り込まれたことによって、膜組成・屈折率・膜密度が向上したと考えられる。一方、温度勾配はナノ粒子サイズの減少に影響を与えないため、O-H 結合強度は減少しなかったと考えられる。

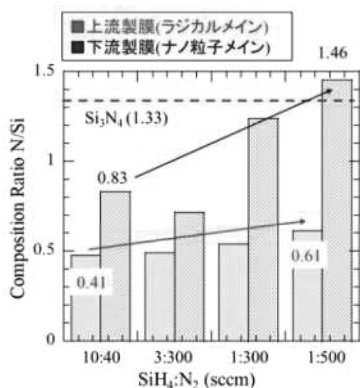


図3.1 上流・下流領域における各条件での SiN_x 膜の膜窒化度 N/Si

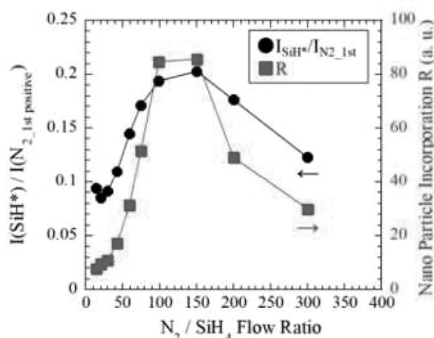


図3.2 発光強度比 $I_{SiH^*}/I_{N_2\ 1st\ positive}$ と ナノ粒子混入量 R の N_2/SiH_4 流量比依存性

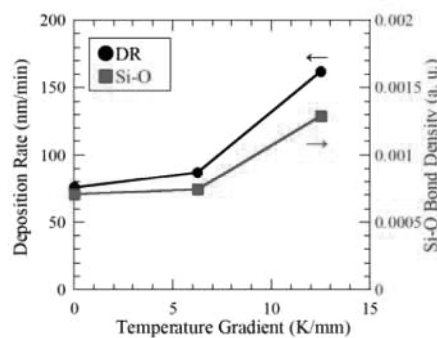


図3.3 製膜速度 DR と Si-O 結合強度の 温度勾配依存性

4. 結論

気相プラズマ中に発生するナノ粒子の生成・反応を制御することによる組成の変化、輸送を促進させ膜に取り込ませることによって 100°C という低基板温度で SiN_x , SiO_2 の膜質の改善を行った。

- ・ 気相プラズマ中でナノ粒子が反応して膜に取り込まれ、膜質が改善された。
- ・ 材料ガスの流量比・分圧を変化させ、ナノ粒子の成長に起因するラジカル種の発生を制御することで、サイズを減少させた。 N_2/SiH_4 流量比を増加させることで、膜窒化度が大きく、膜中水素量が小さい SiN_x を製膜することができた。
- ・ 温度勾配を加え、Si-O 結合を多く含んだナノ粒子の基板への輸送を促進させたことによって、 SiO_2 膜の膜組成・屈折率・膜密度が向上した。

(共同研究分野: エネルギー変換機構学分野)

プラズマ材料相互作用の解明と先進的な表界面制御プロセスの研究
酸化半導体の欠陥の発生と修復のメカニズムの解明

産業技術総合研究所 電子光基礎技術研究部門
布村正太

1. 目的

本研究では、酸化半導体の欠陥の発生と修復のメカニズムを解明し、高性能酸化半導体デバイスの作製に貢献することを目的に研究を進める。具体的には、阪大接合研にて高度化したプラズマ成膜技術を用いて高品質酸化半導体を作製し、産総研にて高感度欠陥評価法を用いて欠陥量の定量評価を行う。

本年度は、半導体材料の一例として、水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) を取り上げ、プラズマ成膜時における a-Si:H/c-Si 界面近傍の欠陥の発生と修復を調べた[1]。

2. 研究方法

図1に実験装置の概要を示す[2]。SOI(silicon on insulator) 基板上に水素希釈シランプラズマを用いて a-Si:H の成膜を行った。成膜時に、レーザー(波長 520nm、出力 1mW)を a-Si:H/SOI に照射し、SOI 内の光電流を実時間その場計測した。SOI には、p 型結晶シリコン(300nm、150-300Ω cm、100 配向)を用いた。SOI 表面には光電流計測用の電極(ITO/Ag/ITO)を設けた。SOI は成長前に DHF 洗浄し、表面の自然酸化膜を除去し水素終端した。SOI 内の光電流は、欠陥と密接な関係があるので、光電流の増減を指標として、欠陥の発生と修復をその場でモニタリングした [2]。

3. 研究結果

図2に SOI 内の光電流の a-Si:H 膜厚依存性を示す。光電流は成膜前の初期値で規格化した。また、パラメータとして水素希釈(H₂とSiH₄の流量比)をD=0-10の範囲で変化させた [3]。図より、光電流 I_p/I_{p0} は、極薄膜(約

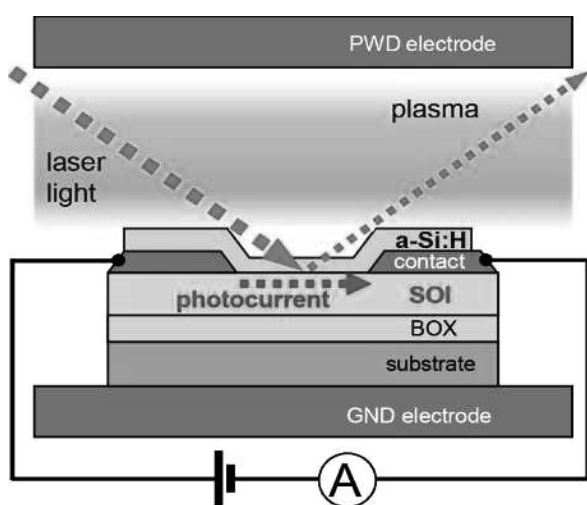


図1 光電流のその場計測。a-Si:H 成膜中に SOI の光電流を計測。

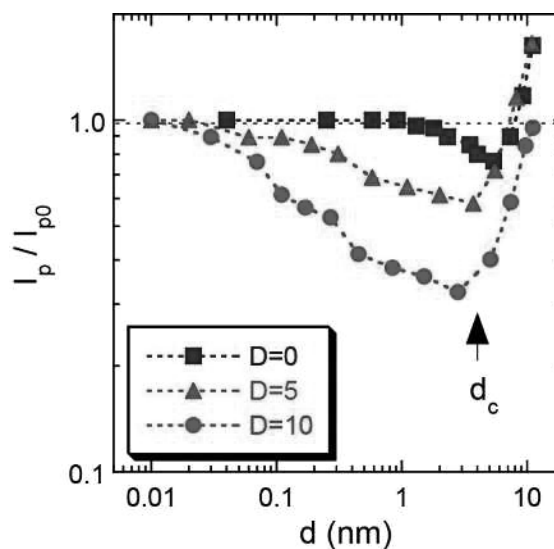


図2 光電流 I_p/I_{p0} の膜厚依存性。図中のパラメータは水素希釈率 D。

3.0nm 以下)の成長に伴い減少し、その後、厚膜化に伴い増加することがわかる。また、光電流の減少は、水素希釈の増加に伴い増大することも確認できる。これらの結果は、極薄膜成長時に、プラズマから供給される水素原子が膜中を拡散し a-S:H/c-Si 界面近傍に欠陥を形成することを示唆する。

4. 結論

上述の研究を通し、本年度は以下の点を明らかにした。良好な表面パッシベーションを得るには、成長初期に SOI 内に発生する欠陥を抑え、高品質な極薄 a-Si:H を成長させることが必要であることを示した。そのためには、例えば、成長初期(界面形成時)に水素供給を控えることやイオン衝撃を低減させることが非常に有効であることを検証した。また、成膜の多段階化や成長後のアニールを適切に選ぶことも有効であることも見出した。このような知見に基づきプロセス開発を進めることで、太陽電池のさらなる性能向上が可能であること明らかにした。

本研究の一部は、本共同研究に加え、科研費(課題番号 18K03603)の助成及び NEDO の支援を受け実施されました。この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] S. Nunomura *et al.*, *submitted to J. Appl. Phys.*
- [2] S. Nunomura *et al.*, *Appl. Phys. Exp.* **12**, 051006 (2019).
- [3] S. Nunomura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SHHE05 (2020).

(共同研究分野:エネルギー変換機構学分野)

高精度、高密度な選択的レーザー溶融法の開発のための 欠陥形成因子の解明

近畿大学大学院 総合理工学研究科 エレクトロニクス系工学専攻

有村 恒良

1. 目的

付加製造技術（Additive Manufacturing）の一つである選択的レーザー溶融法（SLM : Selective Laser Melting）は、基板の上に敷き均した金属粉末に対し、選択的にレーザーを照射することで粉末を熔融凝固させ、それを繰り返し積層し、立体造形物を形成する手法である。しかし、SLM 法で造形した試料には、造形内部に空孔が形成され、相対密度が低下してしまう。これは、レーザー照射によって形成された熔融池に周囲の金属粉末が引き込まれ、球状の塊を形成（ポーリング効果）してしまうため、不均一な厚さの皮膜が形成されることに起因する。そこで本研究では、ポーリング効果の発生メカニズムを明らかにするために、雰囲気圧力に着目した。レーザー照射時の雰囲気圧力を大気から低真空にした状態で、1 ラインの熔融ビードを形成し、雰囲気圧力がポーリング効果に与える影響を明らかにした。

2. 実験方法

Fig. 1 に本研究で用いた SLM 装置の概略図を示す。

熱源は連続発振のシングルモードファイバーレーザーで、最大出力は 300 W、波長は 1084 nm である。ファイバーレーザーから射出されたレーザーは 2 軸制御ガルバノスキャナーおよび f-θ レンズを用いて厚さ 100 μm SUS316L 粉末層に掃引速度 100 mm/s で掃引照射する。Fig. 2 にレーザーのビームプロファイルを示す。レーザーの強度分布はガウシアン分布で、レーザースポット径は 100 μm ($1/e^2$) に設定した。ロータリーポンプ、メカニカルブースターポンプを用いて 10 Pa まで減圧した後、Ar ガスを流入させることで 10 Pa、 10^2 Pa、 10^3 Pa、 10^5 Pa と雰囲気圧力を変え、熔融ビードの掃引照射実験を行った。レーザー照射後のサンプルを顕微鏡観察し基板露出幅を測定した。また、形成した熔融ビードはレーザーの掃引方向と垂直に切断し、樹脂埋め・研磨・エッチング後、光学顕微鏡を用いて断面を観察した。

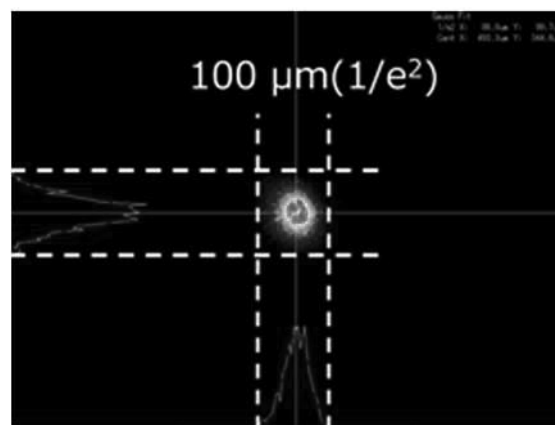
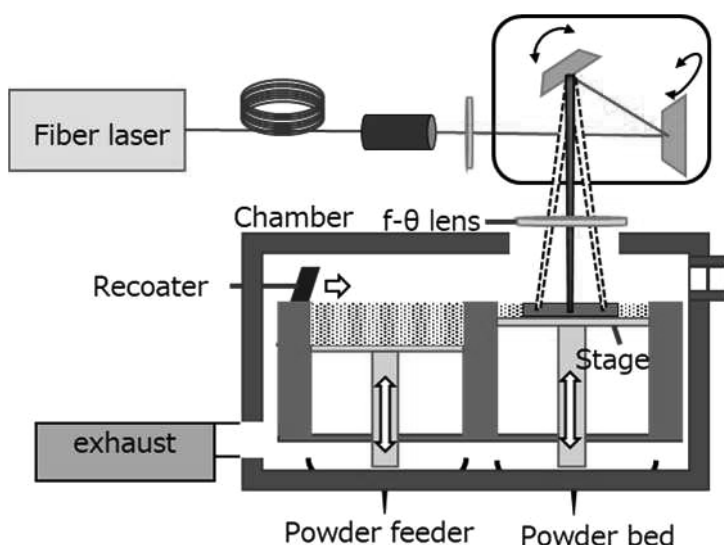


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for SUS316L fabrication.

Fig. 2 Image of laser beam profile at the fabricating surface.

3. 実験結果

Fig. 3 (a)から(d)に、各雰囲気圧力において SUS316L 粉末にレーザー照射した時の造形物断面観察像、(e)から(h)に基板露出幅の光学顕微鏡像を示す。Fig. 3 (a)と(e)、(b)と(f)、(c)と(g)、(d)と(h)はそれぞれ 10、 10^2 、 10^3 、 10^5 Pa の時の結果である。Fig. 3 に示すように、10 Pa、 10^2 Pa の条件においては皮膜は形成されず、基板への

溶け込みが大部分を占めていることがわかる 10^3 Pa、 10^5 Pa では、皮膜が形成されていることがわかる。次に、基板露出幅(e)から(h)は雰囲気圧力の増加に比例して基板露出幅は狭くなった。

雰囲気圧力と膜厚の関係を図. 4、雰囲気圧力と基板露出幅の関係を Fig. 5 に示す。Fig. 4 に示すように、雰囲気圧力が 10、 10^2 、 10^3 、 10^5 Pa のとき膜厚はそれぞれ $5.7\ \mu\text{m}$ 、 $20.7\ \mu\text{m}$ 、 $79.3\ \mu\text{m}$ 、 $129.1\ \mu\text{m}$ となり雰囲気圧力が増加するにつれ、膜厚は高くなり、10 Pa のときには本来の粉末厚さである $100\ \mu\text{m}$ の $1/10$ 以下になった。また、基板露出幅においては、Fig. 5 に示すように、雰囲気圧力が 10、 10^2 、 10^3 、 10^5 Pa のとき基板露出幅はそれぞれ 793.6、400.9、316.3、89.1 となり、減少傾向が見られた。

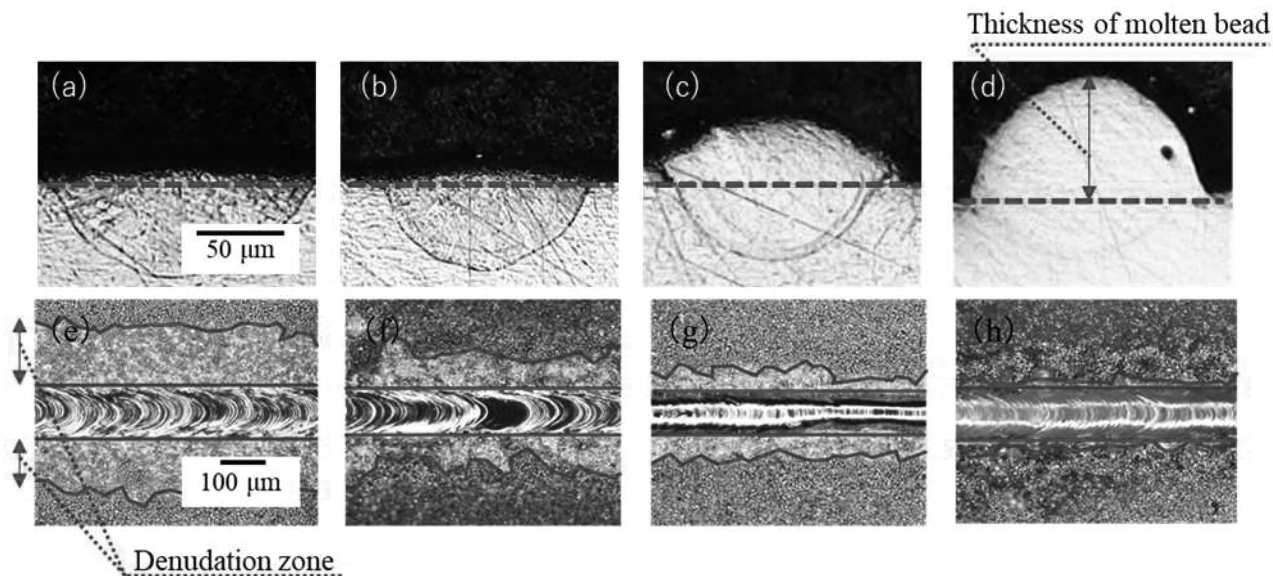


Fig. 3 Optical microscope images of cross sections crossing the laser scan line at pressures of (a) 10 Pa, (b) 10^2 Pa, (c) 10^3 Pa and (d) 10^5 Pa and denudation zone at pressures of (e) 10 Pa, (f) 10^2 Pa, (g) 10^3 Pa and (h) 10^5 Pa.

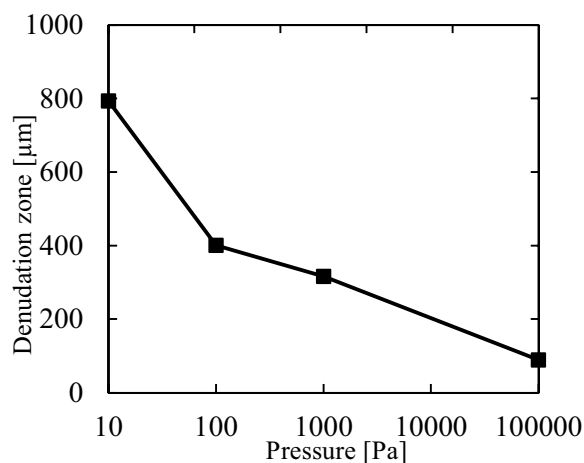
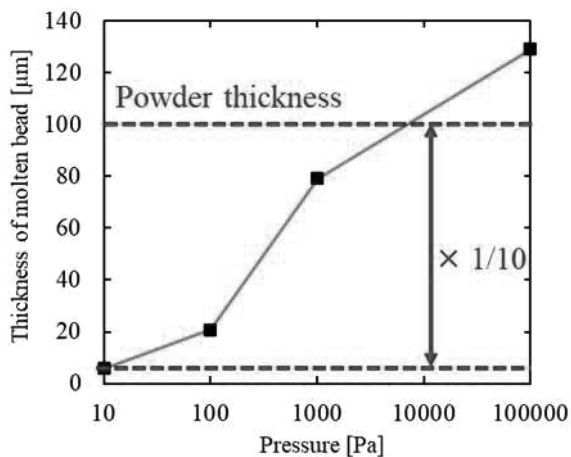


Fig. 4 Correlation between pressure and thickness of molten bead.

Fig. 5 Correlation between pressure and Denudation zone.

4. 結論

300 W のシングルモードファイバーレーザを用い、雰囲気圧力を変化させレーザを照射させることで熔融ビードの掃引照射実験を行った。その結果、造形時の膜厚は雰囲気圧力の増加に伴い 10 倍程度増加し、基板露出幅は減少した。このことから、雰囲気圧力を変化させることで基盤露出を抑制する可能性を示唆する結果を得た。

(共同研究分野：レーザプロセス学分野)

1. 目的

本研究の目的は、著者が開発したレーザーパルス波形が制御可能な軸方向放電励起 CO₂ レーザーによるレーザーパルス波形が薄板ガラスの穴あけ加工・切削加工に及ぼす影響の調査である^{1,2)}。

2. 研究方法

3種類のテール付き短パルスの CO₂ レーザーによる、フルエンスと照射パルス数（総照射フルエンス）に依存する厚さ 50 μm のホウケイ酸ガラスとアルカリフリーガラスの穴あけ特性が調査された。Fig. 1 は、実験で使用したレーザーパルス波形である。Fig. 1 の青線はパルス幅 280 ns のテールフリー短パルスを示し、赤線は尖頭パルス幅 286 ns、テール長 155 μs 、エネルギー比（尖頭パルスのエネルギーに対するテールのエネルギー）1:25 のテール付き短パルスを示し、黒線のレーザーパルスは尖頭パルス幅 620 ns、テール長 243 μs 、エネルギー比 1:90 のテール付き短パルスを示す。Fig. 2 は、実験装置の模式図である。レーザービームは円形のガウシアンビームであった。減衰器によりエネルギーが調整され、ビームエキスパンダによりレンズへのビームの入射径が調整され、焦点距離 12.7 mm のレンズによりビームが集光された。このとき、NA は 0.71、焦点における集光径は約 120 μm 、焦点におけるフルエンスは 28.4–546 J/cm² であった。加工サンプルの表面は、レンズの焦点面に固定された。

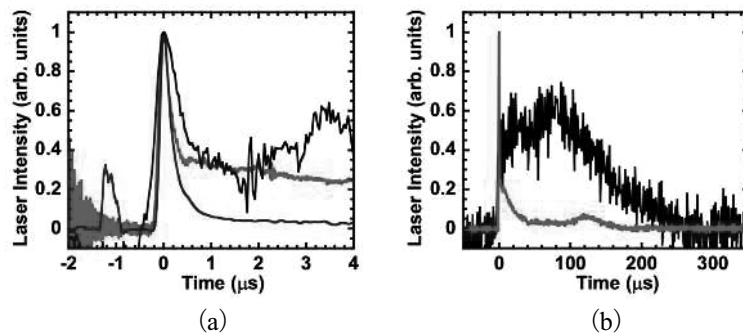


Fig. 1. レーザーパルス波形.

青がテールフリー短パルス、赤がエネルギー比 1:25 のテール付き短パルス、黒がエネルギー比 1:90 のテール付き短パルスを示す。(a) はレーザーパルスの尖頭部分の拡大図、(b) はレーザーパルス波形の全体図を示す。

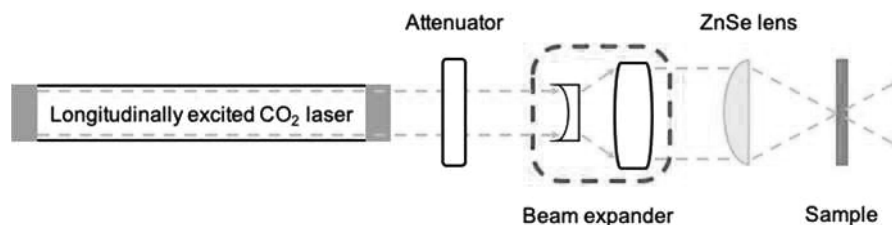


Fig. 2. 装置構成.

3. 結果

Fig. 3 は、エネルギー比 1:25 のテール付き短パルスにおける貫通穴形成に必要な最小のフルエンスによる厚さ 50 μm の薄板ガラスの加工写真を示す。ホウケイ酸ガラスでは、フルエンス 29.1 J/cm² の照射径 124 μm により、

貫通穴径 26.5 μm , 熱影響層径 (熱影響が観測された領域の径) 99.0 μm であった. アルカリフリーガラスでは, フルエンス 45.6 J/cm² の照射径 126 μm により, 貫通穴径 31.2 μm , 熱影響層径 97.9 μm であった. Table 1 は, 厚さ 50 μm の薄板ガラスを CO₂ レーザーにより貫通穴を形成させるために必要な最小のフルエンスを示す. ホウケイ酸ガラスにおいてもアルカリフリーガラスにおいても, 貫通穴形成に必要な最小のフルエンスは, エネルギー比 1:25 のテール付き短パルスによるものであった. しかし, 顕著な差ではなく, 誤差の可能性があるので, 再現性の検証が必要である. アルカリフリーガラスにおける貫通穴形成には, ホウケイ酸ガラスにおける貫通穴形成に必要なフルエンスよりも高いフルエンスが必要であった.

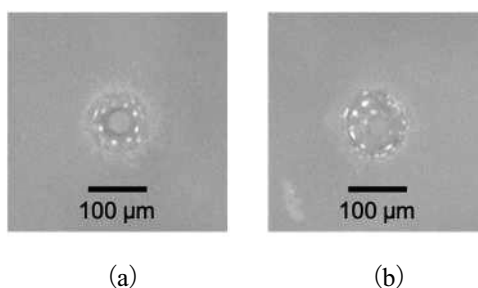


Fig. 3. エネルギー比 1:25 のテール付き短パルスによる厚さ 50 μm の薄板ガラスの加工写真.
(a) はホウケイ酸ガラス, 29.1 J/cm², (b) はアルカリフリーガラス, 45.6 J/cm² を示す.

Table 1. 厚さ 50 μm の薄板ガラスを CO₂ レーザーにより貫通穴を形成させるために必要な最小のフルエンス.

	レーザーパルス 波形	最小フルエンス	照射径	貫通穴径	熱影響層径
ホウケイ酸 ガラス	1:0	44.3 J/cm ²	111 μm	32.5 μm	104 μm
	1:25	29.1 J/cm ²	124 μm	26.5 μm	99.0 μm
	1:90	42.1 J/cm ²	123 μm	23.3 μm	110 μm
アルカリフリー ガラス	1:0	50.6 J/cm ²	95.6 μm	36.4 μm	93.5 μm
	1:25	45.6 J/cm ²	126 μm	31.2 μm	97.9 μm
	1:90	65.3 J/cm ²	100 μm	36.1 μm	88.0 μm

4. 結論

厚さ 50 μm のホウケイ酸ガラスとアルカリフリーガラスにおいて, CO₂ レーザーによる貫通穴形成に必要な最小のフルエンスが明らかとなった. 本実験では, レーザーパルス波形に貫通穴形成に必要な最小フルエンスが依存する可能性を示した. 今後, さらに検討を進める予定である. エネルギー比 1:25 のテール付き短パルスにより, ホウケイ酸ガラスではフルエンス 29.1 J/cm², アルカリフリーガラスではフルエンス 45.6 J/cm²が必要であった.

5. 参考文献

- 1) K. Uno, T. Jitsuno, "Control of laser pulse waveform in longitudinally excited CO₂ laser by adjustment of excitation circuit", Optics and Laser Technology 101 (2018) 195-201.
- 2) K. Uno, T. Jitsuno, "Control of laser pulse waveform in longitudinally excited CO₂ laser by adjustment of gas medium", Proceedings of SPIE 10811 (2018) 1081111.

(共同研究分野: レーザプロセス学分野)

簡易計算モデルと機械学習を組み合わせた

レーザー加工 CPS の開発

東京工科大学 工学部 大久保友雅

工学研究科 越地駿人

1. はじめに

ものづくり立国を目指す我が国は、残念ながら最新の加工技術であるレーザー加工に関して、特にコンピュータを援用した技術の最適化や現象理解について、欧米に大きく後れを取っている。そこで本研究では、計算負荷の軽い簡易計算モデルと機械学習を組み合わせることにより、定性的にレーザー加工で生じる複雑な現象を学習するサイバーフィジカルシステム(CPS)の構築を目指す。本研究では、レーザー加工で生じる複雑な現象を定性的に模擬出来る簡易的な計算モデルにより、レーザー加工に関する豊富なデータを生成し、それらを機械学習により、現象の定性的な理解及び最適化が可能となるシステムの開発を目指す。

2018年度はPBF法の計算モデルの構築を、2019年度はLMD法の計算モデルの構築をそれぞれ行った。2020年度は複数のビームを用いたLMD法において、ビームの本数の違いによる照射点におけるパワー密度の変化を計算により求めた。

2. 計算方法

複数のビームがターゲット基板の垂線に対して30度の角度で、その垂線に軸対象に照射される系の計算を行った。ビームパターンはトップハットとガウシアンとの二種類を比較し、基板付近のターゲット面におけるパワー密度分布を求めた。これは、単純にビームのプロファイルターゲット面に写像し、ビームの分だけ積分することによって求めた。

更に、レーザーが照射されている領域を金属粉末が垂直に降り注ぐため、その時に金属粉末が得るパワー密度の計算を行った。金属粉末はビームの合流するスポットの外にも降らせることにより、周囲の情報についても検討を行った。

この系の概念図を図1に示す。

3. 計算結果と考察

ターゲット基板上からビーム径の3%インフォーカスした面でのパワー密度分布を求めた結果を図2に示す。ビーム数を2~6本へと変化させ、トップハットのビームパターンの結果が上段、ガウシアンビームパターンの結果が下段である。図2に示すように、いずれのビームパターンにおいても、ビーム数を増やす事により円形に近づいているが、ガウシアンのビームパターンであればビーム数が3本以上であれば見た目にはほぼ円形であることが分かる。

図2と同様の条件において、垂直に降り注ぐ金属粉末が得るパワー密度を図3に示す。まず、特筆すべき点は、ビームの本数が2本の場合はビームパターンによらず、横方向に均一なパワー密度を得られることである。更に、図3に示すように、トップハットのビームパターンにおいては、パワー密度分布がはっきりしてい

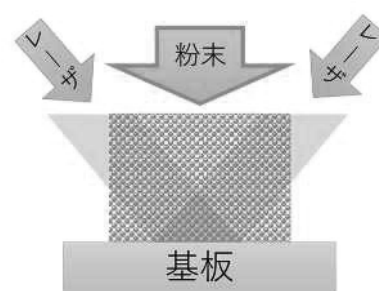


図1 計算した系の概念図

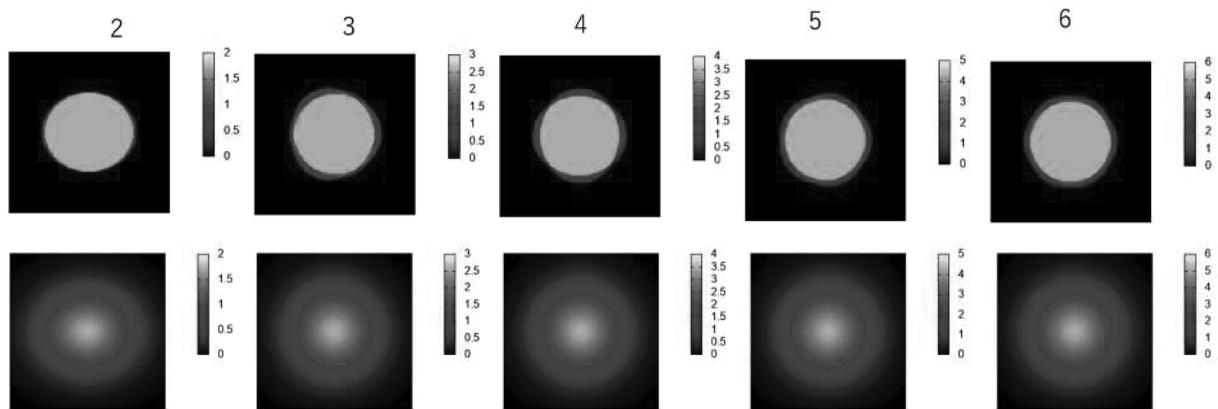


図 2 ビーム数を 2～6 としたときの基板付近でのパワー密度分布 上段：トップハット，下段：ガウシアン

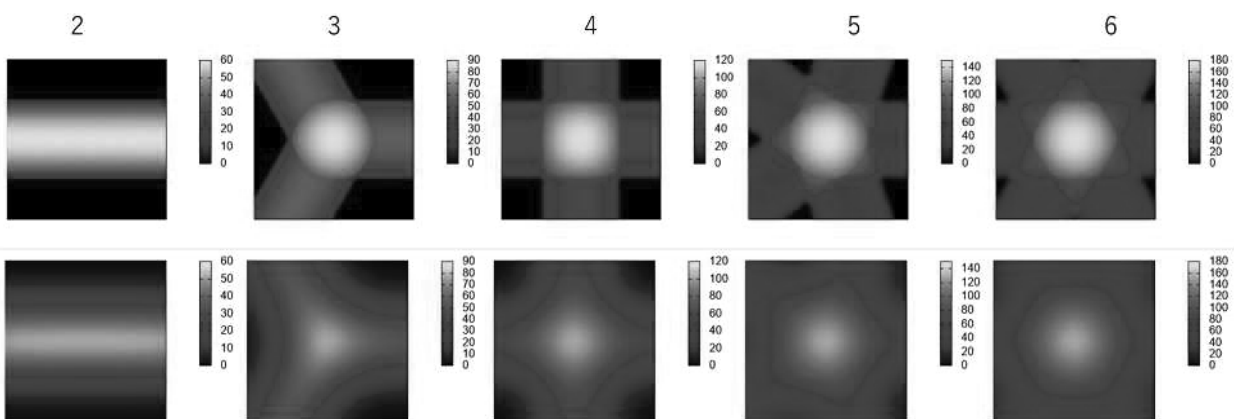


図 3 ビーム数を 2～6 としたときの粉末が得るパワー密度分布 上段：トップハット，下段：ガウシアン

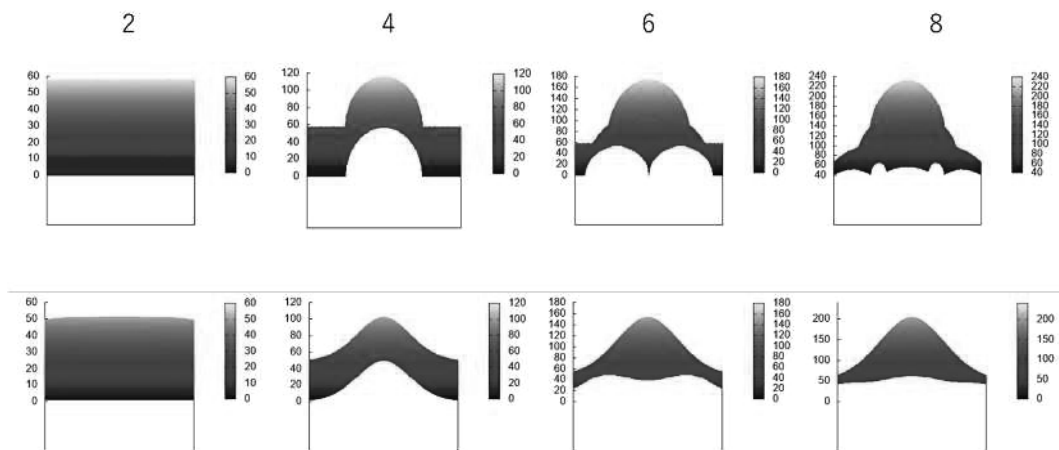


図 4 ビーム数を 2～8 としたときの粉末が得るパワー密度分布 上段：トップハット，下段：ガウシアン

るのに対し、ガウシアンでは全体的に平均化されている。このこと自体は当然であるが、加工という観点からでは、トップハットのビームパターンでは局所的に尖った角を持つパワー密度のため、パワー密度の変化の大きい部分が発生し、成型物の形状の制御が困難であることが予想される。次に、金属粉末が得たパワー密度を縦軸として可視化した結果を図 4 に示す。トップハットのビームパターンにおいては、ビーム数を増やす程尖ったピークが形成されるのに対し、ガウシアンではその傾向は緩やかである。

実際の加工機を開発する上では、このような金属粉末が得るパワー密度分布を考慮する必要がある。

(共同研究分野：レーザプロセス学分野)

エネルギービームと物質との相互作用現象の解明 超短パルスレーザーによる加工プロセスに関する研究

宮崎大学 産学・地域連携センター 甲藤 正人

1. はじめに

レーザーはその特長を活かし、接合や溶接、被膜形成などのものづくり分野の産業応用が盛んであり、近年のレーザー光源開発のトレンドとしては、短波長化と短パルス化がある。短波長化においては、青色から紫外、さらには深紫外、真空紫外領域の波長でレーザー発振が期待されている。一般に紫外より短波長の領域においては、多くの材料が高い吸収率を持つこと、ならびに光化学的な作用の増大と回折限界角が小さいことも併せて、極精密加工への応用が期待される。また短パルス化においては、熱拡散で照射部周辺にエネルギーが拡散するに要する時間より早く、レーザーによるエネルギー供給が終わることから、照射部近傍のみに加工に必要なエネルギーを集中させることができ、熱的な影響の少ない加工を施すことが可能である。

宮崎大学においては、これらの特長を併せ持つ短波長・短パルスレーザー光源として、真空紫外 (Vacuum Ultraviolet: VUV) 域である波長 126 nm で発振し、パルス幅がサブ ps の出力が得られるレーザーシステムの開発を行っている。この VUV レーザーシステムを基幹装置として、自己位相変調による短波長広帯域・超短パルス光の発生も期待され、高付加価値な加工プロセスや表面処理、表面計測・分析への応用展開が期待される。

本共同研究においては、短波長ならびに短パルスレーザーの応用技術開発による物質とレーザー光の相互作用過程の解明を目的としている。本年度は、所有するレーザーシステムを利用し、超短パルスレーザー加工プロセスにおけるエネルギーの蓄積と拡散など、プロセスにおける物理的素過程を検討するべく研究を実施した。

2. 超短パルスレーザーシステム

宮崎大学においては、2 台の近赤外チタンサファイアレーザーをジッター 2 ps 以下で同期発振が可能なレーザーシステムを構築し、非線形光学効果や光電離エキシマ生成技術などにより、真空紫外領域でのレーザー光源を開発してきた。

本年度の共同研究においては、超短パルスレーザーによる加工プロセスにおける基礎過程を検討することを目的として、波長 800 nm のレーザーを用い、1 パルスあたりフルーエンスならびに照射回数を変え、表面での加工の進展がどの様に変化するかを観測することで、レーザープロセスの初期過程を検討することを目的とした。

3. 超短パルスレーザー加工における照射フルーエンスと照射パルス数の影響

波長 800 nm、繰り返し 1 kHz、パルス幅が 125 fs (FWHM) の Ti:Sapphire レーザーを光源として、1/2 波長板とポラライザーを用いてパルスエネルギーを変えた。レーザー光は $f=30$ cm のレンズを用いて試料表面に集光し照射した。試料には真性半導体 (ノンドーブ) Si (100) 基板を用いた。焦点位置における集光径は、CCD による計測により、 $143 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$ の楕円形状と求められた。照射パルス数は、レーザーの繰り返しに同期させた高速メカニカルシャッターを用いてレーザーパルスを切り出すことにより制御し、1 から 30 まで変えた。照射後に加工痕をデジタルマイクロスコプで観察した。

図 1 に 1 パルスのフルーエンスならびに照射パルス数を変化させた際の加工痕を示す。照射パルス数を多くすると、表面に変色した部分が観測され始め、そのしきい値フルーエンスが低くなっていることが分かる。変色部分の表面は結晶からアモルファス相へと変化していることが知られている。

5 ショットの照射時において、フルーエンスが大きくなると、アモルファス相は円形状から円環状へと変化した。これは、より強度の強い中心部分においては再度結晶相となっていることが知られている。中心融点まで温度が上がり、冷却時にいわゆるエピタキシャル成長と同様に、再度下層の結晶に従って再配列したと考えられる。強度の強さにより、温度上昇→溶融・アモルファス化・再結晶化→アブレーションとプロセスが進んでいることが分かる。初期過程においては、レーザー加工は 1 パルスのフルーエンスがそれらのしきい値を超えるかどうか依存していると考えられる。

低フルーエンスでの複数パルスの照射時において、強度の高い中心部がアモルファス化し、その後に黒色

のアブレーション部が観測された。円環上のアモルファス部が観測された 0.15 J/cm^2 付近では、中心部より先にアモルファス部からアブレーション部が観測されていることが分かる。 0.23 J/cm^2 以上の高フルーエンスでは、強度の高い中心部からアブレーションが観測されていることが分かる。これらのことより、アモルファス部の方がアブレーションしきい値が低いことが推測される。

1パルスの照射においては、Si(100) 面においては、アモルファス相は顕著には観測されなかったが、表面にランダムな凹凸などの照射痕が観測され、 0.4 J/cm^2 以上の照射フルーエンスでは中心部にアブレーションが観測された。

今後、照射痕の各部位表面の分析を実施し、超短パルスレーザー加工の初期過程について、より詳細に検討する予定である。また、表面の面方位が異なる Si 基板を用いての実験も行う計画である。

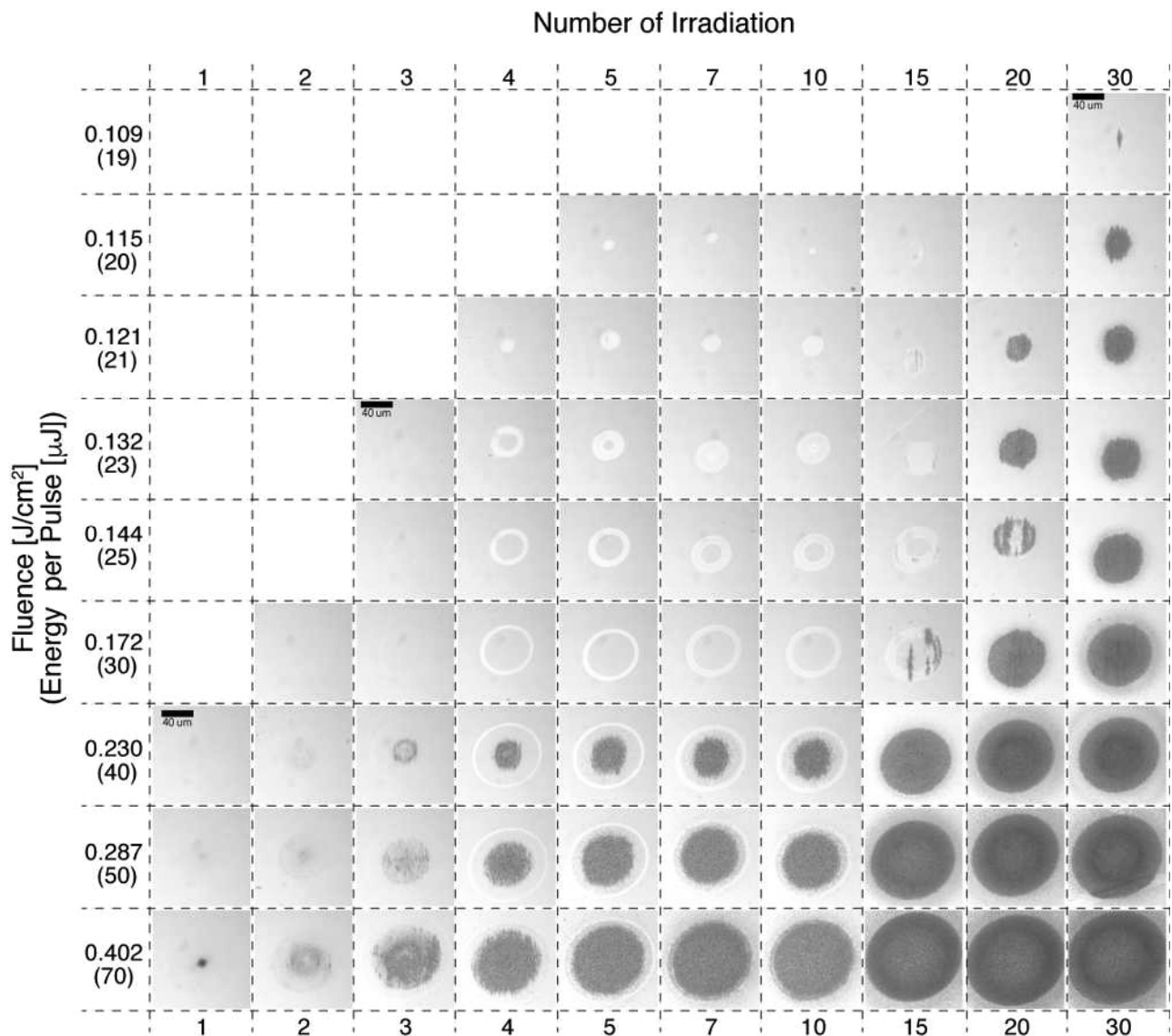


図1 超短パルスレーザーのフルーエンスと照射パルス数を変えた際の Si (100) 表面の加工痕

(共同研究分野：レーザープロセス学分野)

短パルスレーザーによる色中心生成に関するモデル構築

産業技術総合研究所 電子光基礎技術研究部門 先進プラズマプロセスグループ
加藤 進

1. 目的

酸化チタン (TiO₂) 薄膜表面に波長 775nm, パルス幅 150 fs のレーザーを照射することにより, 着色と電気抵抗の減少 [1] や可視光で光触媒機能の発現が観測されている. その原因は酸素欠損と考えられているが, 不明な点が多い. 実際, レーザーフルーエンス $F < 100 \text{ mJ/cm}^2$ の領域で, 電気抵抗はレーザーフルーエンスの増加と共に急激に減少し, F^{-10-14} に比例している [1]. 一方, $F > 100 \text{ mJ/cm}^2$ の領域では, 電気抵抗はほぼ一定で, 表面に構造変化が見られているが, その原因を完全に説明できていない. 本研究では, 短パルスレーザーによる酸化チタンなどの誘電体表面および内部への色中心生成に関するモデルを構築することにより, エネルギービームと物質との相互作用現象を解明し, 光触媒機能発現の原因の特定を目指す.

Anatase に対する多光子の吸収係数は, 2 光子吸収係数は導波路やナノクラスターに対する $\beta_2=0.7 \text{ cm/GW}$ (794nm) [2], 2.0 cm/GW (850nm) [3], 3 光子吸収係数は, 薄膜に対する $\beta_3=0.0586 \text{ cm}^3/\text{GW}^2$ (800nm) [4] と報告されている. この吸収係数から 100 GW/cm^2 を超える強度領域では, 3 光子吸収係数が支配的になると考えられ, これまで我々は 3 光子吸収に基づくモデルを提案することで, この依存性を説明することを試みた [5]. このモデルでは, レーザ光の侵入深さの影響を無視したが, レーザーフルーエンスが 40 mJ/cm^2 (集光強度 0.25 TW/cm^2) 以上では吸収長は膜厚 ($5 \mu\text{m}$) 以下で, 100 mJ/cm^2 では $0.5 \mu\text{m}$ 以下となり, 侵入方向に一樣なレーザー光に基づく評価は適切ではない.

本報告書では, 侵入深さの影響をこれまで提案している点欠陥生成の理論モデル [6] に取り入れることで, レーザーフルーエンスに対する点欠陥密度のスケーリングの再評価を行った.

2. レーザーフルーエンスに対する電気抵抗のスケーリング則

侵入深さ方向 (z) へのレーザー光の減衰は, レーザー集光強度 I は, 方程式 $dI/dz = -\beta_3 I^3$ と近似することができ, 表面でのレーザー強度 ($I(z=0, t)$) とすると,

$$I(z, t) = I(z=0, t) \left\{ 1 + 2\beta_3 [I(z=0, t)]^2 z \right\}^{-1/2}$$

と記述できる. 深さ方向への生成粒子の移動を無視すると, これまでの理論モデル [5] が適用でき, レーザーフルーエンスに対する点欠陥面密度 N_D のスケーリングは,

$$N_D(z, t) \propto \exp \left[-\frac{E_a}{T_s + \Delta T(t)} \right] \int_{-\infty}^{\infty} [I(z, t')]^3 dt'$$

と評価できる. 最大温度上昇 ΔT^{\max} は, 加熱領域 L で一樣と仮定して,

$$\Delta T^{\max} = \frac{1}{\rho CL} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^L dz \beta_3 [I(z, t)]^3$$

と近似した.

電気抵抗が点欠陥密度に逆比例すると仮定したときの, レーザーフルーエンスに対する電気抵抗のスケーリングを今回の近似式と実験値 [1] と過去の理論モデル [6] を図 1 に示す. このとき, $\Delta T(t)$ を ΔT^{\max} の関数としてモデル化した.

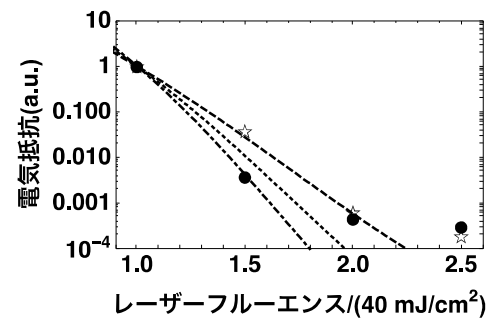


図1. レーザーフルーエンスと電気抵抗の関係. 星印☆は今回のモデル, 黒丸は実験値 [1], 破線等は理論値 [5] である.

3. まとめ

点欠陥生成に関するカイネティックモデルを改良し $F > 80 \text{ mJ/cm}^2$ の領域で電気抵抗の低下する割合が減少する実験結果の説明を試みた. 点欠陥生成がアレニウスの式に従うと仮定するこのモデルでは, 温度 $\Delta T(t)$ が重要なパラメータとなるので, 今後, 熱伝導の詳細を考慮したモデルの検討を行う予定である.

4. 参考文献

- (1) M. Tsukamoto et al., Appl. Phys. A 93, pp. 193-196 (2008). M. Tsukamoto et al., Appl. Phys. A 110 pp. 679-682 (2013). M. Tsukamoto et al., Appl. Surf. Sci. 313, pp. 730-735 (2014).
- (2) C. C. Evans et al., Opt. Express 21, 18582-18591 (2013).
- (3) H. A. Castillo-Matadamas et al., J. Mod. Opt. 57, 1100-1106 (2010).
- (4) R. K. Jamal, Int. J. Appl. Innov. Eng. Manag. 2, 5, 451-454 (2013).
- (5) S. Kato, A. Sunahara, and M. Tsukamoto, J. Vac. Sci. Technol. A 37, 031512 (2019).

(共同研究分野: レーザプロセス学分野)

レーザ加工におけるビームと材料の相互作用ならびにレーザ加工現象の解明 レーザープラズマ制御による半導体の微細加工に関する研究

大阪産業大学工学部
草場光博

目的

一般に普及している単結晶シリコン太陽電池（以下、シリコン太陽電池）にレーザ微細加工を適用することで基板表面にあるマイクロスケールのピラミッド構造上にナノ微細構造を形成させる研究に取り組んでいる。微細構造を付加した太陽電池は光学特性（反射率）が改善し、その結晶構造が保持されていれば、更なる変換効率の向上につながるとされている[1]。しかしながら、光学特性の改善と結晶構造の保持の観点から最適なレーザ照射条件（レーザ波長、レーザパルス幅、レーザフルエンス、照射パルス数など）についてはほとんど調べられていない。そこで、波長 $\lambda=308\text{ nm}$ のXeClエキシマレーザ（ナノ秒レーザ）を用いてシリコン太陽電池の基板表面上にナノ微細構造を形成させ、顕微ラマン分光により結晶構造を評価した結果、ひずみおよび結晶性にほとんど変化がなかった[2][3]。反射率の低減には、主に微細構造による表面粗さが関係しており、レーザパルス幅を短くすることでより大きな表面粗さの微細構造が実現され、反射率の低減（拡散反射率の向上）に寄与することが期待される。そこで、加工痕周囲への熱影響が極めて少ない紫外フェムト秒レーザを用いて、シリコン太陽電池表面にアブレーション閾値（ $F_{th}=0.10\text{ J/cm}^2$ ）の1~7倍のレーザフルエンスでレーザ照射し、その表面粗さと結晶構造について調べたので報告する。

実験方法

図1にレーザ微細加工実験の光学配置を示す。フェムト秒レーザパルスの光路を青線で表している。フェムト秒レーザ装置(IFRIT, Cyber Laser)から発振されたレーザパルス（波長 $\lambda=800\text{ nm}$ 、パルス幅 $\tau=150\text{ fs}$ 、繰り返し周波数 $f=1\text{ kHz}$ ）をBBO結晶により2倍波（波長 $\lambda=400\text{ nm}$ ）に変換し、偏光子と $\lambda/2$ 板で構成されたエネルギー減衰器でレーザエネルギーを調整して照射フルエンスを制御した。その後、焦点距離 100 mm のレンズで集光し、入射角度 0° で試料表面に照射した。照射位置でのビーム形状はガウシアンでビーム径は約 $25\text{ }\mu\text{m}$ ($F_{We}^{-1}M$)であった。

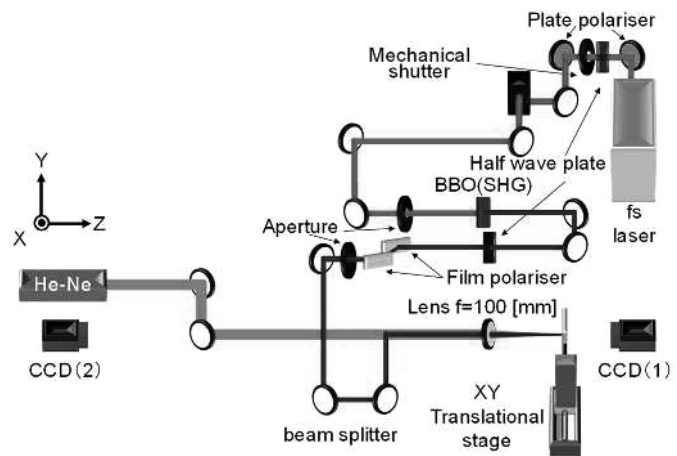


図1 レーザ微細加工実験の光学配置図

照射時のエネルギー安定度は約10%（RMS）であった。試料としてシリコン太陽電池（大きさ約 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 、算術平均面粗さ $Sa=1280\text{ nm}$ ）を用いた。算術平均面粗さは基準面における高さ方向の絶対値の平均を表す。実験では、フルエンス $F=0.1$ から 0.7 J/cm^2 で照射パルス数が1スキャンで $N=20$ から 1000 パルスとなるように精密ステージで掃引速度を制御した。 $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ の領域にハッチング距離 $d=12.5\text{ }\mu\text{m}$ でレーザ微細加工を行った。

実験結果

図2の(a)と(b)にはそれぞれフルエンス $F=0.1\text{ J/cm}^2$ （アブレーション閾値 F_{th-400} と同じ値）および $F=0.7\text{ J/cm}^2$ （アブレーション閾値の7倍に相当）で 1000 パルス照射したシリコン太陽電池をレーザ顕微鏡(OLS4500,

OLYMPUS)で観察した3次元観察像を示す。レーザフルエンス $F=0.1 \text{ J/cm}^2$ では、レーザ照射前後で表面形状はほとんど変化が見られず、ピラミッド構造を維持した状態でナノ微細構造が形成されていた。一方、レーザフルエンス $F=0.7 \text{ J/cm}^2$ では、数 10 パルス照射すると表面形状に変化が見られ、1000 パルス照射後は表面形状の最大表面凹凸高さは $S_z=36\mu\text{m}$ 程度あり、表面粗さは $6.75\mu\text{m}$ であった。この凹凸は照射前のピラミッド構造 ($S_z=13\mu\text{m}$) の約3倍であった。

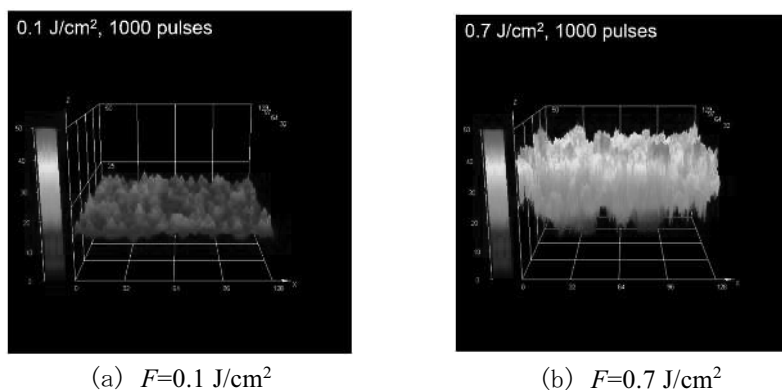


図2 1000パルス照射後のシリコン太陽電池の3次元観察像

ナノ周期構造を付加したシリコン太陽電池の反射率について計算[S1]により評価した。ピラミッド構造上に付加したナノ周期構造の表面粗さは精密に測定することが困難であるため、シリコン上に形成したナノ周期構造の表面粗さを用いた。シリコンに 0.1 J/cm^2 、1000パルス照射して形成したナノ周期構造の格子間隔は 300 nm 程度で表面粗さは 80 nm であった。この値を用いてシリコン太陽電池の反射率を評価した。ナノ周期構造を付加することで、反射率が波長 $400 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ の領域において $4 \sim 8\%$ 程度低減することが分かった。一方、レーザフルエンス $F=0.7 \text{ J/cm}^2$ 、1000パルス照射すると表面粗さは $6.75\mu\text{m}$ であったが、ピラミッド構造が消失していたため、照射前よりも反射率が高くなることが分かった。

結論

紫外フェムト秒レーザを用いてアブレーション閾値フルエンスの $1 \sim 7$ 倍で照射されたシリコン太陽電池の表面粗さおよび結晶性を調べた。本研究の結果からシリコン太陽電池に結晶性を保持した状態でレーザ微細加工するためには、アブレーション閾値 (0.1 J/cm^2) のレーザフルエンスでの照射が重要であり、ナノ周期構造をピラミッド構造表面に付与できた場合、波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ の領域において $4 \sim 8\%$ 程度低減できることを示した。

謝辞

本研究の一部は、大阪大学接合科学研究所共同研究、(国)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「エネルギー・環境新技術先導プログラム/新機能材料創成のための高品位レーザー加工技術の開発」、天田財団重点研究助成(課題番号AF-201803-A3)およびH30-R2年度文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム(Q-LEAP)JPMXS0118070187の支援を受けて行われた。

参考文献

- [1] O. Isabella, J. Krc, M. Zeman, Appl. Phys. Lett. 97, 101106 (2010).
- [2] 兒子史崇, 橋田昌樹, 阪部周二, 草場光博, 平成30年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 4-P-17(2018).
- [3] 兒子史崇, 橋田昌樹, 阪部周二, 草場光博, レーザー学会学術講演会第39回年次大会, 12pXIII6(2019).

本研究に関連する成果

- [S1] 兒子史崇, 橋田昌樹, 塚本雅裕, 阪部周二, 草場光博, “紫外フェムト秒レーザ照射されたシリコン太陽電池の表面粗さと結晶構造”, 電気学会論文誌 A, Vol. 140, No.8, pp.401-406(2020).

(共同研究分野: レーザプロセス学分野)

円偏光マルチパルスフェムト秒レーザーアブレーションで $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶に形成される ナノホールの形態

秋田大学大学院理工学研究科

小玉展宏、高橋智子

1. 背景と目的

これまで、我々は、アルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、ホウ酸塩単結晶の表面に近赤外フェムト秒レーザーのシングルパルスアブレーションで、ホールの形態の材料構造による違い、ホール断面方位の偏光、材料構造による違い、レーザーパルスの自己集束による 2 重ホール(主ホール底部でのナノオーダーの 2 次的なホール) が形成されることを見出してきた。[1] また、マルチパルスの近赤外フェムト秒レーザーアブレーションにより、 Ti^{3+} (0.1at.%) 添加 Al_2O_3 単結晶にナノ周期構造の偏光依存を報告した。[2]

今回、円偏光のフェムト秒レーザーのマルチパルスアブレーションにより、 $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶表面のアブレート領域に形成されるホールの形態のレーザーフルエンスを変え形態の特徴を調べた。加えて、円偏光で特徴的なホール形態(ナノドットあるいはスクリュウ状のグループ)が生じる原因を考察する。

2. 実験方法

アブレーションに使用した Ti^{3+} (0.1at.%) $:\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶は高周波誘導加熱式の引き上げ装置を用い、還元雰囲気下($\text{Ar}-\text{H}_2$ (0.5%))、引き上げ速度 0.4mm/h、[001] 方位で育成した。次いで、育成結晶は 5% H_2/Ar 雰囲気下で還元アニールした。アニールサンプルは 750nm 近辺の $\text{Ti}^{4+}-\text{Al}^{3+}$ 欠陥による寄生吸収は非常に小さく、赤色~近赤外光に対して透明である。サンプル表面のアブレーションには、波長 $\lambda=800$ nm、パルス幅 130-152 fs、繰返し周波数 200 kHz の円偏光 TEM_{00} モードのビームを顕微鏡で $\text{NA}=0.7$ のレンズで集光(スポット径 $\omega=1.38\mu\text{m}$) し、ショット数 $N=2\times 10^5$ 、フルエンス 1.01, 2.76 J/cm^2 で照射した。アブレーションは 1 スポット照射およびサンプルをスキャン(200kHz :5 $\mu\text{m}/\text{s}$)して行った。アブレーション領域の表面の形態は AFM により観察した。

3. 結果および考察

図 1 に円偏光、フルエンス 1.01, 2.76 J/cm^2 で $N=2\times 10^5$ パルスでスポット照射して形成されるアブレートされたホールの構造形態の AFM 画像を示す。フルエンスの小さい 1.01 J/cm^2 ではアブレートホールのエッジに周期 ~200nm のスクリュウ状の溝をもつナノ構造が形成された。一方、2 倍以上のフルエンス 2.76 J/cm^2 では、ホール低部に平均~220nm($\lambda/4$)の直径のナノドット構造が形成されている。これらナノドットは、約 250nm 間隔の線状に配列している。図 2 に 2.76 J/cm^2 、 $N=2\times 10^5$ で 5 $\mu\text{m}/\text{s}$ でサンプルをスキャンして得られた溝状のアブレート領域を示す。スポット照射の時と同様にアブレート領域底部にナノドットパターンが観察される。著者等は直線偏光のアブレーションでは、入射レーザーの電場に垂直な方向に波長以下の周期をもつリップル(ナノグループ)が形成されること、その周期は 190($\lambda/4$)-300nm($2\lambda/5$)でパルスエネルギーの増加とともに長くなることを報告している。[2] ナノリップル周期構造は入射レーザー光の電場と材料内部に伝搬する電子プラズマ波の電場との干渉によって起こると説明される。直線偏光の結果を基くと、円偏光でのナノドットパターンは、図 3 に示した概念図のように、円偏光の電場 \mathbf{E} は 2 成分($\mathbf{E}_x, \mathbf{E}_y$) の和 (位相は $\pi/2$ ずれている) で、偏光面の回転では 2 つの電場成分の回転に伴って、直線偏光で生じる直交する 2 つのナノリップルが回転することでナノドットパターンあるいはエッジにスクリュウ状の溝が形成されると考えられる。

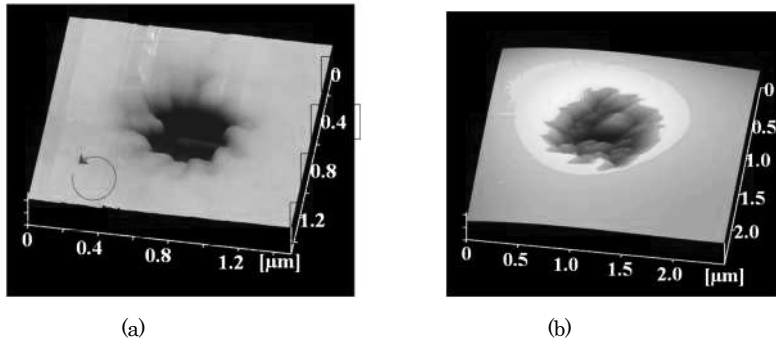


Fig. 1. Three-dimensional AFM images of single ablated spots produced by circularly polarized laser with laser fluences of 1.01 J/cm² and (b) 2.76 J/cm².

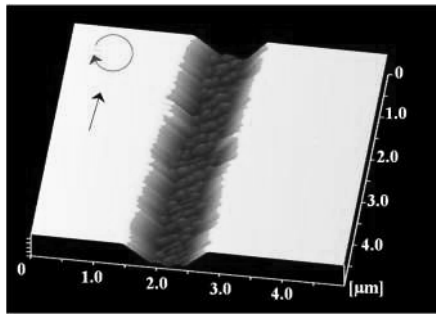


Fig. 2 Three-dimensional AFM image of ablated area (2.76 J/cm², 2×10⁵ pulses), generated with right circular polarized pulse and revealing “dot-patterns” found by AFM. Arrow indicates the scan direction of the sample. This pattern, produced with right circularly polarized light, consisted of nano-dots with diameter of about 220 nm

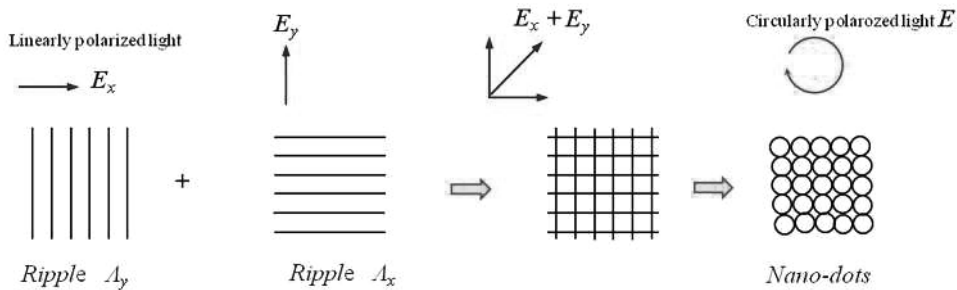


Fig. 3 Schematic showing nano-dots produced with circularly polarized light.

4. 結論

Ti³⁺:Al₂O₃ 単結晶表面に、円偏光フェムト秒レーザーのマルチパルス照射でスポットおよびスキャンサンプルでのアブレートホールの形態を調べ、波長以下の直径(約 220nm, λ/4)をもつズル円すの小さい時は、ホールのエッジひよにスクリー状の溝、フルエンスが大きくなるとアブレート領域底部にナノドットパターン形成されることを見出した。これは、円偏光における 2つの電場成分の回転に伴い、直線偏光で生じるナノリップルが回転することで形成されたものと考えられる。

5. 参考文献

[1] N.Kodama, et. al., J. Laser Appl. **32**, 012015 (2020).
 [2] N.Kodama, et al., Appl.Surf.Sci., 257(2010)686.

(共同研究分野：レーザプロセス学分野)

レーザーブレイジングによる異種材料接合に関する研究

鹿児島県工業技術センター 生産技術部
瀬知 啓久

1. 目的

ろう付法をはじめとする異種材料接合は、部材の高付加価値化に有効な手法の一つである。このうちステンレスに関しては一般的な金属材料と比較して表面の酸化皮膜(不動態皮膜)が強固であることから、ろう付を行う際には高活性型のフラックスや還元雰囲気、真空雰囲気などでこの皮膜を化学的に除去し、清浄な金属表面とする必要がある。一方、表面の酸化皮膜がそれほど強固でない銅の場合、真空中での加熱での表面酸化皮膜除去は比較的容易に進行する。熱源としてレーザーを用いるレーザーブレイジングは局所的かつ短時間での加熱が可能¹⁾であるものの、皮膜除去における雰囲気、温度など加熱状況の詳細と金属材料による違いについてはこれまで明確となっていなかった。

そこで本研究では、局所的かつ短時間での加熱が可能¹⁾なレーザーを用い、純銅基板上でAg-Cu共晶ろう材を溶融させ、溶融挙動の観察を行うとともに、前年度までに実施したステンレス基板を用いた結果との比較を実施した。

2. 実験方法

供試材料には、基板として純銅 (5 mm×5 mm×1.5 mm t) を使用し、ろう材として、Ag-Cu共晶ろう材(溶製材 72 mass%Ag-28 mass%Cu, 0.1mm t) を用いた。加熱装置模式図を Fig. 1 に示す。加熱源には、SPI社製ファイバーレーザー(SP100C)を用いた。ろう材を板状に切断し、銅板の上に乗せ、真空ポンプ(ロータリーポンプ)によりチャンバー(内容積 27.5L)内を 1Pa まで排気後、Table 1 のレーザー照射条件にて基板裏側から 30 秒間のレーザー加熱を行った。なお、今回使用した近赤外領域のレーザー光における銅の吸収率は低く、直接のレーザー照射では加熱できないことから、レーザー光をグラファイト製治具底面に照射し、治具からの熱伝達で間接加熱した。

熱電対を用いて銅板側面温度をモニターするとともに、チャンバー側面に設けられた透過窓からろう材の形状観察を実施した。

3. 実験結果及び考察

Fig. 2 に熱電対による銅板側面の温度測定結果を示す。加熱終了時(加熱開始から 30 秒経過後)に最高温度 (1035K) に到達した。加熱中に試料が動いた関係で熱電対と試料側面が接触しなくなったため、全般的に温度が低めに記録された。使用した Ag-Cu 共晶ろう材の融点は 1053K であることから、溶融時点(11 秒)での銅板上面温度は、融点まで到達していたものと推察される。

Fig. 3 に A) 加熱前, B) レーザ照射開始後約 11 秒, C) 加熱終了後の試料外観写真を示す。レーザー照射開始後約 11 秒にろう材が溶融した。溶融直後からろう材の接触角は鋭角を示し、そのまま銅板上面にぬれ拡がった。また、加熱終了後のろう材表面や銅板に明確な酸化皮膜等は観察されなかった。

Table 1 Laser brazing condition.

CW Output (W)	90
Wave length (nm)	1080
Beam diameter (mm)	2
Atmosphere	Vac

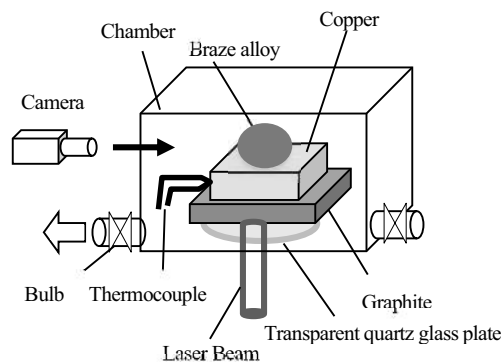


Fig. 1 Schematic diagram of laser heating.

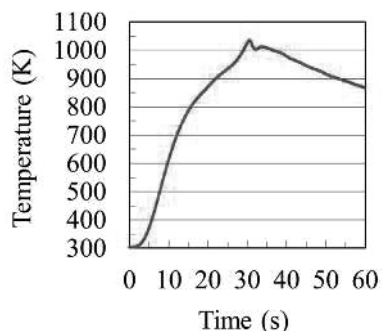


Fig. 2 Temperature profiles of copper plate.

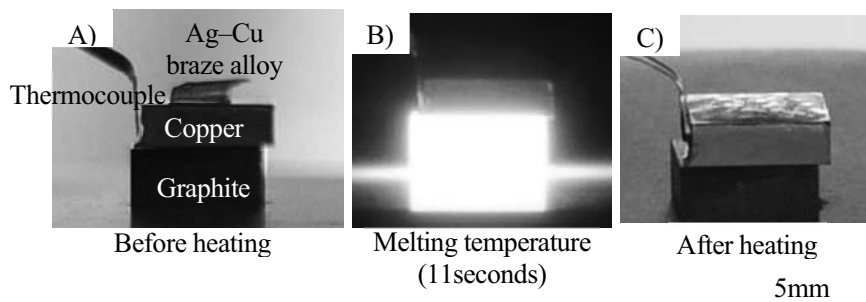


Fig. 3 Appearance and the change of droplet shape of Ag-Cu Braze alloy on Copper.

一方、表面酸化皮膜の強固なステンレス基板の場合²⁾, Fig. 4 B)のサーモグラフィ像に示されるようにろう材の融点(1053K)における溶融直後はステンレス基板とのぬれ性が悪く、接触角は鈍角であるものの、最高到達温度付近で急速にろう材がぬれ拡がり、最終的には接触角も鋭角となっている。

これらのぬれ挙動の差異には、Ag-Cu 共晶ろう材の純銅に対するぬれ性に加え、純銅における急速加熱中の酸化皮膜除去がステンレスの場合と比較して容易に行われる³⁾ことが影響しているものと推察される。

今後、Cu 基板を用いた接合界面の EPMA による元素分析や断面観察を行うことで、より詳細な解析を行う予定である。

4. 結論

局所的かつ短時間加熱が可能で母材の材質劣化抑制に優れるレーザを加熱源に用い、純銅基板上で Ag-Cu 共晶ろう材を溶融させ、その溶融挙動の観察を行うとともに、前年度までに実施したステンレス基板を用いた結果との比較を実施した。純銅基板を使用した場合、Ag-Cu 共晶ろう材の溶融直後から接触角は鋭角を示し、ステンレス基板を使用した場合とはろう材のぬれ挙動に差異が生じた。

参考文献

- 1) Y. Sechi, et. al., *Materials & Design*, 31 (2010) 2071-2077
- 2) Y. Sechi, 大阪大学接合科学共同利用・共同研究拠点 共同研究報告書 (2018) 70-71
- 3) T. Fujimura, et. al., *溶接学会誌*, 34 (1965) 696-701

(共同研究分野:レーザプロセス学分野)

各種材料のレーザー接合性とその接合部の特性評価：

フェーズフィールドモデルを用いた、レーザークラディングにおける割れ発生機構の解明

武蔵野大学 工学部 数理工学科
高石 武史

1. 目的

レーザークラディングは、レーザーにより金属を瞬時に加熱し溶融する肉盛り加工であり、熱影響を受けやすい母材の表面加工など多くの分野で応用され始めている。しかし、肉盛りされた金属の冷却時に割れが発生することにより強度を著しく低下させる場合があり、その原因の究明と改善のために割れ発生機構の解明が必要である。本研究ではレーザークラディングによる接合の際に発生する割れに関して、フェーズフィールドを用いたき裂進展モデルを適用することで、その機構をどのように解明できるか検討する。

2. 研究方法

本研究ではフェーズフィールドを用いたき裂進展モデル[1]がどの部分に適用できるか、必要な条件などを検討し、数値シミュレーションのプロトタイプ（形状、境界条件などのおおよその設定）を作る。き裂進展の数値計算には、有限要素のブロック間を結合したばねの切断により破壊を表現するものや、要素内で補完関数を用いてき裂を表現する方法など、数値計算手法として実現されたものが多い。一方フェーズフィールドを用いたモデルでは、き裂の有無をフェーズフィールドと呼ばれる場の変数として導入することで、弾性エネルギーとき裂面形成エネルギーの総和をもとにき裂面の形状と変形を求めるもので、連続モデルとして理論的に解析することも可能であり、数値計算手法にも依存しない。今回用いた高石と木村によるエネルギー勾配流モデルは、き裂面形成と変形の時間発展を求める方程式を導出するもので、様々な場の量を含んだモデルの導出が容易という特徴を持つ。レーザークラディングにおける積層割れについて、接合科学研究所佐藤先生、水谷先生と議論した結果、低温割れであり、またほぼ脆性的に割れていることが考えられ、塑性等を含まないモデルでのき裂進展について検討することとした。

フェーズフィールドモデルの構築としては、既に導出していた Maxwell 型粘弾性モデルを元に、粘性を示すダッシュポット(ダンパー)を熱膨張素子に置き換えることで、熱収縮を伴う材料でのき裂進展モデルを考えた。また、第1段階として熱は瞬時に伝わるものとした。このモデルは既に木村-Alfat によって導出されたものと同等である。

3. 数値計算結果

プロトタイプの数値シミュレーションとして次のようなき裂進展シミュレーションを行った。下面の半分と右全面が固定された直角三角形断面の材料において、温度低下が時間に対して一定である場合について、上記モデルで数値シミュレーションを行った。数値シミュレーションには FreeFEM [2] を利用した。数値シミュレーションに用いた計算領域と有限要素メッシュを Fig.1 に示す。直角三角形領域の底面の左半分と右側面は母材に接着されているものとし、その他は自由境界とした。また、時刻 $t=0$ において、初期のき裂および変位はないものとした。また、数値シミュレーションにおいては、応力が集中する点での計算を精密に行うためにアダプティブメッシュ有限要素法を用いているため、各時間ステップにおいてメッシュ分割は変化している。

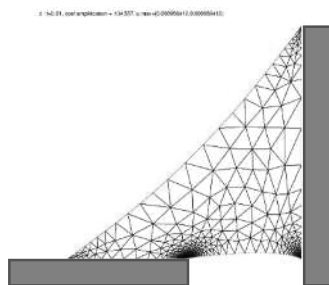


Fig.1 数値シミュレーションにおける計算領域とメッシュ分割

時間に比例して材料の温度を一様に低下させることで材料は収縮していき、各点の変位により生じた応力から、底面の固定境界の右端からき裂面が形成されていくことがわかった。Fig.2 はき裂面をフェーズフィールドの値で表示したもので、黒い領域がき裂部分として成長しているのを示している。尚、この図では変形前の材料にフェーズフィールドの値を表示させているが、実際には変位によりき裂面が開いて破壊されていることがわかる。



Fig.2 フェーズフィールドの分布の時間発展。黒い領域がき裂部分を表現している。

4. 結論

本研究では、レーザークラディングにおける割れ発生機構の解明のために、フェーズフィールドを用いたプロトタイプモデルを作成し、数値シミュレーションによってき裂の発生および進展が再現できるか試みた。その結果、温度低下による材料の収縮により、初期き裂が無い状態から、き裂が発生し、進展する様子を再現することができた。今後、熱分布を再現できるようにモデルを改良し、形状、材料定数を実際のサンプルに合わせていくことで、積層割れの機構を解明することが期待される。

参考文献

- [1] T.Takaishi, M.Kimura: Phase field model for mode III crack growth in two dimensional elasticity, KYBERNETIKA 45(4) 605 - 614, 2009.
- [2] F.Hecht: New development in FreeFem++, Journal of numerical mathematics 20.3-4 251-266, 2012.

(共同研究分野：レーザープロセス学分野)

Creation of nanotopographical patterns on titanium surface using femtosecond laser on which proliferation and calcification of preosteoblastic cells are accelerated

Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University (TMDU)

Peng Chen

1. Introduction

The next generation surface modification on medical and dental implants is coatings of tissue or stem cells on them. To promote cellular attachment and formation of tissues on artificial substrate, the control of patterned surface topography is an alternative method [1]. As in our previous reports, the surface topography of a material governs its biocompatibility; for example, in the case of titanium (Ti), nanometer scale topographical features influence cell spreading and micrometer scale topography promotes osteogenic differentiation [2-3], on the other hand, a limit cell proliferation was observed by a Ti surface after laser irradiation [3]. In order to regulation of balance in cellular proliferation and differentiation with designed surface topography, we investigated the cell growth and cellular calcification of mouse preosteoblastic cells (MC3T3-E1) to Ti surfaces with patterned surface nano-topographies fabricated by femtosecond laser scanning.

2. Materials and experimental method

Ti (grade 2) was mirror-polished (mTi) and the surface was scanned with a femtosecond laser. As a result, Ti surfaces with three patterned micro/nano grooves topography were fabricated: full surface pattern (fTi), half surface pattern (hTi), and chessboard pattern (cTi). The surface morphology and chemical state of the Ti surfaces before and after laser irradiation were characterized using scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscope (XPS), respectively. The cell proliferation on Ti with surface patterns was counted over five continuous days with Cell Counting Kit (CCK-8). The osteogenic differentiation was induced with induction medium. Calcification of MC3T3-E1 cultured on Ti substrates was evaluated with alizarin red S staining.

3. Results and discussion

The surface morphologies of Ti specimens with and without patterned surface nano topography were showed in Figure 1 with an optical microscopy and SEM. A nano-ripples with 600 nm periodic interval was observed with SEM. In addition, the XPS results (not shown) indicated that there was no significant difference of surface compositions and chemical states among Ti specimens with and without laser irradiation.

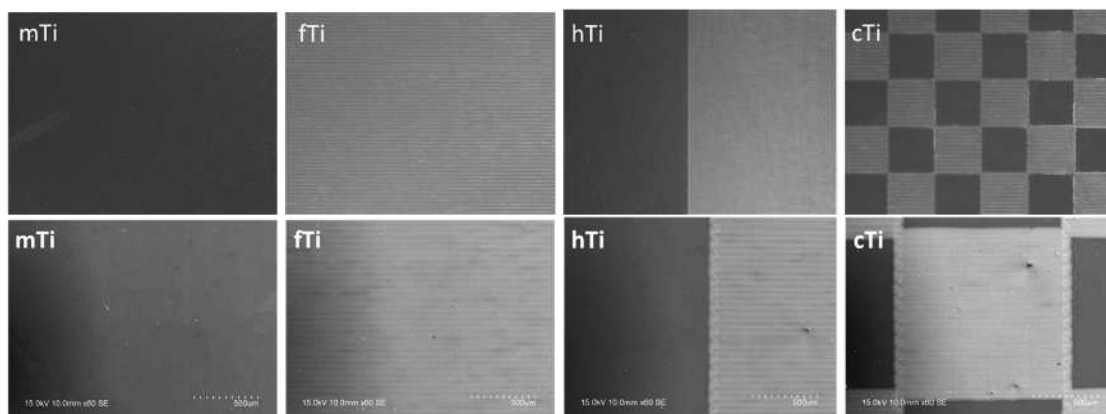


Figure 1. The surface morphology of Ti with different nano-topographical patterned surfaces. Upper: optical photos; Lower: SEM images.

The effects of surface nano-topography on proliferation of MC3T3-E1 were evaluated with the attached cells' numbers on each specimen. Figure 2 showed that after 2-d culture, significant larger cell numbers were observed by hTi and cTi, comparing with the cell number on mTi and fTi. This result indicated that the Ti substrates with patterned surface nano topography are beneficial to promote growth rate of MC3T3-E1.

To evaluate the calcification of MC3T3-E1 cultured on Ti with and without patterned surface nano topography, calcified deposits in the cellular matrix of osteoblasts were stained with alizarin red s after 21-day induction (Fig. 3). The calcified deposits were appeared a crimson color. The calcified deposits formed on all Ti specimens, whereas the entire surface of Ti with surface nano topography was stained. In order to obtain a quantitative result, all images were analyzed with ImageJ. It showed that larger extracellular calcified deposition areas were observed by fTi and cTi compared with that observed by mTi and hTi (Fig. 3). These results indicated that the periodic nano-ripples topography promoted calcification in vitro. Interestingly, similar calcified deposition areas were obtained by mTi and hTi, and also fTi and cTi, respectively.

4. Conclusions

In our current work, Ti with three surface patterned micro/nano grooves topography was fabricated by femtosecond laser scanning. A high orientated cellular morphology showed by cells on Ti surface with micro/nano grooves topography. Notably, compared with mirror surface, cells cultured on the micro/nano grooves topography showed a larger calcified area, which indicated superior osteoconductivity. Moreover, the chessboard-patterned Ti surface with a better balance between proliferation and calcification is expected to provide a basis for designing novel biomaterial-cell interfaces to promote the osteoconductivity of metallic biomaterials.

5. References

- [1] Chen P, Tsukamoto M. Surface modification with femtosecond laser. In: *Novel Structured Metallic and Inorganic Materials*, Eds, Setsuhara Y, Kamiya T, Yamaura S. Springer Nature, Singapore, 2019.09 (ISBN : 978-981-13-7610-8)
- [2] Chen P, Aso T, Sasaki R, Ashida M, Tsutsumi Y, Doi H, Hanawa T. Adhesion and differentiation behaviors of mesenchymal stem cells on titanium with micrometer and nanometer-scale grid patterns produced by femtosecond laser irradiation *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2018; 106(10): 2735-2743.
- [3] Chen P, Miyake M, Tsukamoto M, Tsutsumi Y, Hanawa T. Response of preosteoblasts to titanium with periodic micro/nanometer scale grooves produced by femtosecond laser irradiation *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2017; 105(12): 3456-3464.

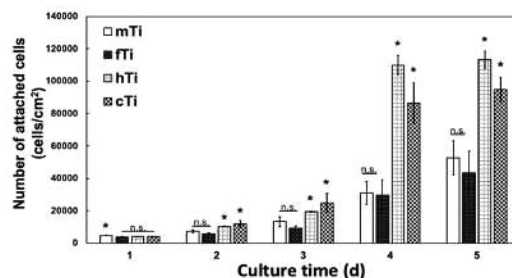


Figure 2. The proliferation of MC3T3-E1 cultured on Ti with different nano-topographical patterned surfaces. Results were statistical analyzed, where * $p < 0.05$; n.s., non-significant.

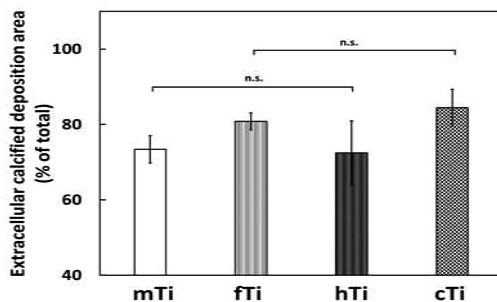
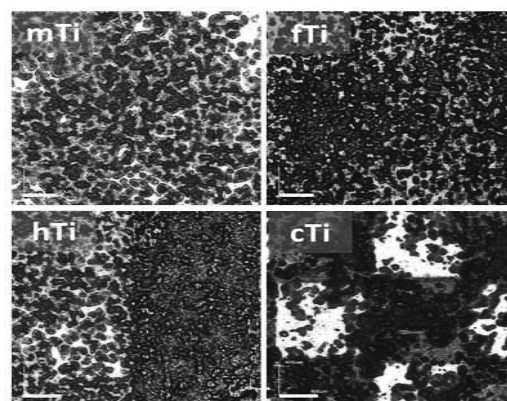


Figure 3. The calcification of MC3T3-E1 cultured on Ti with different nano-topographical patterned surfaces. Results were statistical analyzed, where * $p < 0.05$; n.s., non-significant.

(共同研究分野：レーザプロセス学分野)

16 kW ディスクレーザーを用いたキーホール型レーザー溶接における スパッタの発生機構の解明に関する実験的研究

近畿大学 理工学部電気電子工学科
中野 人志、有田 智貴

1. 目的

高出力レーザーを用いた溶接は、遠隔操作や自動化に優れ、他の溶接法に比べて熱影響領域が小さい高品質な溶接が可能のため、自動車産業、重工業、原子力プラント等様々な分野で産業応用されている。一般に金属にレーザーを照射すると材料表面で吸収が起こり、露光部が融点以上に加熱され、熔融・蒸発が起こる。この時融液の表面では、局所的な蒸発による反発力によってキーホールと呼ばれる窪みが形成される。キーホールが形成されると同時にスパッタと呼ばれる金属蒸気や粒子の噴出が起こる。スパッタは溶接部の減肉や空孔の発生など溶接欠陥形成因子となるため、スパッタの抑制技術の開発が求められている。先行研究では減圧雰囲気でのレーザー溶接を行うと、スパッタが減少することを明らかにしているが、そのメカニズムや定量評価等詳細な解析が行われていない。そこで本研究では、スパッタの発生機構を明らかにするために、スパッタの定量評価法を開発し、レーザー溶接過程で形成されるキーホール形状がスパッタの発生に起因していることを明らかにした。

2. 実験方法

レーザー溶接の実験方法の概略図を Fig. 1 に示す。サンプルには SUS304(50 mm×3 mm×50 mm)を用い、波長 1030 nm、最大出力 16 kW の Yb ドープ CW ディスクレーザーを用いて、雰囲気圧力を 10、10²、10³、10⁵ Pa に変化させ、ステージ掃引速度 133 mm/s、パワー密度 1.0×10⁷ W/cm² の条件で、SUS304 板のビードオンプレート試験を行った。レーザーのスポット径は 1/e² で 350 μm である。スパッタの定量評価には、レーザーの掃引方向と垂直になるようにハイスピードビデオカメラを配置し、その対向から波長 976 nm のレーザー照明を用いて、飛散するスパッタの観察を行った。このとき撮影速度は 5000 fps、シャッター速度 10 K とした。高速度ビデオカメラで撮影した動画を、二値化処理を行い、レーザー溶接時に発生するスパッタ質量を算出した。

次に、熔融池内部のキーホール形状の測定するために X 線透過 4 次元可視化システムを用いた。X 線源は管電圧 110 kV、管電流 7.0 mA とした。X 線源の対向にイメージインテンシファイア(I. I.) を介した高速度ビデオカメラを設置し、X 線の透過像を用いて、レーザー照射時に形成されるキーホールを観察した。撮影速度は 500 fps である。キーホール開口部の長さをキーホール開口長と定義し、これを測定した。

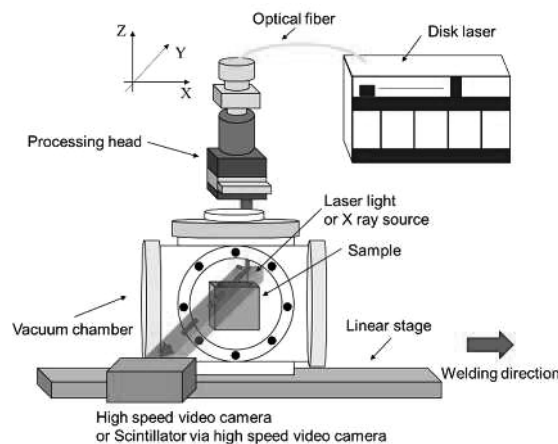


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for bead on plate test with 16kW disk laser under vacuum

3. 実験結果

Fig. 2 (a), (b)にレーザー溶接中の透過 X 線装置によって観察したキーホール像を示す。スパッタの発生量が多かった雰囲気圧力が 10^5 Pa では、キーホールは先細り形状で表面近傍の開口長は $512 \mu\text{m}$ と小さく、キーホール長さが 3.9 mm であった。一方、スパッタの発生量が少なかった雰囲気圧力が 10^2 Pa では、キーホールは底ふくらみ形状で、キーホール長さおよび開口長は、それぞれ 5.3 mm 、 $875 \mu\text{m}$ といずれの値も大きくなった。

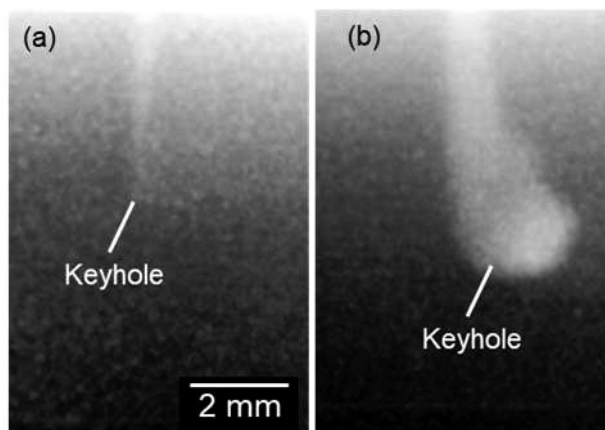


Fig. 2 Transparent X ray images taken at (a) 10^5 Pa and (b) 10^2 Pa.

Fig. 3 に雰囲気圧力に対するスパッタの質量およびキーホール開口長依存性を示す。圧力が 10^2 Pa 以下では、スパッタは観測されなかったが、雰囲気圧力 10^3 Pa より高くなるとスパッタ質量は増加した。一方、キーホール開口長は雰囲気圧力が低くなると長くなった。

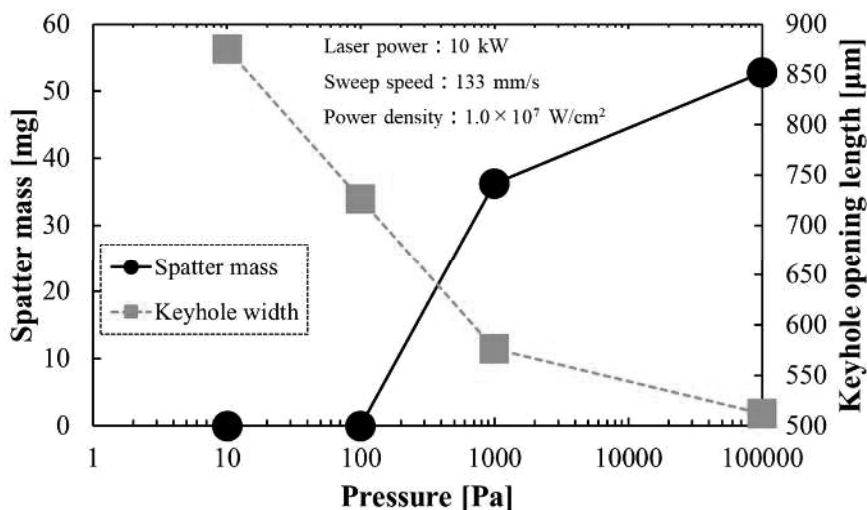


Fig. 3 Atmospheric pressure and spatter mass, keyhole opening length characteristics

4. 結論

本研究ではレーザー溶接におけるスパッタの発生機構を明らかにするために、スパッタの定量評価法を開発した。その結果、スパッタの発生量はレーザー溶接時に形成されるキーホール開口長とトレードオフの関係にあることを明らかにした。

(共同研究分野：レーザープロセス学分野)

レーザ加工におけるビームと材料の相互作用ならびにレーザ加工現象の解明 複合レーザビーム照射による新しい表面機能の創成

京都大学化学研究所
レーザ物質科学研究領域
橋田昌樹

はじめに

破壊閾値を超えるフェムト秒レーザを固体材料に照射すると表面が飛散剥離（アブレーション）し痕跡が残る。加工痕跡の表面にはレーザ波長よりも短い周期の微細構造が形成する。その形成にはフェムト秒レーザ照射表面に瞬時に形成される表面プラズマと大気との界面にできる表面プラズマ波が寄与しており、その波数 k_{ps} が表面構造の周期を決めていると言われている。ここで、表面プラズマ波は疎密波である。表面構造の周期（格子間隔）はレーザビームの照射条件（照射方式、波長、パルス幅、偏光、フルエンス等）、固体の材料種や表面形状に依存することが経験的にわかってきている。微細構造を付加した材料表面は撥水性¹⁾、生体親和性²⁾、などの機能が発現することが知られている。最近では1年間に200件/年を超える構造周期構造に関する論文が報告されているが材料は限られている。加えて構造形成を探索するためには1つの材料に対して数億ある形成条件をくまなく調査する必要がある。実施には全ての条件ではなく経験と勘から適当な数に絞り込まれてから実験が実施されている。つまり微細構造が形成されている材料においても十分に探索できていないのが現状である。我々は微細機構形成機構解明を目指して先端ビーム（電子ビーム、X線ビーム、レーザ）による、その計測装置を開発している。その場計測するためには以下に示す課題を克服する必要がある①1レーザパルスで周期構造ができること②周期構造の均一性を高めること③その場計測する手法を開発すること。ここでは②の課題について解決する糸口を得たので報告する。

研究結果と考察

1つのフェムト秒レーザパルスをチタン表面に照射した後に、時間差をつけてもう1つのレーザパルスを照射する、「複合レーザビーム照射」という方法を行い、1つのパルスだけの照射（シングルパルス照射）との比較を行った。特に、組み合わせるパルスの波長を変えた「二波長複合レーザビーム照射」（図1）を行い、アブレーションの深さやナノ周期構造の形状が、パルス間の時間差（遅延時間）やフルエンスの組み合わせによって変化することを明らかにした。紙面の都合上ここでは述べないが、二波長複合レーザビーム照射を行うことでアブレーションの深さがシングルパルス照射時の約1/3に抑制され、光の反射率や侵入長の違いがアブレーションの抑制に寄与していると示唆された¹⁾。周期構造の均一性は微細周期構造 SEM 画像の2次元FFTより、その広がり角（DLOA: dispersion in the LIPSS orientation angle）を $\delta\theta$ とし評価した（図2）。二波長ダブルパルス照射（図3）により形成された微細周期構造の周期性が高くなることが分かった。図3には(a) 閾値の1.5倍のフルエンスに調整された400nmのフェムト秒レーザーを60パルス照射して形成された

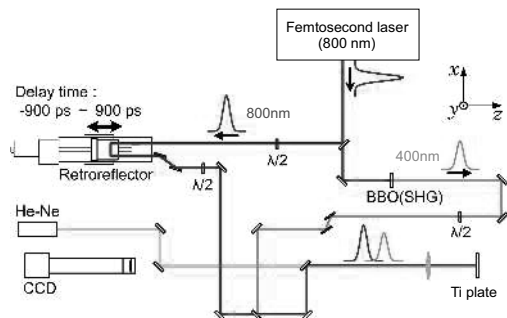


図1 2波長ダブルパルスビーム照射実験配置。

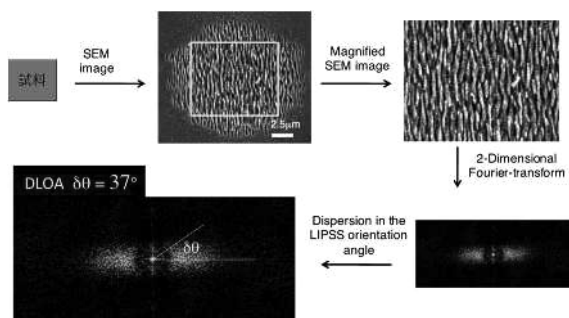


図2 周期構造の均一性評価。

周期構造を示す。400nmのレーザーで作られられる微細構造は格子間隔が nm で、溝の向きは偏光直交（青の矢印に示す）していた。均一性を示す指標は $\delta\theta=26^\circ$ であった。なお、均一性が高いほどこの $\delta\theta$ は小さくなる。(b) 遅延時間を 0ps に設定し、先の 400nm に 800nm を同軸状に調整し 60 ペア照射したときに形成される周期構造を示す。ここで 800nm のフルエンスは閾値の 0.9 倍、偏光方向は赤の矢印に示し 400nm と直交させた。形成された周期構造の格子間隔及び溝の向きは 800nm で決まっているようだ。周期性は $\delta\theta=12^\circ$ となり (a) で形成された周期性より高くなっている。

結論

本研究では 1 つのフェムト秒レーザーパルスを Ti 基板に照射した後に、時間差をつけてもう 1 つのレーザーパルスを照射する、「複合レーザービーム照射」という照射方法を行い、1 つのパルスのみ照射（シングルパルス照射）との比較を行った。特に、組み合わせるパルスの波長を変えた「二波長複合レーザービーム照射」を行い、アブレーションの深さやナノ周期構造の形状が、パルス間の時間差（遅延時間）やフルエンスの組み合わせによって変化することを明らかにした。二波長複合レーザービーム照射により形成されたナノ周期構造の周期性が高くなることが分かった。

謝辞

本研究の一部は、大阪大学接合科学研究所共同研究、科学研究費補助金（基盤研究 (C) 課題番号 JP16K06745）、及び（国）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「エネルギー・環境新技術先導プログラム／新機能材料創成のための高品位レーザー加工技術の開発」、H30-R2 年度文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム（Q-LEAP）JPMXS0118070187、天田財団重点研究開発助成（課題番号 AF-2018203-A3）の支援を受けて行われた。

参考文献

- [1] M. Tsukamoto, *et al*, Appl. Phys. B. **119**,494 (2015).
- [2] K. Takenaka, *et al*, Appl. Phys. **A124**, 410 (2018).

成果報告

- [3] M. Hashida, *et al*, J Laser Applications. **32**, 022054 (2020).

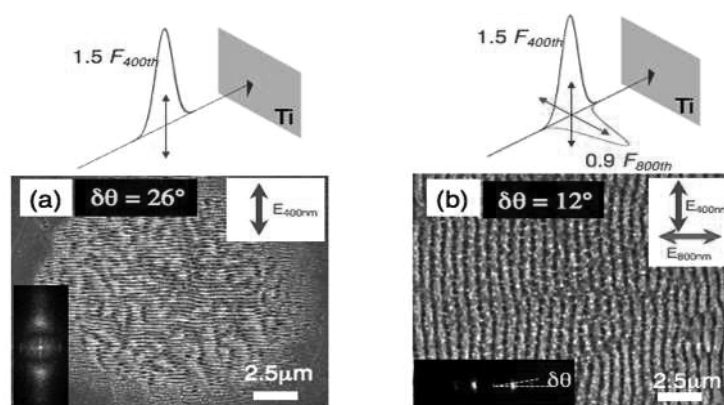


図3 シングルパルス（基本波のみ）の照射で形成された LIPSS (a)、二波長複合ビーム照射により形成された LIPSS (b)

(共同研究分野：レーザープロセス学分野)

1. 目的

銅には、高い電気伝導性や熱伝導性、優れた摺動性能に加え、抗菌・抗ウイルス性にも優れるなど他の金属材料にはない特徴を活かし、銅および銅合金を素材とする様々な製品や部品が多く製造されている。近年、積層造形（AM技術）に代表される新規製造プロセスが次々と開発され、従来技術では困難な形状が複雑な製品や微細で高精度な部品の製造が進められている。しかしながら、その主要技術であるレーザー加工では、ファイバレーザーなど近赤外線領域の波長を使用するレーザー発振器搭載の加工機が主流であり、吸収率の低さから銅および銅合金に対する適用は極めて困難である。

多くの金属材料について、波長の短いレーザー光ほど吸収率が高まることが知られており、特に銅については、波長が500nm以下の可視光領域のレーザー光では吸収率が60%を超えることが期待されている¹⁾。そのため、高輝度短波長レーザー発振器としてブルー半導体レーザーの開発が進められ、近年、出力が100Wを超える発振器が市販されるまでになった。そこで、本研究では銅および銅合金素材を対象とした積層造形へのブルー半導体レーザーの適用性を明らかにするため、その基礎として各種金属材料の加工特性を調べた。

2. 実験方法

ブルー半導体レーザーによる金属材料の加工特性を、近赤外線半導体レーザーと比較して調べた。実験では、厚さの異なる純銅（C1020）および純アルミ（A1N30H）の薄板に対して出力を変えながらレーザー光を0.1sec間だけ照射し、溶融痕を観察した。実験に用いたブルー半導体レーザーは、(株)村谷機械製作所製のマルチビーム式ブルー半導体レーザー加工機（ALPION type-Blue）であり、波長が445nmで最大出力が100Wのブルー半導体レーザー発振器を3台搭載し、3本のビームがヘッドにて一点に集光して照射される。図1(a)にOphir製のビームプロファイラ（SP620U）で測定したビーム強度分布を示す。3本のビームが一点に集光され、その集光径は $D4\sigma$ で $\phi 0.26\text{mm}$ である。一方、比較用に用いた近赤外線領域の半導体レーザーは、同社製のマルチビーム式半導体レーザー加工機（ALPION）であり、波長が975nmで最大出力が50Wの半導体レーザーモジュールが6個組み込まれ、6本のビームが一点に集光して照射される。同図(b)に示すように集光径は $D4\sigma$ で $\phi 0.28\text{mm}$ である。

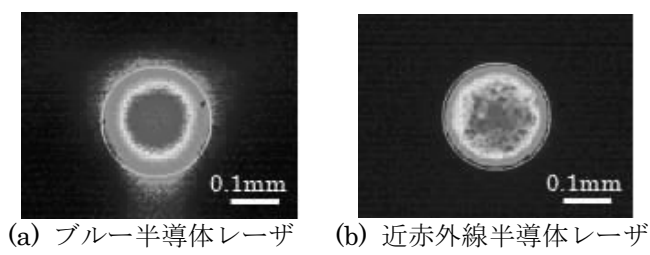


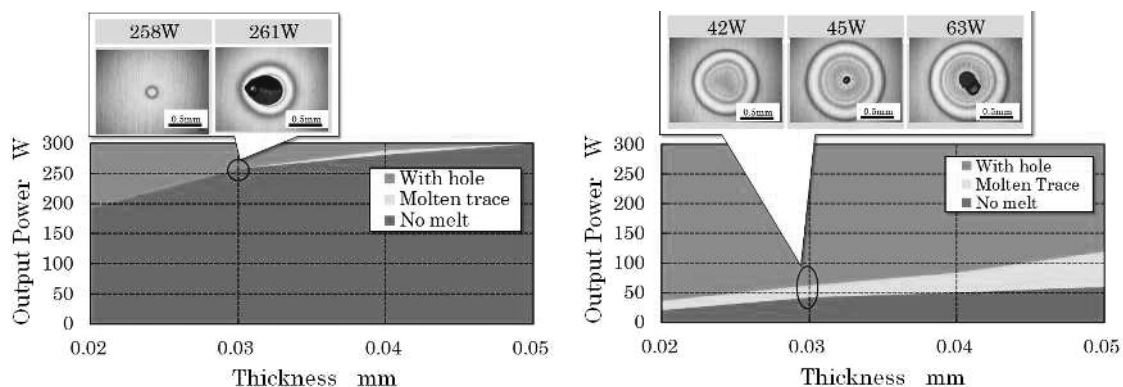
図1 ビームプロファイル

3. 実験結果

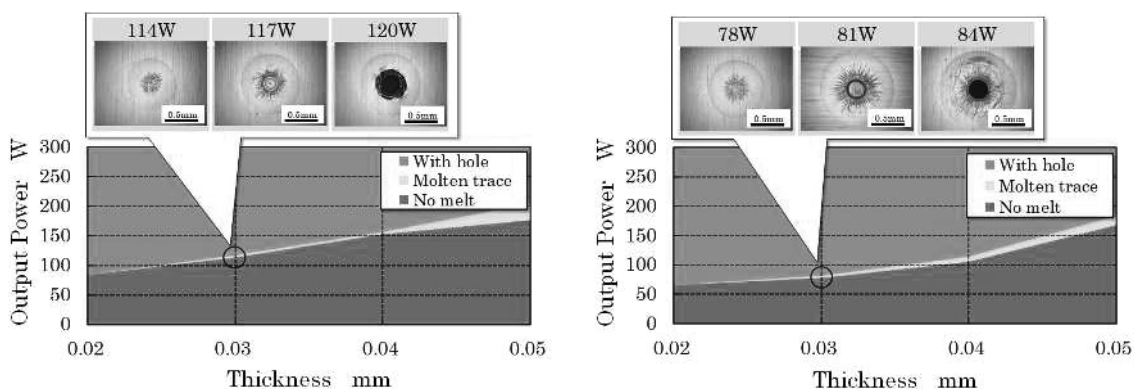
図2に、純銅薄板に対して、波長445nmのブルー半導体レーザー光を0.1sec間だけ照射したときの溶融痕状態を観察し、その結果を波長975nmの近赤外線半導体レーザー光と比較して示す。図中の橙領域は、表面が一旦溶融し、そのまま凝固した正常な溶融痕を形成する条件範囲を示す。一方、その下に位置する青領域は、表面が溶融しない加熱不足範囲を、逆に上に位置する赤領域は、溶融が過度に進み、その結果、凝固過程で穴が形成された加熱過多範囲を示している。板厚0.03mmの場合、表面溶融に必要な最小出力は近赤外線半導体レーザー光で261Wであるのに対して、ブルー半導体レーザー光では45Wと極めて小さい。その他の板厚においてもブルー半導体レーザー光の方が総じて小さい。これは、銅に対する吸収率の違いによるものである。一方、正常な溶融痕を形成する条件の範囲幅は、近赤外線半導体レーザー光に比べてブルー半導体レーザー光の方

が広い。厚さが0.1mm以下の薄板に対して、集光径がそれより数倍以上大きいレーザ光を用いて正常な溶融痕を形成することは難しい²⁾。それに関わらず、ブルー半導体レーザ光では広い条件範囲で安定して正常な溶融痕を形成可能であるということは、その入熱制御性が近赤外線半導体レーザ光に比べて高いことを示しており、これは、銅における吸収率の高さに起因していると考えられる。そして、薄肉で微細な部材を精密に加工する場合に吸収率を考慮したレーザ装置を選択することの重要性を示唆している。

図3にアルミ薄板についての結果を示す。近赤外線半導体レーザ光に比べてブルー半導体レーザ光の方が総じて低出力で板材を溶融できた。しかし、その差は僅かであり、条件範囲の広さについてもほぼ同程度であった。これは、アルミ材に対する吸収率は、波長445nmと波長975nmの光で差が小さいためと考えられる。



(a) 近赤外線半導体レーザ (波長 975nm) (b) ブルー半導体レーザ (波長 445nm)
 図2 純銅薄板 (C1020) に対するレーザ光照射実験結果



(a) 近赤外線半導体レーザ (波長 975nm) (b) ブルー半導体レーザ (波長 445nm)
 図3 アルミ薄板 (A1N30H) に対するレーザ光照射実験結果

4. まとめ

- 1) ブルー半導体レーザ光では、近赤外線半導体レーザ光に比べて低出力で銅板材を溶融可能である。
- 2) 穴のない正常な溶融痕を形成可能な条件範囲は、ブルー半導体レーザ光の方が広い。
- 3) アルミ材に対しては、ブルー半導体レーザ光と近赤外線半導体レーザ光とではその加工特性に差は小さい。

5. 参考文献

[1] レーザー学会編：レーザーハンドブック第2版，オーム社，(2005).
 [2] Y. Funada, N. Abe and M. Tsukamoto：Micro Welding of Thin Stainless Steel Foil with a Direct Diode Laser, Proc. ICALEO 2003, (2003).

(共同研究分野：レーザプロセス学分野)

レーザーラッピングおよび積層造形技術の開発 -マルチビームレーザー金属堆積法用いた Co-Cr 合金の積層造形-

大阪産業大学工学部電子情報通信工学科
寺岡 怜児、部谷 学

1. 目的

入熱を抑えた密着性の高い良質な付加造形に適し、金属への応用が可能な指向性エネルギー堆積の一種であるレーザー金属堆積法に着目する。レーザー金属堆積法は熱源にレーザーを用いているため、入熱の精密な制御を行うことができる。このため、基材への投入熱量を最小限とすることで、熱影響が小さく良質な積層造形を行うことができる。本研究では、さらに微細で高品質かつ高硬度な積層造形を目指し、レーザー金属堆積法の中の 1 方式であるマルチビームレーザー金属堆積法を用いた積層造形のための掃引方法を開発する。本研究では、積層造形をする粉末材料としてステライト No.21 に着目する。ステライト No.21 は Co を主成分とする Co-Cr 合金の 1 つであり、高硬度かつ耐熱性、耐摩耗性に優れているため、衝撃の加わる高温高圧バルブなど広く産業応用されている。

マルチビームレーザー金属堆積法を用いて積層造形を行う際に生じるとされる 2 つの問題点について検討する必要がある。1 つ目は空隙の発生である。マルチビームレーザー金属堆積法では粉末をガスにより搬送する。この時、粉末が多い場合、ガスの閉じ込められることによるガスの流入や粉末供給量の増加による形状の不安定化により空隙が発生する可能性がある。2 つ目は造形物の形状への影響である。積層造形を繰り返すうちに、造形物の形状の制御が潜熱により困難になり、形状に影響する可能性がある。

そこで本研究では、近赤外線半導体レーザーを用いて積層造形を行い、掃引方法によって造形物に与える影響を明らかにし、緻密な造形を行うため掃引方法を変化させて実験を行う。また、マルチビームレーザー金属堆積法を用いたステライト No.21 の緻密な積層造形を行い、レーザーの入熱量が造形物の空隙、硬度に与える影響及び金属組織を調査する。

2. 実験方法

本実験で用いた MB-LMD 装置の概略図を図 1 に示す。波長 915 nm の近赤外線半導体レーザーを 3 台用い、出射したレーザー光を加工ヘッドに伝送し、屈折光学系を用いて加工点にスポット径 280 μm (FWHM) に重畳させた。加工ヘッド中心に配置した粉末供給ノズルから平均粒径 38 μm のステライト No. 21 粉末を粉末供給量 17 mg/s で SUS304 基板に対して面直に供給した。掃引速度 20 mm/s、出力 120 W でレーザーを掃引照射し、粉末を熔融凝固させ、10 層の造形を行った。次に、表面平滑化のために同レーザーを、粉末を供給せずに 120 W、20 mm/s で照射して、表面をリメルトさせた。この操作を交互に行うことで 10 x 10 x 5 mm の造形を行った。造形後の試料は、表面粗さ測定および断面観察を行った。

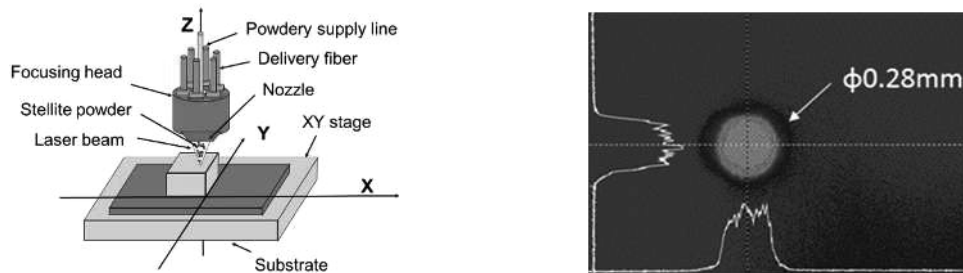


図 1. 積層造形と近赤外線 6 本重畳させた加工点のビームプロファイル

3. 実験結果

図 2 に 1 層の皮膜表面の顕微鏡像を示す。(a)造形表面上部がリメルト無し、下部がリメルトさせた時の造形表面である。上部の造形表面では(b)の顕微鏡写真を見ると、レーザーの掃引軌跡がみられ、その表面に一部未熔融の粉末が皮膜に付着していることがわかった。一方、(a)造形表面下部のリメルトした面では、レーザーによって未熔融の粉末が熔融して皮膜を形成していることがわかる。次に表面の平滑度を測定するために表面粗さをレーザー顕微鏡にて測定した。その結果、造形面では表面粗さ Ra は 25.7 μm であったが、リメ

ルトした面では Ra が 17.2 μm と平滑になっていることがわかった。

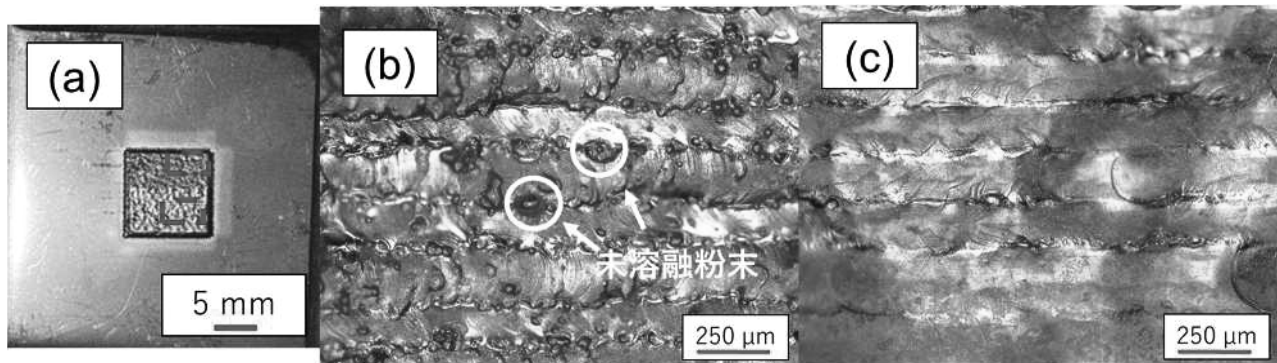


図 2. ステライトの皮膜形成後の光学顕微鏡の写真. (a)リメルト無しの造形表面. (b)リメルト併用造形表面. (c) (a)の顕微鏡写真. (d) (b)の顕微鏡写真

次に図 3 に 10 x 10 x 5 mm の設計で積層したステライト造形物の外観図および断面写真を示し、(a)リメルト無しの造形、(b)リメルト併用造形を示す。MB-LMD で 64 層積層すると積層数が増加するにつれて造形方向に歪み、表面に凸凹が生じ、内部に空孔が形成されていることがわかった。一方、10 層毎にリメルトして造形した試料では 10 x 10 x 5 mm の設計値に対して、9.62 x 10.12 x 4.81 mm 造形ができた。リメルトを併用した試料の断面観察結果、空孔はわずかに観察されたが、緻密な造形ができた。

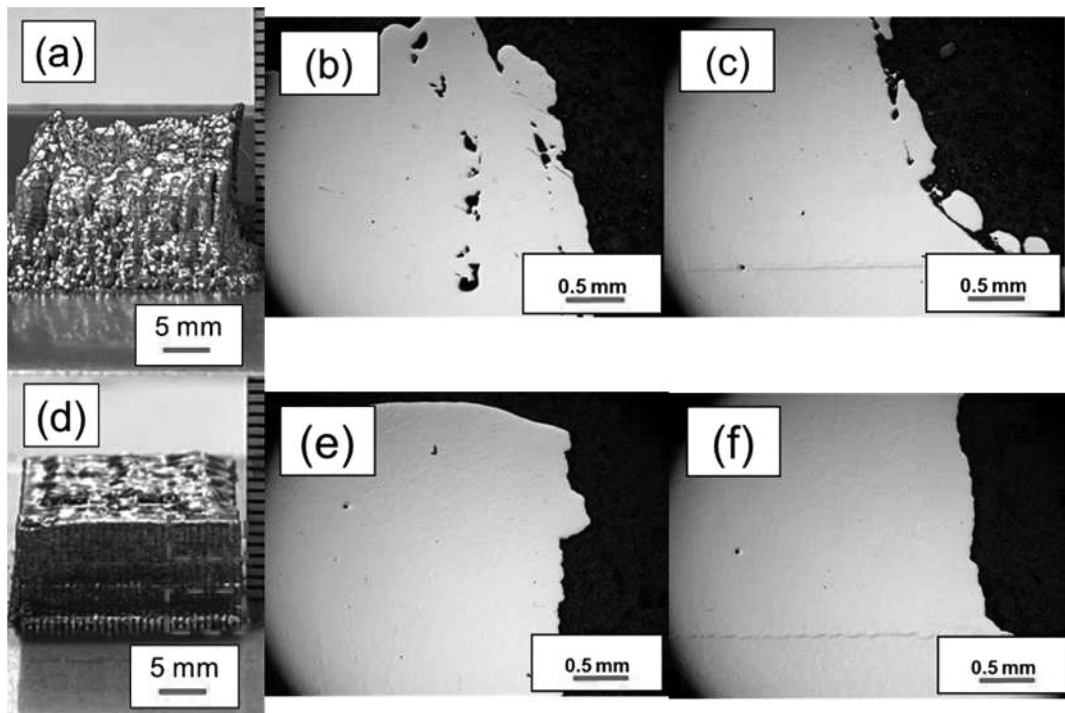


図 3. ステライトの 3D 造形物の写真.

(a)リメルト無し, (b) (a)の上部の断面, (c) (a)の上部の断面,
(d)リメルト併用造形物, (e) (d)の上部の断面. (f) (d)の下部の断面

4. 結論

本研究では、緻密で高品質な積層造形を目指して、波長 915 nm の近赤外線レーザーを 3 本用いた MB-LMD 法によるステライトの積層造形にリメルト法を併用する手法を考案し、本手法を用いて 10 mm x 10 mm x 5mm の積層造形を行った。その結果、空孔や歪みが皆無な積層造形ができた。この結果から、造形時の表面平滑度が積層造形には重要な因子であることがわかり、金属積層造形の開発に寄与する結果を得た。

(共同研究分野：レーザープロセス学分野)

レーザーを用いた新機能創成技術の開発
生体材料薄膜表面のレーザー照射による結晶化技術の検討

近畿大学生物理工学部
三上勝大

1. はじめに

ガラス材料はバイオマテリアル [1] として、また、化学安定性や市場への安定した製品供給により研究開発に欠かせない理科機器の原料として活用されている。生体親和性膜材料は、骨の主成分であるハイドロキシアパタイト (Hydroxyapatite : 以下、HA) が代表的であり [2]、整形外科や歯科領域など骨に設置するインプラント材料の表面に施される。この HA は生体内での溶解を抑制するため、結晶性が高いことが求められる。HA 成膜は一般にプラズマ溶射法で行われ、数 μm の表面粗さから透光性は有していない。一方で、パルスレーザー堆積 (Pulse Laser Deposition: 以下、PLD) 法を用いると表面粗さが数 nm の透光性を有する HA 膜を成膜することができる。PLD 法では成膜原理や結晶化促進のため材料を高温度に加熱する必要があり、ガラス表面に成膜することを考慮すると失透の影響を避けることが困難であり透光性が損なわれてしまう。また、基板全体を加熱せざるを得ないため、任意の空間領域を結晶化させることができず、所望の立体構造を作製することが困難である。透光性を有した広く用いられる理科機器であるガラスに、上記の課題を克服することができれば、立体構造を有する HA 材料に細胞培養が可能となり、同時に背面照射を伴う光学イメージングや材料-細胞界面の観察も可能となる。本研究では、PLD 法にレーザーアニール技術を導入することで、不可能であったガラス材料上の透光性を有する結晶 HA 膜を、ピンポイントに HA 膜のみ加熱処理を行う技術について検討を行う。

2. 有限要素解析を用いたレーザーアニールの予備解析

本研究の予備解析として、我々は有限要素法による熱解析を実施した。HA の熱物性は文献報告 [3] より石英ガラスに近いことから、簡易的に熱伝導率 $1.38 [\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$ および体積比熱 $1.7 \times 10^6 [\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}]$ で一体化構造と仮定したモデルを用いて検証を行った。レーザー照射径を $200 \mu\text{m}$ に集光したと仮定し、照射レーザーパワーの 10% にあたる 5 W を HA 膜が吸収し、加熱に用いられるとした。便宜上、解析のモデルではレーザー照射による熱源は直径 $200 \mu\text{m}$ 、高さ $100 \mu\text{m}$ の円柱体の 5 W 熱源とし、 5 mm 角、厚さ 1 mm の薄膜基板試料への熱抵抗はないものとしている。室温 25°C で熱平衡状態を想定した解析結果を図 1 に示す。図 1 (a) は解析の全体像であり、レーザー照射部周辺の温度が上昇していることが分かる。図 1 (a) において定常状態で 600°C 以上に加熱される領域を抽出した、レーザー照射部周辺の拡大図を図 1 (b) に示す。半径約 $400 \mu\text{m}$ の半球状に 600°C 以上に加熱される領域が広がることが分かる。成膜される HA 膜の厚さは約 300 nm であるため、HA 膜とガラス基板間の熱抵抗を考慮すると奥行き方向の熱拡散は抑制されるため、より低いレーザーエネルギーでアニールが実現すると期待できる。

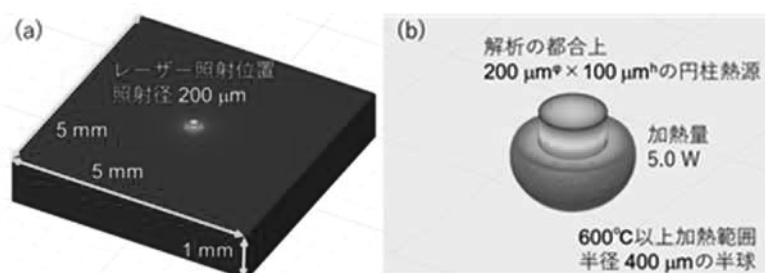


図 1. 有限要素法による熱解析

(a) 全体モデル (b) レーザー照射部周辺 600°C 以上の領域抽出

3. PLD 法による非晶質 HA 膜作成

レーザーアニール技術の実証に用いる HA 膜の作成を PLD 法により実施した。PLD 法では、KrF エキシマレーザーを僅かな水蒸気+酸素混合ガスを導入した真空チャンバー内に設置したリン酸三カルシウム水和物のタブレット状ターゲットに照射し、そのプルームを基板に体積させることで実施した。基板には、石英ガラス（サイズ $\square 10$ mm, 厚さ 2 mm）を用いた。従来、PLD 法による HA 膜成膜は 600~800°C の基板加熱を行う必要があるが、本実験では基板加熱は実施せず、室温での成膜とした。

成膜後の試料を X 線回折により、結晶性の評価を行った。図 2 に得られた、X 線回折スペクトルを示す。非晶質な石英ガラスのブロードなスペクトルに対して、僅かな結晶性 HA のピークが得られた。本作成試料は今後、レーザーアニール技術を導入することで、ガラスを失透させることなくこの HA の結晶ピークの向上させるための実証試料として活用することが見込まれる。

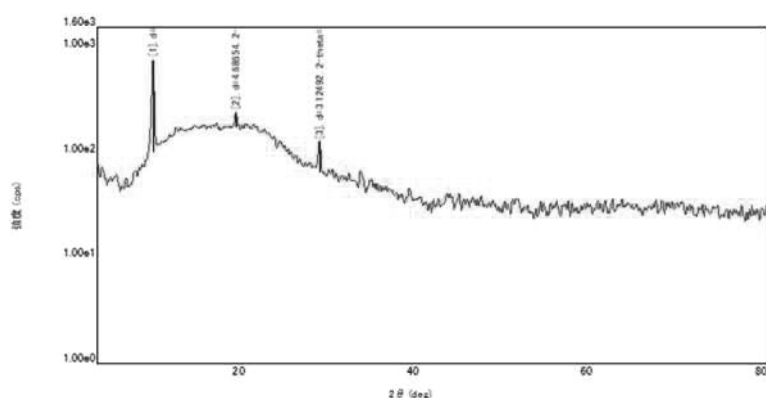


図 2. 昇温なし PLD 成膜した石英ガラス基板上 HA 膜の X 線回折分析結果

4. 結論

本研究では、非晶質 HA 膜の結晶化技術としてレーザーアニールの導入を検討した。有限要素解析法による予備解析により、レーザー照射により十分な結晶化温度を得られる見込みを得た。また、PLD 法により石英ガラス基板上に HA 膜の成膜を実施することで、X 線回折の評価を通じて、実証試験試料として活用が期待できる試料作製を完了した。

5. 謝辞

本共同研究の実施するにあたり、受け入れ、ご支援賜った塚本研究室の塚本教授、佐藤准教授に篤くお礼申し上げます。また、PLD 成膜においては、近畿大学生物理工学部医用工学科の西川教授にご支援いただきました。ここに深謝申し上げます。

6. 参考文献

- [1] L. L. Hench, *et al.*, *J. Biomed. Mater. Res.*, **5**(6) (1971) 117.
- [2] 久森, 大塚, *J. Soc. Mater. Sci.*, **63**(7) (2014) 563.
- [3] H. Nishikawa, S. Umatani, *Mater. Lett.*, **209** (2017) 330.

(共同研究分野：レーザープロセス学分野)

数サイクルレーザーパルスで励起される短距離伝搬型表面プラズモン・ポラリトン による表面ナノ周期構造生成

東京農工大学 大学院工学研究院
宮地 悟代

1. 目的

ナノメートルオーダーの微細加工技術の開発が、次世代の先端科学と持続的な産業界発展のための基盤として注目され、精力的に研究開発が行われている。レーザーによる光プロセスの研究開発は、レーザー光が有する高い指向性と侵襲性、汎用性のため、その要素技術の一候補として活発に行われているが、光の回折限界によって空間分解能は光の波長程度に制限されるのが課題である。

低フルーエンスのフェムト秒 (fs) レーザパルスを固体表面に複数回照射することにより、レーザー光の波長の 1/4~1/10 倍の周期を有する構造体が生成される[1-6]。この周期性は fs パルスにより生成した高密度電子層に励起される表面プラズモン・ポラリトン(SPP)の空間分布に起因することを示してきた[1]。さらに、数サイクルレーザーパルスを用いた場合には 100 fs パルスを用いた場合に比べて 1/5 倍(最小 60 nm)の周期を有する構造を、ダイヤモンド状炭素(DLC)薄膜表面に生成できることを最近示したが、その物理的起源は不明であった[7]。本研究では、その起源を理解するため、加工表面の表面改質量を測定し、高密度電子層の厚みによって変化する周期のモデル計算を行った。その結果、数サイクルレーザーパルスは固体表面に薄い電子層を生成し、そこに励起された短距離伝搬型表面プラズモン・ポラリトン(SR-SPP)がより微細な構造を生成することを示した。

2. 研究方法

アブレーション実験には Ti:sapphire レーザから出力される直線偏光のパルス幅 100 fs のレーザーパルス(800 nm, 10 Hz)と 7 fs のレーザーパルス(680-940 nm, 81 MHz)を用いた。Si 基板表面に成膜した DLC 薄膜にそれぞれのパルスをピークパワー I と掃引速度 v を変化させて集光・照射した。照射後の表面形状を SEM で、結合構造の変化を顕微ラマン分光で観測し、構造体の周期と表面改質量を測定した。

3. 研究結果

図 1 に $I=1 \text{ TW/cm}^2$, $v=1 \text{ }\mu\text{m/s}$ で fs パルスを照射した DLC 表面の SEM 画像とその空間周波数のスペクトルを示す。7 fs パルスでは偏光に垂直な方向に周期 60 nm の構造体が生成された一方、100 fs パルスでは周期 100–200 nm の構造体が生成された。顕微ラマン分光の結果は、100 fs パルス照射後の表面はガラス状炭素 (GC) と同様のスペクトルであった。一方、7 fs パルスでは GC と DLC と中間にあたるようなスペクトルであり、これは表面改質量が少なくなっていることを示している。非線形光吸収を仮定した改質領域分布のモデル計算は、7 fs パルスを用いた場合にはより薄い電子層を形成していることを示した。

図 2 は、電子密度を関数としてプロットした構造体周期 (SPP 波長の 1/2) を示す。光により強励起された GC 内の電子密度は、 $1\text{--}2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であることがこれまでに分かっている[1]。モデル計算の結果は、電子層と DLC 界面に生じる SPP では 150–250 nm の構造が生成される一方、電子層の厚さが 5 nm 程度になると SR-SPP の励起[3]によって 50–100 nm の構造が生成されることを明確に示している。この計算結果は実験結果とよく一致している。

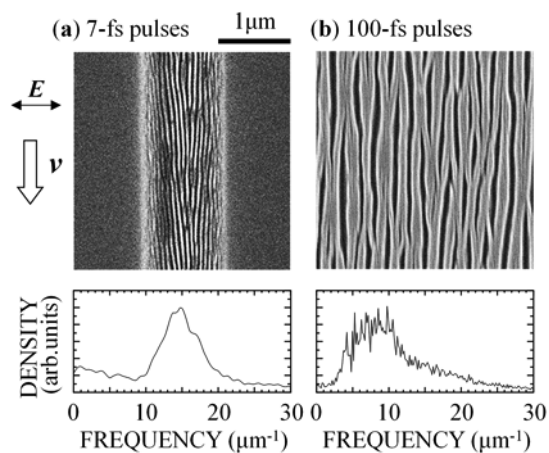


図 1. (a)7 fs パルス、(b)100 fs パルス照射後の DLC 表面の SEM 画像(上)と空間周波数のスペクトル(下)。 E は偏光方向、 v は掃引方向をそれぞれ

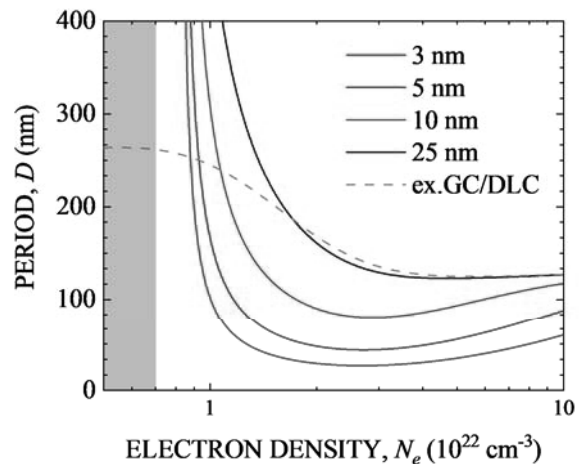


図 2. 電子密度の関数として計算したナノ構造の周期。高密度電子層の厚みを 3, 5, 10, 25 nm (実線) とし、十分厚い電子層 (破線) の場合と比較した。

4. 結論

数サイクルレーザーパルスを用いて DLC 表面に短距離伝搬型プラズモン・ポラリトン(SR-SPP)を励起することにより、100 fs レーザを用いた場合よりも 1/5 倍 (最小 60 nm) の周期を有する構造体を生成できた。顕微ラマン分光の結果と、非線形光吸収を仮定した改質領域分布のモデル計算により、DLC 表面内に数 nm の励起層を形成していた。SR-SPP を仮定した周期のモデル計算は実験結果とよく一致した。以上の結果は、フェムト秒レーザーで誘起される励起層の厚みがナノ周期構造形成の周期を決める重要なパラメータであり、その厚みを数サイクルレーザーパルスにより薄くすることで短距離伝搬型表面プラズモン・ポラリトンを励起し、さらに微細化できることを初めて示すものである。

参考文献

- [1] G. Miyaji and K. Miyazaki, *Opt. Express* **16**, 16265–16271 (2008).
- [2] G. Miyaji, K. Miyazaki, K. Zhang, T. Yoshifuji, and J. Fujita, *Opt. Express* **20**, 14848–14856 (2012).
- [3] K. Miyazaki and G. Miyaji, *J. Appl. Phys.* **114**, 153108/1-6 (2013).
- [4] T. Shinonaga, M. Tsukamoto, and G. Miyaji, *Opt. Express* **22**, 14696-14704 (2014).
- [5] K. Miyazaki and G. Miyaji, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 071103/1-5 (2015).
- [6] G. Miyaji and K. Miyazaki, *Opt. Express* **24**, 4648 (2016).
- [7] S.Nikaido, T.Natori, R.Saito and G.Miyaji, *Nanomaterials* **8**, 531 (2018).
- [8] M.Fukui, V.C.Y.So and R.Normandin, *Phys. Stat. sol.(b)* **91**, K61-K64 (1979).

共同研究分野：レーザープロセス学分野

感染症対策の社会実装を加速するマテリアル関連技術の開発

秋田大学大学院理工学研究科
宮野 泰征

1. 諸言

COVID-19 の世界的流行を契機に、感染症リスク低減に資する技術開発の有用性が意識されるようになった。物体表面に感染源に対する不活化機能を付与する方法も注目されている。

銅は、人体への高い安全性、広範な抗菌スペクトル、感染源に耐性を獲得させにくいなどの優れた機能を有する。米国環境保護庁(EPA)による銅の殺菌性表示認可(2008年)を契機に、公衆衛生のための銅・銅合金の積極利用にむけた政策的な動きも起きたが、変色に伴う審美性喪失、費用対効果などを要因として、とりわけ日本国内では導入には消極的な一面があった。しかし現在その状況に変化の兆しが見られるようになっている。

本研究は、新規の青色半導体レーザーコーティングプロセスにより、様々な部材表面に緻密な銅成膜を施すことで、最小限の銅資源投入により抗菌・ウイルス不活化機能などを社会実装するためのマテリアル関連技術の開発を目指すものである。具体的には、①対変色性に優れる銅系コーティングプロセス用金属粉末の開発、②レーザーコーティング技術の高効率化/高速化、③評価用コーティング材の作製および材料特性評価、④コーティング材の感染対策機能(抗菌/殺菌、ウイルス不活化機能)評価、⑤社会実装の加速を志向した実証試験、⑥抗菌・ウイルス不活化のメカニズムの解明、に関わる研究を骨格とする。

本年度は、コーティング材の感染対策機能評価、社会実装の加速を志向した実証試験、抗菌・ウイルス不活化のメカニズム解明に関わる研究手法を考案するための予備調査を実施した。

2. 研究の核心

銅は優れた衛生機能を有するが、バルク材を想定した場合、汎用の部材(鉄系・アルミ系など)との価格差は大きく、コストの上昇は避けられない。そこで、銅の積層化に優れる青色半導体レーザーを使用したコーティングプロセスを主要製造プロセスと見定め、部材表面へのコーティング層形成による衛生機能の付与を目指して行く。開発研究の力点を、耐変色性、機械的特性などにも配慮した銅系の金属粉末の開発と、コーティングプロセスの効率化、高面積化の2点に置き、現行の青色半導体レーザーコーティングプロセスの進化、評価材の作製を実現する。

無機系抗菌剤の抗菌評価は通常 ISO 22196 に規定されるフィルム密着法で実施されるため、単一感染源を対象とした評価に制約されてしまう。また、大気中で使用される環境部材の使用条件との乖離(水溶液を接触させた状態での試験)などの問題点も指摘されている。本検討においては、公定法による評価に並行して、qPCR や NGS などの遺伝子解析的手法を適用した新規 Assay の構築を模索しながら、開発材の社会実装に資する調査も展開していく。優れた機能を有するコーティング材については、病床等への実装が可能な部材を作製し、実証試験を展開し、抗社会実装の加速に資する知見の集積に努める。金属素材のウイルス不活化機能評価試験は日本国内では設備・研究者の技能的な制約が障壁となりあまり進んでいない現状がある。

金属の抗菌機能は溶出イオンの効果で説明されることが多いが、いまだメカニズムの詳細は解明されていない。材料工学的側面からは、抗菌機能が溶出イオンのみの効果に依存するとすれば、材料の耐久性という観点からは必ずしも好ましいものではない。昨今、銅の **Contact Killing** という学説が注目を集めている。溶出イオン以外の殺菌・抗ウイルスメカニズムを実証すべく、材料物性、組織、表面形態、腐食挙動、電位などの材料学的因子と、感染源の死滅・損傷形態などの精細な TEM 観察を機軸に金属の抗菌/ウイルス不活化メカニズムの学理を追求する。

3. 調査結果および考察

無機系抗菌剤の抗菌評価は通常 ISO 22196 に規定されるフィルム密着法で実施されるが、前述したような懸案事項もいくつか考えられている。今年度の調査においては、微生物腐食の事例解析で適用した qPCR と NGS の結果をもとに新しい Assay の可能性を医療系・生化学系の研究者らと討論を実施した。

Fig. 1¹⁾ は耐食鋼の電位貴化などから微生物腐食のリスクが想定される淡水環境の細菌数を qPCR により遺伝子のコピー数を指標として示した結果である。供試材は実機の構造材料となっている SPCC-SB, SUS304, A1050 であり、抗菌性金属である OFHC を比較材に使用した。各材料の表面積は同じとしているが、本解析では規定量の検体を採取し、付着細菌数を単位面積 (1 cm²) あたりの 16SrRNA 遺伝子として導出した。OFHC においては、細菌数が他の材料よりも少なく、時間経過による減少傾向も確認され、抗菌効果を示唆する結果も示された。細胞中のコピー数は 1~20 程度 (平均約 5) の分布があるため、遺伝子数と細菌数とが一致しないことに注意しなくてはならないが、今回のようにすべての検体を同一環境中のものとした場合、細菌群の個体数の相対量 (多い/少ない) を検証できるものと判断した。

Fig. 2¹⁾ は、NGS (次世代シーケンス) により、Fig. 1 の検体を採取した表面の菌叢構造を網羅的に解析した結果である。SUS 系など環境水と似た菌叢構成をとる材料があるのに対し、OFHC は環境水の菌叢を全く反映しない構成を示した。このことは、環境を構成する多くの細菌が銅表面では活性を保てないという可能性を示唆している。無機系の抗菌剤、特に銅においては、抗菌スペクトルの大きさがその特徴として記述されることが多いが、抗菌スペクトルの実態を示すデータは少ない。NGS による評価を、公衆衛生評価に活用することで、様々な抗菌材料の抗菌スペクトルを明らかにし、社会実装に資する有益なデータを取得できる可能性があると考えた。

上記二つの評価手法は遺伝子解析に類型される手法で、公定法のような培養という手順を踏まないため、培養が困難な細菌 (感染源含む) に対しても評価が可能であるなどの利点もある。また、自動化、コンピュータ処理の適用範囲も広く、実験者の感染リスク、実験時間の節減に優れた手法としてのメリットも期待できると考えられた。

4. まとめ

qPCR, NGS を利用した新しい抗菌 Assay の可能性を確認した。

参考文献

1) 宮野泰征, 若井暁, 宮永一彦, 砂場敏行, 水上裕貴, 江野七海: 日本銅学会 2020 年度全国大会講演概要集

謝辞

調査研究のまとめに際し、ご討論、ご助言を賜りました JAMSTEC 超先鋭研究開発部門 若井暁 博士, 東京工業大学 生命理工学院 宮永一彦 博士, 秋田大学バイオサイエンス教育研究センター 小代田宗一 博士に謝意を表します。

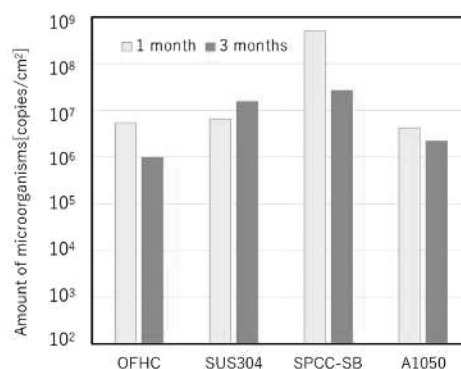


Fig. 1 Amount of microorganisms attached to the sample surface.

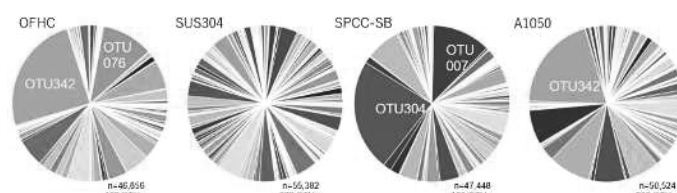


Fig. 4 Crowd structure adhering to the specimen analyzed by NGS.

1.目的

レーザー技術は、遠隔操作機器とのマッチング性、コンパクト性等の優れた特徴を有することから、分析、診断、加工をはじめ様々な技術として利用されている。原子力発電所においても、レーザー技術の特徴を活用し、作業者の被ばくや二次廃棄物の低減、作業効率の向上、汚染拡大防止等の観点から、現場への適用を目指した研究開発が行われている。レーザー技術を原子力発電所の現場に適用する場合、対象物が放射性物質であるため、いずれのレーザー技術においても、レーザー照射を行った際に発生する放射性物質を含有する飛散粒子の把握及びその制御が課題とされている。

本研究では、保守保全技術としてレーザー溶接技術に着目し、レーザー照射により発生する微粒子として溶接品質に影響を与えるスパッタを定量的に評価するための手法の検討と、その制御技術として雰囲気圧力の影響を検討した。

2.研究方法

図1に実験配置を示す。試験体であるステンレス鋼 SUS304 に対しレーザーを上部から照射しビードオンプレート溶接を行い、その様子を高速度カメラにより観察した。通常、対象物にレーザーを照射するとレーザー誘起プラズマが発生し、その発光により微粒子の評価が難しいが、本研究では単位スペクトルあたりの強度が高いレーザー照明を用い、その光軸上に試験体、高速度カメラの順で設置し、高速度カメラの先端

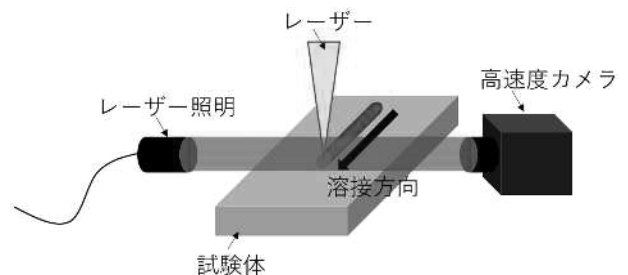


図1 実験配置

にレーザー照明の波長のみを透過させることが可能なバンドパスフィルターを取り付けることで、シャドウグラフ撮影を行い、発生する微粒子の可視化に成功した。溶接に用いたレーザーはディスクレーザーであり、波長は 1030 nm である。レーザー溶接条件は、レーザー出力 6 kW、溶接速度 80 mm/s である。また、高速度カメラの撮影条件は、フレームレートは 5,000 fps、シャッター速度 1/10000 s である。レーザー照明の波長は 976 ± 10 nm であり、高速度カメラの先端に取り付けたバンドパスフィルターの波長は、レーザー照明の波長に合わせて 976 ± 10 nm を選定した。雰囲気としては、圧力を 100000 Pa~10 Pa まで変化させスパッタの発生量を評価した。

3.結果

レーザー照明と高速度カメラを利用したシャドウグラフ撮影により、レーザー溶接中の挙動を撮影することに成功した。図2に高速度カメラでの撮影結果の一例として、雰囲気圧力 100000 Pa でのレーザー溶接中の様子を示す。熔融池から発生するスパッタが撮影できたことから、高速度カメラの画像を解析することで、スパッタの飛散挙動を評価した。画像解析では、溶接中の 500 枚の画像を合成し、その後、二値化処理を行

った。図 3 にその結果を示すが、雰囲気圧力が増加するとスパッタの発生量も増加しており、その多くは溶接部後方に向けて飛散していることが確認できた。白色面積率をスパッタの発生量と仮定して評価したところ、図 4 に示すように雰囲気圧力 10 Pa で白色面積率 2.1 %、雰囲気圧力 100 Pa で白色面積率 8.6 %、雰囲気圧力 1000 Pa で白色面積率 20.2 %、雰囲気圧力 10000 Pa で白色面積率 7.9 %、雰囲気圧力 100000 Pa で白色面積率 37.8 %となった。雰囲気圧力 10000 Pa で白色面積率が低い値を示すが、傾向としては雰囲気圧力の増加により白色面積率も増加することが確認できた。以上から、雰囲気圧力を変化させることで、スパッタの発生量を制御できる可能性が示唆された。

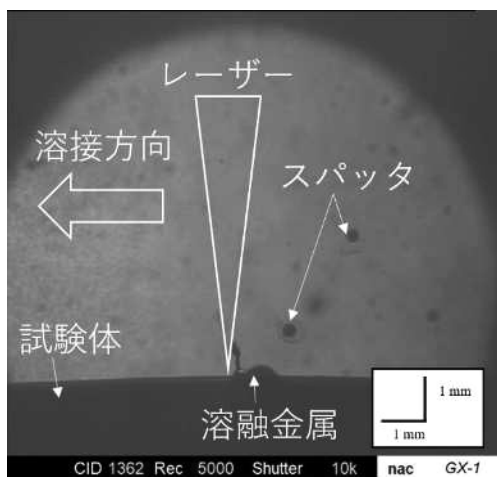


図 2 レーザー溶接中の様子 (100000 Pa)

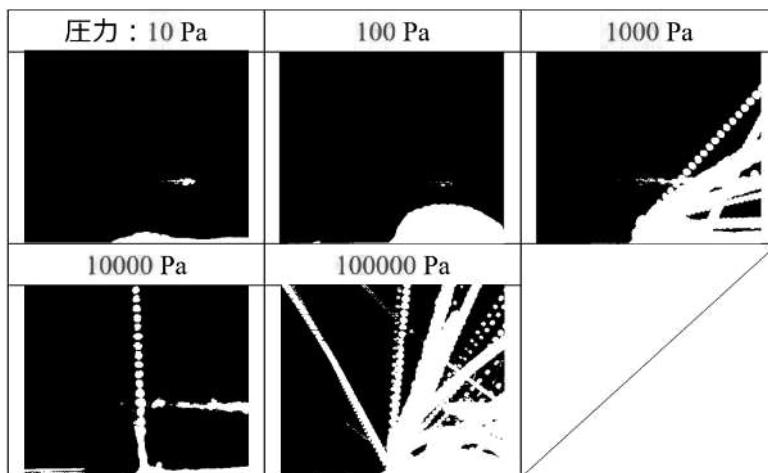


図 3 全フレーム合成及び二値化処理結果

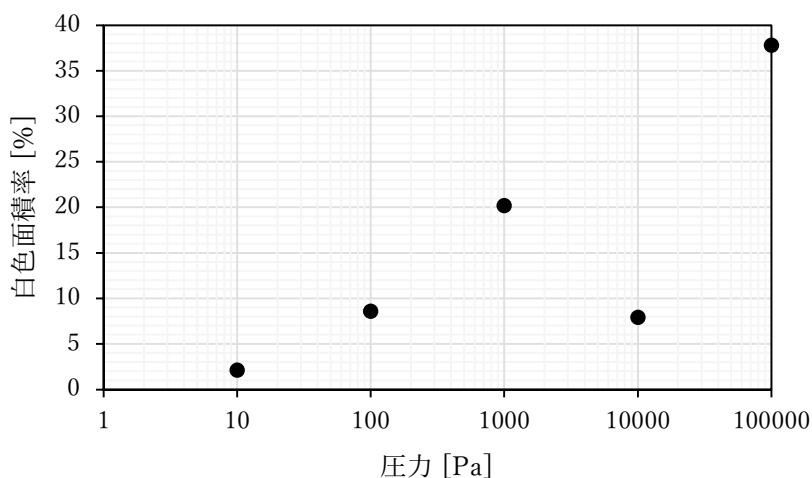


図 4 雰囲気圧力と白色面積率から求めたスパッタの発生量の関係

4.結論

レーザー溶接中の様子をレーザー照明及び高速度カメラを用いることでシャドウグラフ撮影し、溶融池から飛散するスパッタの可視化に成功した。スパッタの多くは溶接部後方に向けて飛散しており、スパッタの発生量は雰囲気中圧力を変化させることで制御できる可能性が示唆された。

(共同研究分野：レーザープロセス学分野)

高品質な純銅溶接を実現する青色半導体レーザー援用 ハイブリッドレーザーシステムの開発に関する研究

近畿大学 理工学部電気電子工学科

吉田 実

(共同研究員補助 黒田 裕志)

1. 目的

純銅は、高い熱伝導率および電気伝導率を有しており、自動車部品や IC 部品やモーター、コイル、リチウムイオン電池の電極、ヒートシンクのフィンなどに広く使用されている。中でもリチウムイオン電池では、電極に用いられている純銅フィルムを重ね溶接する必要があり、溶接欠陥は、電気伝導性が損なわれてしまうため、溶接品質が直接リチウムイオン電池の性能に直結する重要な役割を果たしている。そこで、本研究では、溶接欠陥が少ない高品質な溶接を実現する手法として、純銅のレーザー溶接に着目した。一般にレーザー溶接用の光源には、Yb ドープファイバーレーザーや半導体レーザーなどの高出力レーザーが用いられている。しかし、純銅は、近赤外線領域に高い反射率を有するため、波長が $1\mu\text{m}$ 帯のレーザーでは高品質で安定した溶接が難しい。そこで青色半導体レーザー (Blue レーザー) に着目した。Blue レーザーは純銅の光吸収率が高く、即座に温度が上昇し、近赤外領域の光吸収率を上昇させることができる。そこに近赤外線レーザー (IR レーザー) を照射できれば、純銅の高品質なレーザー溶接が実現できると考えた。本研究では、Blue レーザーと IR レーザーを同軸に重畳したハイブリッドレーザーシステムを設計、構築を行い、本システムを用いて純銅の溶接試験を試みた。

2. ハイブリッドレーザーシステムの光学設計

Fig. 1 に構築したハイブリッドレーザーシステムの光学系の構成を示す。レーザーは、波長 1070 nm の IR ファイバーレーザーと波長 450 nm の Blue レーザーを用いた。IR レーザーは開口数 (NA) 0.047 で $f50\text{ mm}$ のコリメートレンズで平行光にし、ダイクロイックミラーで反射させ、 $f150\text{ mm}$ のレンズで集光を行い、光学倍率 3 倍になるように設計した。Blue レーザーは NA 0.2 で $f75\text{ mm}$ のコリメートレンズで平行光にし、ダイクロイックミラーを透過させ、 $f150\text{ mm}$ の集光レンズを用いて、集光することで、光学倍率 2 倍になるように設計し、2 つのレーザーを同軸上に重畳した。

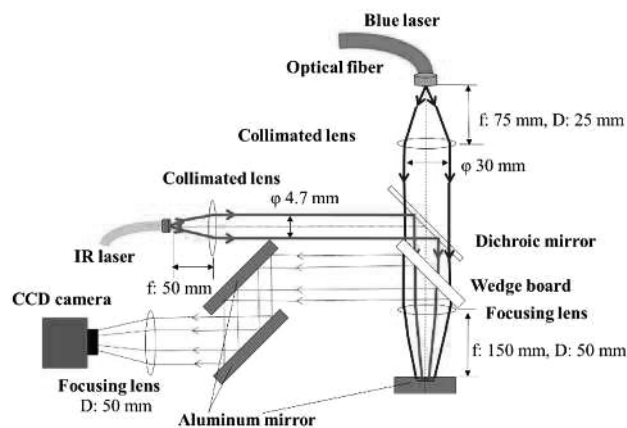


Fig1. Optical design combined with blue laser and IR laser

3. 実験方法

3-1 ビームプロファイル

加工点でのビームプロファイルを測定するために、光学設計で設計、構築した光学系にビームプロファイル測定用の光学系を付与した。加工点の像をウェッジ板で反射させ、アルミニウムミラー2枚を介し、ND フィルターと集光レンズを用いて、光学倍率 2.7 倍に結像し、加工点の像を CCD カメラでビームプロファイルを測定した。

3-2 純銅のビードオンプレート試験

Blue レーザー援用が溶接の溶け込み深さに与える影響について明らかにするために電動 X ステージ上に固定した 1 mm 厚の純銅基板にハイブリッドレーザーを照射して、ビードオンプレート試験を行った。試験条件は掃引速度 20 mm/s と一定とし、IR レーザー単体照射と、ハイブリッドレーザー照射の比較試験を行った。レーザー照射後の試料の断面観察を行い、ビードの溶け込み深さを評価した。

4. 実験結果

Fig. 2 の(a)に IR レーザーの、(b)は Blue レーザーのビームプロファイルを示す。IR レーザーおよび Blue レーザーのビームプロファイルを測定したところ、IR レーザースポット径は $1/e^2$ で $\phi 61.2 \mu\text{m}$ 、Blue レーザーのスポット径は半値全幅で $\phi 205.3 \mu\text{m}$ であった。また、(c)のような IR レーザーおよび Blue レーザーが同軸上に重畳された階段状のビームプロファイルが確認された。Fig. 3 に IR レーザー単体照射とハイブリッドレーザーを照射した時の 1mm 厚の純銅板の断面図を示す。IR レーザー照射では $35 \mu\text{m}$ の溶け込み深さであったが、ハイブリッドレーザーでは溶け込み深さは、 $1000 \mu\text{m}$ となり、約 30 倍の効果を得た。

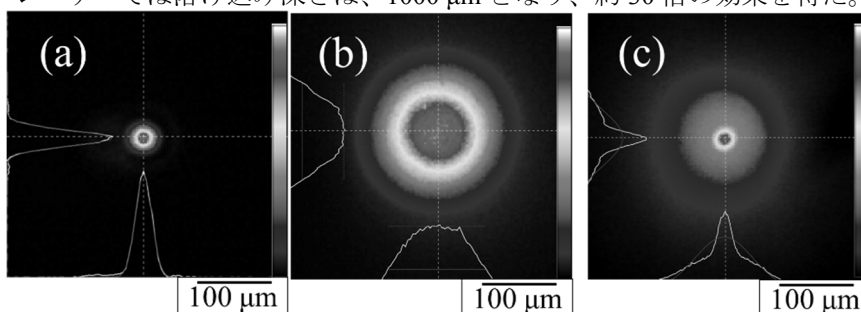


Fig. 2 Laser beam profile at the processing point of
(a) IR laser, (b) blue laser (c) hybrid laser system with IR laser and blue laser

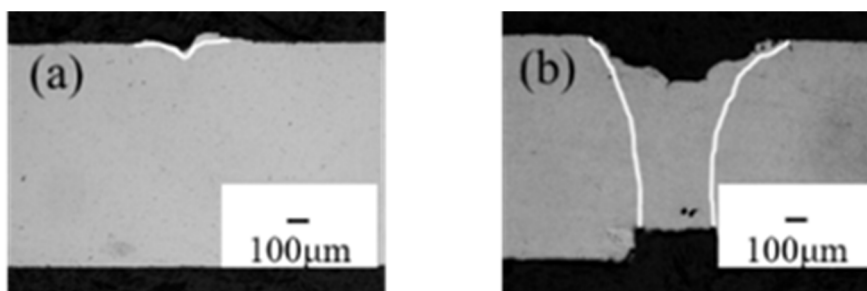


Fig. 3 Optical images of cross-sectional observation area with (a) IR laser, (b) hybrid laser

5. 結論

本研究では、IR レーザーと Blue レーザーを同軸上に重畳したハイブリッドレーザーシステムを設計、開発を行った。本システムを用いて純銅の溶接試験を行った結果、Blue レーザーを同時に照射すると IR レーザー単体照射に比べておよそ 30 倍の効果があり、貫通が確認された。このことから、Blue レーザーと IR レーザーを重畳させることで、銅の光吸収率を増加させ、深溶け込みが得られることが示唆された。

(共同研究分野：レーザープロセス学分野)

限界 CTOD の確率分布を考慮した有意差検証

海上技術安全研究所 小沢 匠

1. 概要

脆性破壊や延性破壊といった不安定破壊は限界CTOD（Crack Tip Opening Displacement）等の破壊靱性値を材料強度の代表値としている。一方、不安定破壊は結晶構造など、材料の微小構造を起点として発生するため、同じ材料・条件で試験を行ったとしても評価される限界CTODは試験によって大きくばらつく。このばらつきは一般的にレイリー分布と呼ばれる確率分布に従うとされており、不安定破壊の性質上、避けては通れない一方、限界CTODの有意差検証を困難にする。例えば残留応力緩和処理の異なる2種類の標本があったとして、その限界CTODの平均値が異なっている、それがばらつきの範囲内なのか、あるいは処理方法の違いによって有意な差が生まれているのか慎重な評価を要する。本研究ではこれらの評価手法を確立し、有意差を出すために必要な試験本数などを明らかにすることを目的とする。

2. 有意差検証

モンテカルロ法を用い、各標本数におけるt検定を用いた有意差検証にてp値が0.05以下となる確率、すなわち有意差があると評価される確率を調査した。標本はAグループ及びBグループの2種類であり、Aグループは限界CTODの期待値が0.1mm、Bグループは限界CTODの期待値が0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15及び0.2mmとなるレイリー分布に従うものとした。各グループの標本数は2~5で検討し、両グループの標本数は同じとした。モンテカルロ法のサンプリング回数は10,000回とした。得られた確率を図1に示す。各グループの標本数が増え、Bグループの限界CTODの期待値がAグループのものから外れるほど確率は高くなった。Bグループの限界CTODの期待値が0.1mm、すなわちAグループとBグループが全く同じ確率分布に従う場合でも、約10%のサンプルにて有意差ありと評価された。これはp値の閾値を0.05としており、5%（大小両側で10%）で誤った評価を与えるためである。標本数が2の場合、Bグループの限界CTODの期待値がAグループのものの半分、あるいは倍の場合、約20%のサンプルで有意差ありと評価されているが、上記を踏まえると、有意差ありと評価されてもその信頼性が低く、標本数2は一般的に不適切であるといえる。

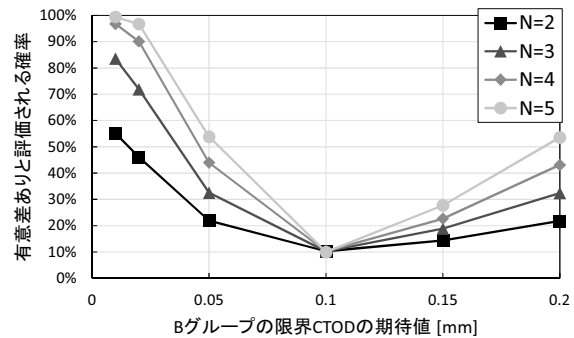


図1 有意差ありと評価される確率

3. 限界CTOD代表値の推定手法

3.1 解析的検討

CTOD試験は試験結果のバラツキを考慮するため、一般的に同条件で複数本の試験を行う。WES2805やBS7910では試験結果の代表値として、試験本数3本の最低値と確率論的に等価な統計量(MOTE: Minimum of three equivalent)を用いており、試験本数が3~5本では試験結果の最低値、6~10本では2番目に小さい値を参照する。この手法は明快ではあるものの、代表値が参照する1本の結果に強く依存するためバラツキが大きくなることや、参照が離散的であり、例えば試験本数が3本と5本の場合、例え同じ材料だとしても共に最小値を参照するため、試験本数が5本の代表値が一般に低くなるといった欠点がある。そこで、本研究にて上記の欠点を補いつつ、確率論的にMOTEと等価な値を算出する方法を新たに検討した。

N 本の試験を行い、その結果を X_1, X_2, \dots, X_N とする。レイリー分布の最尤推定量は式(1)のとおりである。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i X_i^2}{2N}} = \frac{1}{\sqrt{2}} RMS[X] \quad (1)$$

レイリー分布のMOTEの期待値は式(2)である。

$$E[X_{@MOTE}] = \sigma \sqrt{\frac{\pi}{6}} \quad (2)$$

式(2)及び(3)よりMOTEを式(3)より推定する。

$$E[X_{@MOTE}] = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{3}} RMS[X] \quad (3)$$

前章のグループAの集団を用い、モンテカルロ法によりWES1108やBS7910等の従来手法より推定したMOTE、及び式(4)を用いた提案手法より推定したMOTEを図2に示す。図2の縦線は標準偏差である。提案手法の標準偏差は従来手法と比較して小さく、試験結果によるバラツキが抑えられ、極端に高い値や低い値の評価を与える可能性が低くなっている。加えて、従来手法では試験本数による評価結果のバラツキが大きい。提案手法では試験本数によらず理論値に近い値を常に与えている。

3.2 実試験への適用

条件の異なる3種類の試験片（条件I, II, III）に対してCTOD試験を5本ずつ行い、従来手法と提案手法の評価結果の差を比較する。試験結果を図3に示す。条件Iはバラツキが小さく低めの限界値を与えていた。一方、条件IIやIIIは、1本は低い結果となっていたものの、他の4本は条件Iの最大値付近かそれより高い結果であった。これを踏まえると条件IIやIIIは条件Iより高い限界CTODを与えやすいと思われる。しかし、従来手法の評価に則った場合、最低値を代表値として見なすため、条件IIやIIIが全般的に高い結果であるにもかかわらず、突出して低い結果となった1本の結果が代表値となり、条件IIが条件Iとほぼ変わらない評価値であるだけでなく、条件IIIに至っては条件Iよりも低い評価を与えている。一方、提案手法で比較すると、条件IIやIIIが条件Iと比較して高めの評価を与えており、直感の評価と一致している。

4. 結言

モンテカルロ法を用い、限界値の異なる2標本にて有意差ありと評価されるための限界値の差と試験本数の関係を明らかにした。また、限界CTODの代表値を定めるMOTEの計算方法を新たに提案し、従来手法と比較して有用な可能性があることを解析的及び実験的に明らかにした。

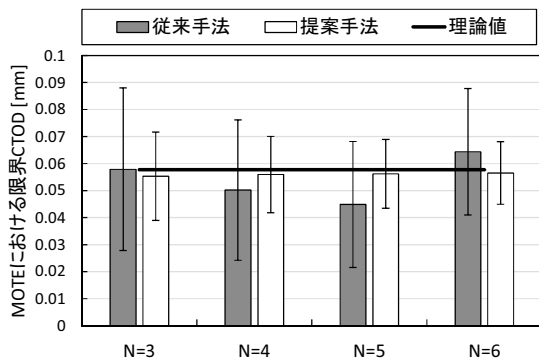


図2 MOTEにおける限界CTOD

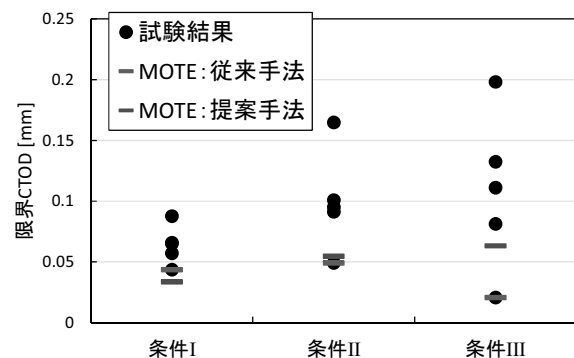


図3 手法ごとの試験の評価結果の差

(共同研究分野：溶接機構学分野)

複雑な塑性ひずみ履歴を経た鋼材の耐脆性破壊特性高精度予測のための研究

東京大学大学院 工学系研究科 小菅 寛輝, 川畑友弥

I. 研究背景・目的

近年、液化天然ガス(LNG)の需要拡大に伴い LNG タンク等の地上構造物の数が増加している。これらの構造物は地震等の自然災害が発生した際に脆性破壊する危険性が非常に高く、正確な安全性評価が求められる。自然災害下における高精度な安全性評価を行うためには、鉄鋼材料における脆性破壊の発生メカニズムおよび負荷履歴の及ぼす影響を正確に把握する必要がある。

脆性破壊は、塑性変形が付与されることで結晶粒界における脆化相にパイルアップされた転位を駆動力として発生すると考えられている[1]。すなわち地震等によって塑性変形が付与されることは脆性破壊の発生リスクを増大させることを意味している。一方、複雑な負荷履歴が付与された材料における靱性劣化挙動を定量的に推定する技術は乏しく、そのメカニズムは十分に解明されていない。従来の材料損傷則としては、負荷履歴における相当塑性ひずみを損傷量として考える Coffin-Manson の式[2][3]等が用いられている。しかし Coffin-Manson の式では予ひずみの方向や順番といった影響については無視されており過度に安全側の評価を行ってしまうという問題がある。高精度な安全性評価を行うためには、複雑な負荷履歴に対応できるような新しい材料損傷則の開発が望まれる。更に、材料が破壊するタイミングを規定する限界破壊条件の 1 つである限界応力に対して、予ひずみがおよぼす影響に関する研究は過去にも行われているが、限界応力が上昇する[4]、一定である[5]、減少する[6]といったように相反する様々な知見が報告されており、統一的な整理が行われていない。

以上のような背景から、本研究では複雑な負荷履歴を受けた材料における材料損傷量の定量的評価並びに限界破壊条件を予測するモデルの構築を目的として調査を行う。まずは、脆性破壊のマクロメカニズムに立脚して材料損傷量を推定することが出来る簡易結晶塑性モデルの構築を行う(II)。次に、多軸度を有する繰返し予ひずみや異方向予ひずみといった予ひずみ条件が変化した際の靱性劣化挙動に関する調査を行い(III, IV)、ミクロ組織が予ひずみ脆化に及ぼす影響の調査を行う(V, VI)。最後に得られた様々な知見について統一的な整理を行いエンジニアリング分野への活用を行う(VII, VIII)。

II. 簡易結晶塑性モデルによる材料損傷量予測モデルの開発

一般に、鉄鋼材料は多結晶体であり、結晶ごとに応力やひずみの分布が存在している。先述した通り脆性破壊は結晶粒界における脆化相を起点として発生することから、塑性変形が付与された際の多結晶体の挙動を正確に把握することが求められる。そこで本研究では結晶塑性理論に基づくモデルの 1 つである、Strain Gradient Plasticity (SGP)理論を有限要素法に実装することで多結晶体をモデル化し、予ひずみによる材料損傷量や限界破壊条件の変化に対してマクロメカニズムに立脚した調査を行った。

SGP は 1970 年に確立された理論であり[7]、式(1)に示すような仮想仕事の原理に従い、式(2)のようにひずみ勾配や相当塑性歪をそのまま転位量と解釈することができる[8][9]。

$$\int_{\Omega} [\sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} + q_{ij} \delta \varepsilon_{ij}^p + m_{ijk} \delta \varepsilon_{ij,k}^p] dV + \int_{S^{\Gamma}} [\tilde{M}_{ij} \delta \hat{\varepsilon}_{ij} + \hat{M}_{ij} \delta \check{\varepsilon}_{ij}] dS = \int_{S^{\text{ext}}} [\sigma_{ij} n_j \delta u_i + m_{ijk} n_k \delta \varepsilon_{ij}^p] dS \quad (1)$$

$$\rho_{\text{TD}} = \bar{r} \frac{\eta^p}{b} + [\sigma_{\text{ref}} f(\varepsilon^p) / (M \alpha \mu b)]^2 \quad (2)$$

粒内要素および粒界要素を Abaqus のユーザーサブルーチンにて定義し SGP を実装することで、実験に供した多結晶体を定義することに成功した。後に述べる各種実験に関する再現解析を行い、転位の増減に特に注目しながら脆性破壊発生マクロメカニズムに立脚した考察を行った。

III. 高応力多軸度場での予ひずみ履歴が脆化に及ぼす影響

先述した通り、単調な予ひずみが付与された際に靱性が劣化することは経験的に理解されているが、地震が発生したときに加わるような多軸的な繰返し予ひずみが負荷された際の靱性劣化挙動は過去に研究事例が少なくメカニズムが十分に解明されていない。単軸状態における繰返し予ひずみが負荷された際の靱性劣化挙動は SGP を用いて計算される転位密度を用いて定量的に記述することができる可能性が示唆されているが[10]、実際の構造物は常に多軸状態で負荷を受けていることから多軸状態で

の靱性劣化挙動を調査することが望まれる。

Fig.1(a)に示すような両側切欠き試験片に対して繰返し予ひずみ付与を行うことで多軸状態を形成した。予ひずみは全部で6種類付与されており、いずれも地震等で負荷されるような繰返し塑性変形を再現したものである。予ひずみ試験片から Fig.1(b)に示すような破壊試験片を切り出すことで Quasi-CTOD 試験を行い延性・脆性遷移温度(DBTT)による比較を行った。その結果、予ひずみを付与した試験片では遷移温度が上昇し、靱性が劣化することがわかった。また、SGP を用いて予ひずみ試験の再現解析を行い、Fig.2 に示すように遷移温度が式(2)で計算される ρ_{TD} を用いて記述することができることを示した。上記の結果から、多軸状態においても単軸状態と同様に SGP を用いて材料損傷量を推定することができることがわかった。更に、単軸状態と多軸状態で転位分布を比較することで同一塑性ひずみレベルにおいては多軸状態の方が損傷を受けやすいことを示した。

IV. 異方向予ひずみが脆化に及ぼす影響

ひずみは成分を持つテンソル量であることから、予ひずみ方向は靱性劣化に対して大きな影響を持つと考えられる。本研究では、予ひずみ方向とき裂開口方向を変化させることで予ひずみ方向が靱性劣化挙動および限界応力変化に及ぼす影響について調査を行った。

Fig.3(a)に示すように、予ひずみ方向とき裂開口方向のなす角を θ とし、 θ を 0° 、 45° 、 60° 、 90° と変化させた。予ひずみは全て単調引張予ひずみとし、1%、3%、7%と変化させた。予ひずみによる加工硬化の影響を調査するために各 θ 、各予ひずみ条件において丸棒引張試験(Fig.3(b))を行い、予ひずみを付与していないものと比較することで引張特性の変化を観察した。Fig.3(c)に示すような試験片を用いて三点曲げ試験による破壊試験を行った。試験は各 θ において全て同一温度で行っており、限界 CTOD による比較を行った。いずれの条件においても限界 CTOD が減少しており、予ひずみによる靱性劣化が生じていた。また、FEM 解析を行うことで限界応力を取得し、条件ごとの比較を行った Fig.4 より、限界応力はいずれの条件においても予ひずみ量に対して上昇したが、 θ によってその上昇度合いは大きく異なることがわかる。

限界応力を弾性成分と塑性成分に分解することで限界応力変化メカニズムの考察を行った。その結果、弾性成分の変化は加工硬化による降伏応力上昇並びにバウシニング効果によって説明できることを示した。塑性成分の変化は、転位のパイラップ機構が大きく関与しており、SGP を用いて再現解析を行うことで、 ρ_{TD} の履歴から説明することができることを示した。上記のメカニズムに基づき、式(3)-(7)で示されるように限界応力変化の定式化を行った。

$$\sigma_{cr,est} = \sigma_{crAs} + \Delta\sigma_{el} + \Delta\sigma_{cut-off} \quad (3)$$

$$\Delta\sigma_{el} = \varphi(\eta) \left[Q_\infty (1 - e^{-\beta \varepsilon_{pre}^{pl}}) + \omega(\theta) \bar{\alpha} \right] \quad (4)$$

$$\Delta\sigma_{cut-off} = -\sigma_{cut-off,As} \left(f(\varepsilon_{pre}^{pl}, \theta) + g(\varepsilon_{pre}^{pl}) \right) \quad (5)$$

$$f(\varepsilon_{pre}^{pl}, \theta) = \lambda \omega(\theta) \{ 1 - \exp(-\zeta \varepsilon_{pre}^{pl}) \} \quad (6)$$

$$g(\varepsilon_{pre}^{pl}) = \kappa \{ 1 - \exp(-\xi \varepsilon_{pre}^{pl}) \} \quad (7)$$

Fig.5 に、限界応力の実測値と、式(3)-(7)から得られた推定値の比較を示す。限界応力が精度よく推定できていることがわかる。これにより、単調予ひずみの場合であれば、予ひずみを付与していない材料の限界応力、予ひずみ量、予ひずみ方向がわかれば限界応力変化を予測することができることを示した。限界応力に対する過去の知見[4][5][6]に対して一定の説明ができるようなモデルを構築することに成功した[11]。

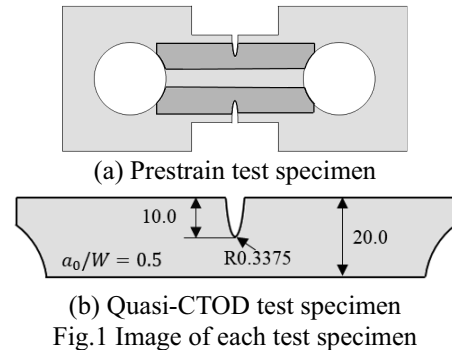


Fig.1 Image of each test specimen

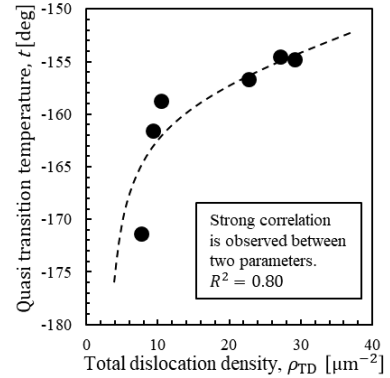


Fig.2 Correlation of ρ_{TD} and DBTT

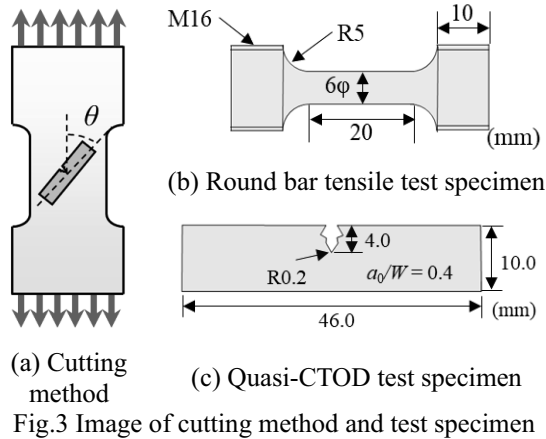


Fig.3 Image of cutting method and test specimen

V. 軟相硬相比率が脆化に及ぼす影響

化学組成によって大きく変化し、その機械的特性はマイクロ組織によって様々である。本研究では、フェライト・パーライト比率が異なる材料について地震を模擬した繰り返し予ひずみを付与することで、軟相硬相比率が予ひずみ脆化に及ぼす影響の調査を行った。3種類の異なるマイクロ組織を持つ鋼材を用意し、それぞれに繰り返し予ひずみを付与、その後シャルピー衝撃試験を実施した。結果として、予ひずみ脆化量はマイクロ組織によって大きく変化することがわかった。これは、相当塑性ひずみによって材料損傷量が決定されることとした、Coffin-Mansonの式[4][5]とは大きく異なる結果であり、非常に興味深い新しい知見である。更に、SGPを用いて様々なマイクロ組織を再現するパラメトリック解析を行うことで、損傷を受けにくい材料についての提案を行うことに成功した。Fig.6に示すように、硬相が連結した材料は、十分な強度を持ち、更に損傷を受けにくい特徴があることを示した[12]。

VI. 析出物が予ひずみ脆化に及ぼす影響

先述した軟相硬相比率の影響に加え、析出物が予ひずみ脆化に及ぼす影響の調査を行った。Martensite-Austenite constituent (MA)が存在する材料では、MAが脆性破壊の起点になりやすく、予ひずみ脆化に対して大きな影響を及ぼすことが予想される。MAの有無による変化を比較するために、MAがほとんど存在しないTMCP材および2相域熱処理を行い、多数のMAを析出させた材料(以下MA材)について引張予ひずみを付与し破壊靱性試験を行った。その結果、通常のTMCP材とMA材の間で、靱性劣化挙動には大きな変化が生じないことがわかった。また、限界応力についての計算を行うことで、TMCP材とMA材において、ともに予ひずみによって限界応力が上昇することを示した。

更に先述したように、限界応力を弾性成分と塑性成分に分解することで、Fig.7に示すように、TMCP材とMA材との間で限界応力変化メカニズムにおいても差が存在しないことを示した。このことは、特に溶接熱影響部靱性の観点で問題視されることの多いMAを多く含む組織であっても、予ひずみ付与時の脆化幅については、MAフリー材と同様であることを示唆しており工業的に重要である。

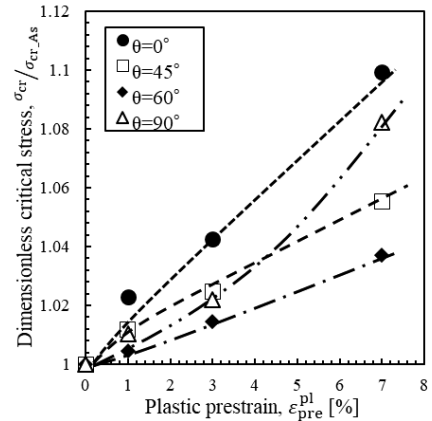


Fig.4 Comparison among prestrain conditions

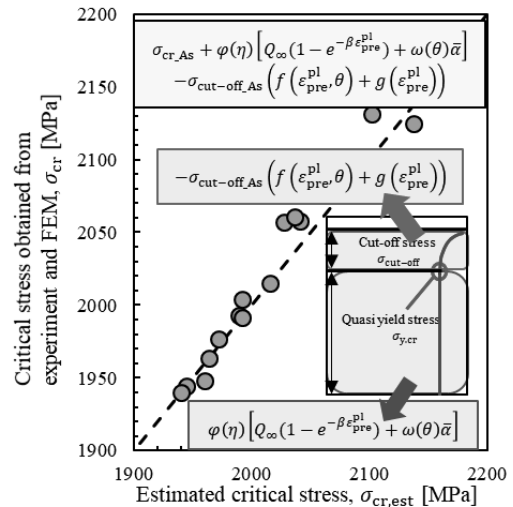


Fig.5 Accuracy of the proposed formula established to estimate critical stress

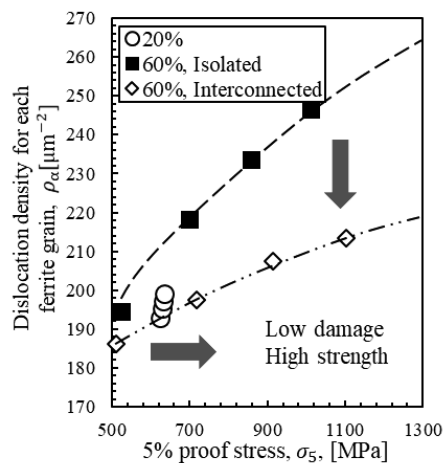


Fig.6 Material damage evolution for various microstructure

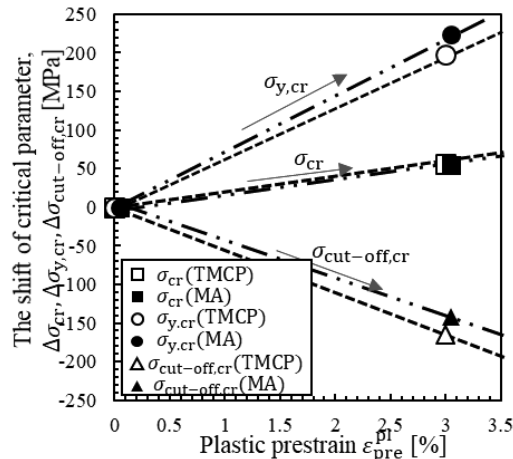


Fig.7 Change of essential critical parameters after prestrain

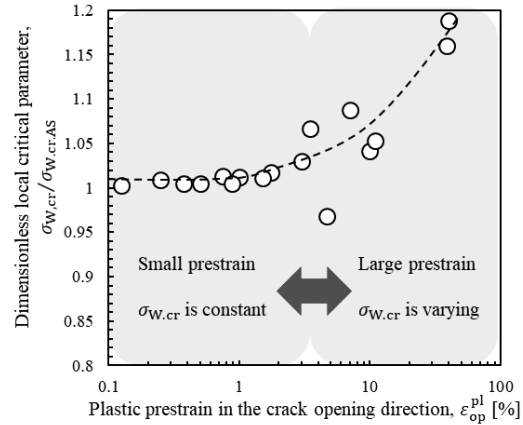


Fig.8 Change in critical Weibull stress after various prestrain

VII. 様々な負荷履歴が限界破壊条件に及ぼす影響

これまでに得られた結果の整理を行い、様々な負荷履歴が限界応力に及ぼす影響についての考察を行った。予ひずみについては、限界応力を弾性成分と塑性成分に分解することで統一的に説明できることを示した。また、応力多軸度が異なる試験片について検討を行い、応力多軸度が上昇することで限界応力が上昇することを示した。更に、Fig.8に示すように、ワイブル応力を用いることで、予ひずみ量がある程度小さければ限界応力を一定の値で整理できることを示した。更に、応力多軸度についても、ワイブル応力を用いることで一定の値で整理を行うことが出来ることを示した。これまでに統一的に整理されてこなかった負荷履歴が限界応力に及ぼす影響について、メカニズムの解明を行い、一定の整理を行うことに成功した。

VIII. ワイブル応力クライテリオンへのエンジニアリングへの活用

これまでに得られた知見のエンジニアリングへの活用を行った。ある程度の予ひずみ量であればワイブル応力を用いることで一定の値に整理できることを利用し、溶接残留応力を緩和させるLC処理についての最適化を行った。溶接継手は圧縮残留応力の存在から、CTOD試験に必要な疲労き裂が直進しないという問題があり、LC処理はその問題の解決手法の一つである。

従来のLC処理では、LC処理を行うことで靱性が劣化してしまうことから、過度に安全側の評価を行ってしまっていたが、ワイブル応力クライテリオンに基づく最適化を行うことで、靱性が劣化しないLC処理条件の提案に成功した。このように、本研究で得られた知見をエンジニアリング分野へ活用することが出来る一例を示した。

IX. まとめ

本研究では、SGPを活用することで、より高精度な材料損傷則の構築に成功し、更に様々な予ひずみ条件が脆化に及ぼす影響について統一的な整理を行うことに成功した。更に、予ひずみが付与された際の限界応力変化の定式化に成功し、またマイクロ組織が予ひずみ脆化に及ぼす影響についても数多くの新たな知見を得ることが出来た。これらの知見は、地震波浪などを多く経験する社会インフラ構造物の損傷診断に大いに進歩をもたらしたと考えられる。

参考文献

- [1] E. Smith, Physical basis of yield and fracture conference proceeding, 36-46 (1966)
- [2] L. F. Coffin et al, Transaction of the ASME, 76, 931-950 (1954)
- [3] SS. Manson et al, Experience Mechanics, 7,193-225 (1965)
- [4] H. Yoshinari et al, Journal of the Japan Society of Naval Architects and Ocean Engineers, 190, 559-567 (2001)
- [5] T. Tagawa et al, Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 2, 429-434 (1996)
- [6] S. R. Bordet et al, Fracture of nano and engineering materials and structures, ECF 16, 853-836 (2006)
- [7] M. F. Ashby, Philosophical Magazine, 399-424 (1970)
- [8] P. Gudmundson, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 52, 6, 1379-1406 (2004)
- [9] E. Martínez-Pañeda et al, International journal of Solids and Structures, 509, 208-215 (2015)
- [10] H. Kosuge et al, Materials and Design, 185, 108222-108231 (2020)
- [11] H. Kosuge et al, Crystal, 10, 867 (2020)
- [12] H. Kosuge et al, Materials & Design (Under Review)

(共同研究分野：溶接機構学分野)

1. 背景および目的

熱伝導有限要素解析は、溶接時の温度履歴予測のために、広く利用されている。一般に解析では、まず、予測対象となる溶接部近傍の温度履歴実測値等を参考にして、入熱領域形状や入熱量を、解析者の経験に応じて推測して解析を行う。その後、温度履歴実測値との対応を確認して、入熱領域形状と入熱量を調整し、もっとも良く実測値に対応するものを探索する。このような手順で、入熱領域形状と入熱量を決定するためには、複数回の熱伝導解析が必要であり、多大な計算時間を要するという課題がある。

本研究では、機械学習技術を活用して、溶接熱伝導解析における入熱領域形状や入熱量を温度履歴実測値から調整無しに推定する手法の確立を目指している。この手法が確立すれば、解析者の経験によらず、さらに複数回の計算を必要としない溶接熱伝導解析が可能となる。2020年度は、解析で得られる温度履歴データから、入熱領域形状と入熱量を逆推定する手法に関して基礎検討を行った。具体的には、入熱領域形状は、断面形状一定で入熱領域の長手方向長さのみを変更し、入熱量は溶接条件(溶接電流、溶接電圧、溶接速度)一定で熱効率 η のみを変更した解析を行い、得られる温度履歴データから、熱源長手方向長さおよび熱効率を逆推定する手法を検討した。ここで熱源は移動熱源として、入熱分布は断面内は一様分布、溶接線方向にガウス分布(半径: r_G)を持つものとした。ここで検討した手法を、入熱断面形状と溶接条件が既知の実溶接部の温度履歴データ実測値に対して適用すれば、実溶接部の温度履歴を再現するための入熱領域形状と入熱量を推定することが可能である。

2. 研究方法

2.1 熱源長手方向長さおよび熱効率を逆推定するネットワーク構成

本研究では、図1に示すネットワーク構成により、以下の手順で有限要素解析から得られる温度履歴データから、それを再現するための溶接線方向の入熱に関するガウス分布半径 r_G および熱効率 η を予測する。

まず、解析から得られる温度履歴データ、温度取得位置座標を原点とした相対熱源位置情報、温度取得位置座標を原点とした相対母材形状情報をそれぞれ、 224×224 pixels

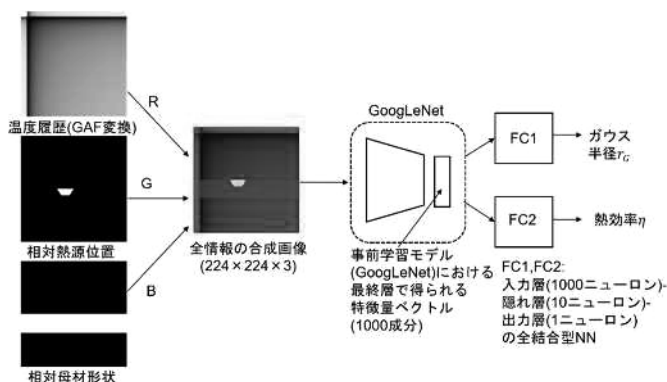


図1 熱源長手方向長さおよび熱効率を逆推定するネットワークの構成

のグレースケール画像に変換する(図1最左段の3画像)。その後、各画像をRGB画像のR成分、G成分、B成分と見なして一つの画像を作成し、それをクラス分類用の事前学習済みモデル(GoogLeNet)の入力とし、そこから1000成分の特徴量ベクトルを取得する。その後、その特徴量ベクトルを入力とした全結合型ニューラルネットワークにより、 r_G および η を推定する。ネットワークの学習は図1におけるFC1およびFC2の重みとバイアスのみを適正化することとし、その適正化は2.2節で構築する学習データを参照して行った。本研究で構築されるネットワークを用いることで、図2の最左段に示す3つのグレースケール画像を入力すれば、それに応じた r_G および η が出力される。

温度履歴データはGramian Angular Field (GAF)変換により画像に変換した。相対熱源位置情報は、温度取得位置座標を原点とした溶接線垂直断面内におけるx-y座標系において、熱源範囲に含まれる部分を1として、それ以外の部分を0とした画像を作成した。相対母材形状情報は、相対熱源位置情報と同様の座標系において、母材に含まれる部分を1として、それ以外の部分を0とした画像を作成した。

2.2 学習データおよび妥当性確認データ作成方法

学習データと妥当性確認データは、図 2 の断面を持つ溶接線中央基準の対称性を考慮した 3 次元 1/2 モデル(溶接線長手方向長さ 200 mm、左端が対称面)とした。学習データはガウス分布半径 r_G を 2.5, 4.5, 6.5, 8.5 mm と変更し、各ガウス分布半径において単位時間当たりの入熱量 $Q(= \eta Q_A)(J/mm)$ を定義する熱効率 η を 0.65, 0.75, 0.85

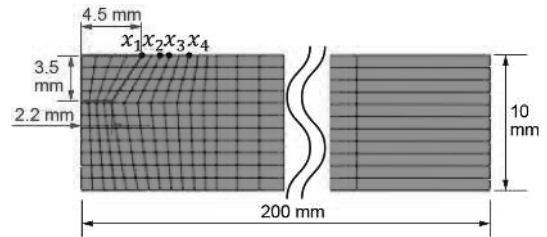


図 2 使用した FEM モデル

と変更した解析結果から得られる、図 2 に示す $x_1 \sim x_4$ (モデル左端からの距離、4.5, 5.875, 6.5625, 7.9375 mm)での温度履歴、相対熱源位置情報、相対母材形状情報と r_G および η との関係として作成した。 Q_A は溶接プロセスで発生する全熱エネルギーを想定したパラメータであり本研究では 800 J/mm で一定とした。妥当性確認データは $r_G = 4.8$ mm、 $\eta = 0.8$ として得られる解析結果から作成した。

3. 結果

作成した学習データで学習を行った図 1 のネットワークの学習状況評価として、学習データを用いた r_G 、 η を予測した結果例を図 3、4 に示す。この図より、真値(熱伝導有限要素解析における設定値)に近い値を予測できており、図 1 のネットワークは適切に学習が行えていることがわかる。

構築ネットワークの未知データへの適用性確認として、妥当性確認データから作成した画像を入力して、 r_G 、 η を予測した結果を図 5 に示す。この結果より、いずれの温度取得点のデータからも、真値($r_G = 4.8$ mm、 $\eta = 0.8$)に近い予測結果が得ることができていることがわかる。すなわち、構築ネットワークは十分に汎化されており、未知データへも適用可能であるといえる。

4. 結論

本研究では、解析で得られる温度履歴データから入熱領域形状と入熱量を逆推定する手法に関して基礎検討を行った。その結果、溶接線方向の入熱分布と熱効率を精度良く推定可能なネットワークを構築することができた。今後、入熱断面形状予測を行うことができるように手法を改良し、溶接部温度履歴を再現するための入熱領域形状と入熱量を推定する手法の確立を目指す。

(共同研究分野: 溶接機構学分野)

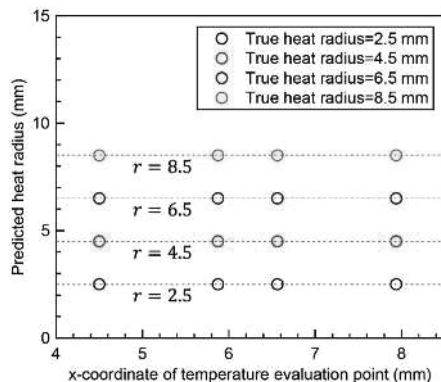


図 3 r_G 予測結果例($\eta = 0.65$, 学習データ)

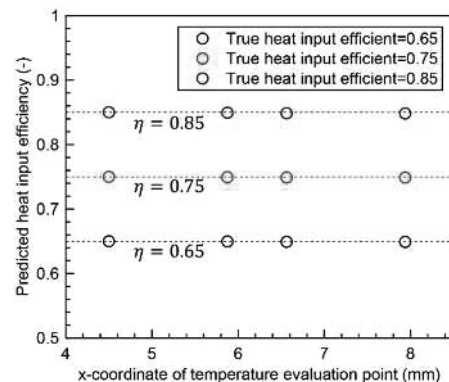


図 4 η 予測結果例($r_G = 8.5$ mm, 学習データ)

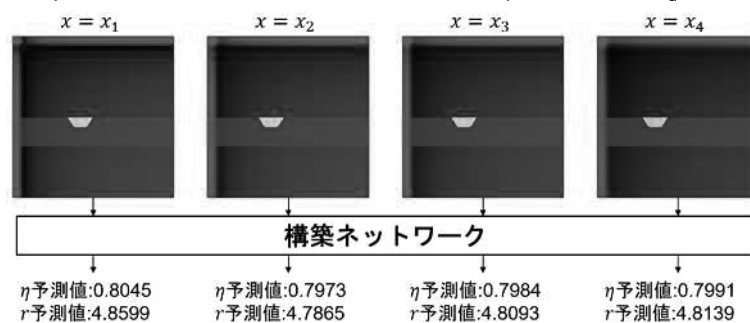


図 5 妥当性確認データにおける予測結果

In718 三次元積層造形のクリープ劣化挙動の解明 —熱間等方性加圧(HIP)の高圧化によるクリープ劣化挙動の変化を評価—

西日本工業大学 高橋雅士、横山省吾、木下篤志、野中勇輝
金属技研株式会社 増尾大慈
大阪大学接合科学研究所 伊藤和博、山本啓

1. 緒言

近年、ニアネット加工が可能な三次元積層造形が注目されているが、その機械的特性評価が不十分である[1]。一昨年度の卒業研究では In718 三次元積層造形材の室温引張強度が鍛造材と同等であることが明らかされている[2]。昨年度の卒業研究でクリープ強度は鍛造材に比べ著しく劣り、その要因は造形時に形成された空孔（原子欠陥）によることも推察されている[3]。

2. 目的

本研究では、パウダーベッド方式により作製した In718 三次元積層造形材を対象とし、クリープ劣化材の評価から、空孔低減での HIP(熱間等方性加圧: Hot Isostatic Pressing) 処理の高圧化の効果を明らかにすることを目的としている。

3. 試験方法

3.1 造形条件

本試験では、表 1 に示す市販材のアトマイズ法で作製した In718 粉末 (EOS 社製: EOS Nickel Alloy In718) を使用した。また、造形は、レーザ加熱式三次元積層造形装置 (EOS 社製: EOSINT M280) を用い、ビーム出力が $50W/mm^3$ 、積層ピッチが $40\mu m$ 、Ar ガス雰囲気中の条件で行った。試験材の造形寸法は $\phi 14 \times 80mm$ とした。

表 1. 使用した In718 粉末の化学成分 (単位: wt%)

元素	Ni	Cr	Nb	Mo	Ti	Al	Co
割合	50~55	17.0~ 21.0	4.75~ 5.5	2.8~ 3.3	0.55~ 1.15	0.20~ 0.80	≤ 1.0
Cu	Si	Mn	P	S	B	Fe	
≤ 0.3	≤ 0.08	≤ 0.35	≤ 0.35	≤ 0.015	0.006	Bal.	

3.2 熱処理条件および HIP 処理条件

造形後に大気中で溶体化時効熱処理を実施した。その条件を図 1 に示す。この条件は ASTM 5662 で指定された溶解材での標準的な溶体化 ($980^\circ C-3h+空冷$) と時効 ($720^\circ C-8h+620^\circ C-8h+空冷$) の熱処理条件である。

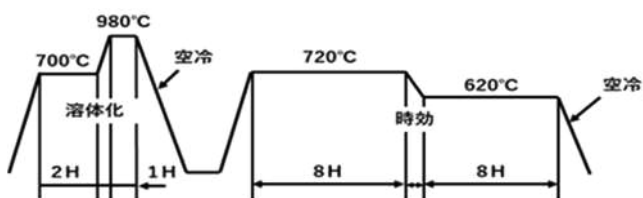


図 1 溶体化時効熱処理条件

溶体化時効熱処理前に空孔低減を目的とした HIP 処理を実施した。その条件を図 2 に示す。HIP 処理には Ar ガスを用い、最高加熱温度が $1120^\circ C$ で 4h 保持、圧力が 150MPa の条件とした。本研究では、比較のために、100MPa で HIP 処理したものも作製した。

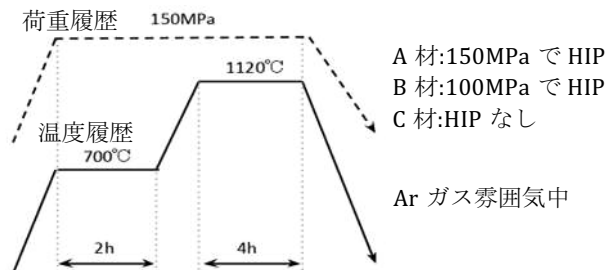


図 2 HIP 処理条件 (A 材)

3.3 クリープ試験方法

本研究では、おもり荷重式クリープ試験装置を用いてクリープ試験を実施した。 $\phi 6mm$ の丸棒試験片を用い、試験条件は、荷重が 630MPa、温度が $650^\circ C$ 、大気中雰囲気とした。

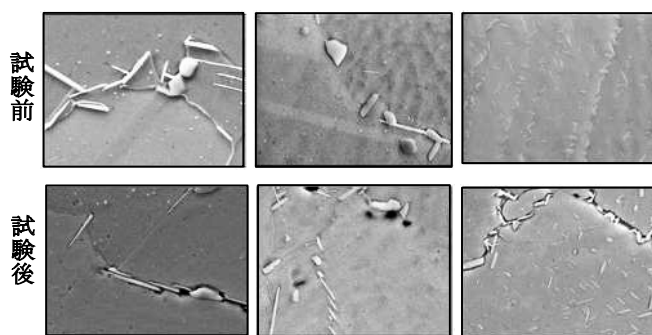
3.4 評価試験方法

A 材について、クリープ試験前後に走査型電子顕微鏡 (SEM) により断面組織観察を行った。さらに、クリープ試験後の破断面近傍で電子線マイクロアナライザー (EPMA) により元素面分析を行い、検出された元素から析出物の化合物を同定した。次に、クリープ試験後の試験片の平行部から引張試験片を加工し、室温での引張試験を実施し、クリープ劣化による粒界脆化評価を行った。最後に、その室温引張試験後の破面の SEM 観察を実施し、破壊形態から粒界の脆化状況を調べた。

4. 試験結果

4.1 クリープ試験前後の断面組織観察結果

図 3 は、クリープ試験前後の SEM による断面組織観察結果である。クリープ試験前の A 材では、粒界での析出物は少なく所々に粒状析出物も認められた。クリープ試験後 (336h 後) には、粒界の所々にキャビティが認められたが、大きなキャビティはなかった。これは、B 材とほぼ同様の結果であった。一方、C 材のクリープ試験後 (88h 後) の断面組織には、粒界に大きなキャビティや線状析出物が著しく、このキャビティや析出物により粒界が脆化することでクリープ破断時間が短くなったと言える。以上のことから、HIP 処理圧力の高圧化で空孔が低減でき、クリープ試験時のキャビティや線状析出物による粒界脆化を抑制したことが検証できた。



(a) A 材 (337h 後) (b) B 材 (318h 後) (c) C 材 (87h 後)

図 3 クリープ試験前後の断面組織の変化

4.2 クリープ試験後の EPMA 面分析結果

図 4 は、A 材についてクリープ試験後の破断部近傍の断面 EPMA 面分析結果を示したものである。この図より、割れ部近傍や粒界での Nb の濃化が特徴的であることが確認できた。これらの部位は図 3 で示した析出物に対応していると考えられるが、Ni が濃化し Cr は減少していることから、NiNb 系金属間化合物と推察される。また所々に Nb, Ti, C が一致した部位も認められ、NbC や TiC などの炭化物の析出と考えられる。

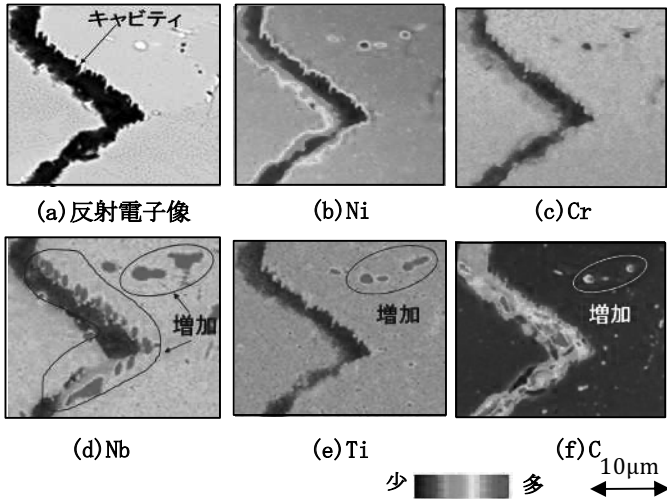


図 4 EPMA 元素面分析結果

5 考察

5.1 クリープ試験後の粒界脆化評価

図 5 は、A 材についてクリープ試験後の室温引張試験での破断伸びを示しており、B 材および C 材と比較している。図には () 内に引張強度も示している。この結果から、A 材はクリープ試験前の破断伸びが 20.5% で、クリープ試験後は 18.4% であり、10.3% の減少に留まった。B 材では試験前が 18.5% で、試験後が 13.3% であり、減少幅が 28.2% と A 材よりも大きかった。また、C 材では試験前が 19.9% で試験後が 0.2% であり、99.0% と減少幅が極めて大きかった。すなわち、今回の HIP 圧力を上げた A 材では破断伸びの減少を小さくできることが確認できた。

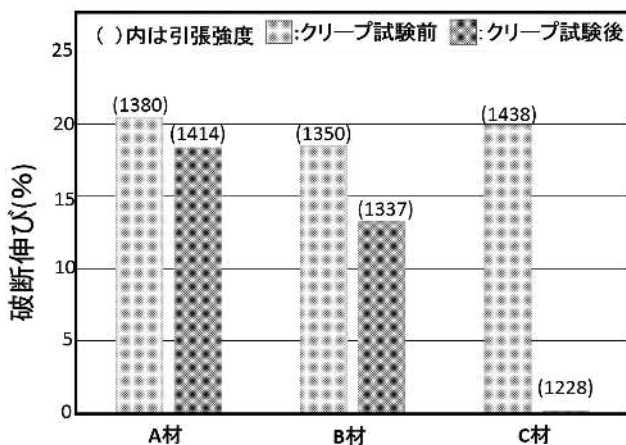


図 5 クリープ試験前後の引張試験での破断伸びの比較

図 6 は、A 材についてクリープ試験後の試験片を用いて実施した室温引張試験での破断面の SEM 観察結果を示しており、B 材および C 材と比較している。A 材では B 材と同様、粒状の大きな塊の中に全面に延性破壊特有のディンプルが認められた。ディンプルの面積割合の観点から、A 材や B 材では全面脆性破壊の C 材とは全く様相が異なっていた。これは A 材においてク

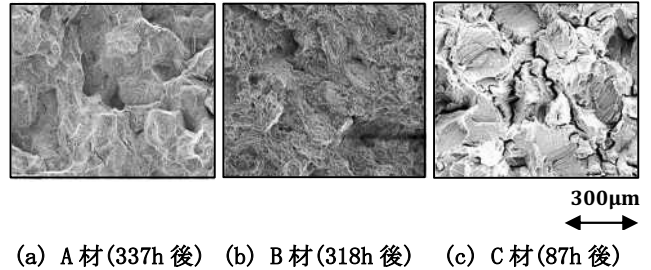


図 6 破断面の SEM 観察結果

リープ試験後の室温引張試験で破断伸びの減少が小さかった事を裏付けるものと言える。

5.2 HIP 処理によるクリープ強度改善メカニズム

図 7 は、In718 積層造形材の HIP 処理によるクリープ破断時間向上のメカニズムを示したものである。HIP 処理なしの場合、多数の空孔が存在するためにクリープ試験時の高温荷重荷下で空孔や元素拡散が盛んであり、そのために拡散しにくい粒界でキャビティや線状析出物の NiNb 金属間化合物が形成される。それにより粒界が脆化し、クリープ破断時間の低下に繋がっている。一方、HIP 処理を施すことで製造時の空孔を低減でき、粒界でのキャビティや線状析出物の形成も抑制出来るためにクリープ破断時間の向上が可能となる。HIP 処理圧力を 100MPa から 150MPa まで上げたが、破断時間の向上効果は 5.3% 程度だった。

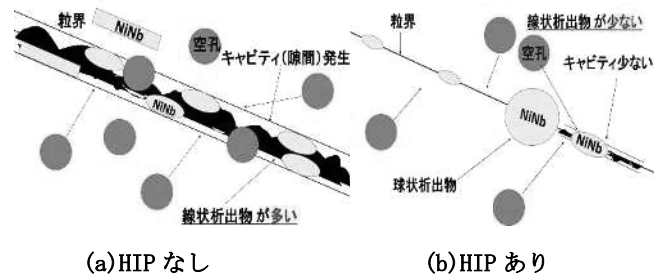


図 7 HIP 処理によるクリープ強度改善のメカニズム

6 結論

本研究では、クリープ試験後の試験片を用いてその分析評価から HIP 処理の高圧化によるクリープ強度改善効果を検討し、以下の知見を得た。

- (1) 今回の SEM による組織観察、EPMA 面分析、クリープ試験後の室温引張試験から、HIP 処理の高圧化により粒界でのキャビティや線状析出物の形成の低減と、それによる粒界脆化抑制が確認できた。
- (2) クリープ試験後の EPMA 面分析結果から、粒界の析出物は NiNb 系金属間化合物である事がわかった。
- (3) HIP 処理によるクリープ強度の向上は造形時に形成した空孔の低減によるものであり、高温荷重下での空孔や元素拡散が抑制されたためと考えられる。

参考文献

- [1] 堀川将大ら：レーザービーム積層造形法により作製した Ni 超合金の組織と強度特性，粉体粉末冶金協会春季大会，(2015)。
- [2] 西谷康太郎，重久拓海：In718 三次元積層造形材の微視的な組織の特徴と強度特性，西日本工業大学卒業論文，(2019)。
- [3] 江本昂平，渋谷悟：In718 三次元積層造形材のクリープ強度特性，西日本工業大学卒業論文，(2020)。

(共同研究分野：溶接機構学分野)

異材界面の微細構造の観察、評価及び制御
酸化膜/ワイドバンドギャップ半導体の異種接合界面における構造解析

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 ナノファブリケーショングループ

生田目 俊秀、大井 暁彦、池田 直樹

1. 目的

2050年までのカーボンニュートラル及び脱炭素社会の実現に向けて、パワーデバイスはキーデバイスの一つであり、直流-交流の電力変換（直交変換）及び交流電流の電圧・周波数を調整するインバータを構成する素子として期待されている。パワーデバイスの基板であるワイドバンドギャップ半導体材料の中で、 Ga_2O_3 は、バンドギャップが4.5~4.9 eVであり、SiC (3.3 eV)及びGaN (3.4 eV)に比べて約1 eVと大きく魅力的な材料である。 Ga_2O_3 は数多くの結晶相を有するが、その中で、 β 相 ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$)が最安定相であることが知られている。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶は、GaNと異なり、Siと同様に、Czochralski法及びfloating zone法で作製できるために、量産製造による低コスト化が図れる利点を有している。この $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を基板としたField-effect-transistor (FET)では、ゲート絶縁膜を用いたMetal-Oxide-Semiconductor (MOS)構造にすることで、特に、小さなリーク電流及び高い絶縁破壊電圧を得られる期待があり、盛んに研究されている。ゲート絶縁膜としては、高耐圧特性の観点からアモルファス構造及び大きなバンドギャップ (B_g)の材料が望まれ、これまで B_g 値が最も大きな SiO_2 、また比較的大きな B_g 値を持ち、かつ誘電率 (k)が~8と高誘電率な材料 (High- k)である Al_2O_3 、及び k 値が16の HfO_2 及び $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ スタックが用いられている。これらの絶縁膜は、主に半導体プロセスとの整合性が良い原子層堆積法 (Atomic layer deposition: ALD) で作製されている。これまで、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ FETでのトランジスタ特性に関する報告が多かったが、トランジスタ性能を決める Ga_2O_3 /絶縁膜の界面に注力した研究例は非常に少なかった。我々の以前の研究で、 Al_2O_3 をゲート絶縁膜として用いたN型- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($n\text{-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$)/ Al_2O_3 /Ptキャパシタを作製して、ALD法による Al_2O_3 膜の成膜後の熱処理 (Post-deposition annealing: PDA)温度と電気特性に大きな関係があり、PDA温度が600°C以下と700°C以上で大きく異なる事を報告した。この要因の一つとして、 Al_2O_3 膜の結晶性が関与していると考えて、大阪大学接合研所有の透過型電子顕微鏡 (日本電子製 JEM-2010) でPDA温度が600, 700及び900°Cで熱処理した後の $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 断面のTEM (Transmission Electron Microscope) 観察した結果、900°Cでは Al_2O_3 膜が完全に結晶化しているのに対して、600°Cではアモルファスであり、700°Cでは Ga_2O_3 基板界面側で一部結晶化している事が分かった[1]。しかし、800°Cでの Al_2O_3 膜の結晶性の程度については不明瞭であった。

そこで、本報告では、PDA温度が800°Cで熱処理した $n\text{-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を断面TEMで観察して、 Al_2O_3 膜の結晶性について議論した。また、 Al_2O_3 の結晶開始温度の700°CにおけるTEM観察時間と Al_2O_3 膜の結晶性について詳細に調べた。

2. 研究方法

$\text{N}^+\text{-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($3.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) (001)バルク上へ膜厚5 μm の $n\text{-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピ層 ($2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)を形成した基板を用いた。基板は、有機物を除去するために、SPM溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$)で浸漬した後に、膜厚25nmの Al_2O_3 絶縁膜をトリメチルアルミニウム原料と H_2O 酸化ガスを用いたALD法で、成長温度300°Cで成膜した。続いて、PDA温度600、700または800°Cで N_2 雰囲気中、5 min熱処理した。これらのサンプルはFIB加工して、TEM観察用サンプルとした。

3. 結果とまとめ

PDA600 及び 800°C で熱処理したの n-β-Ga₂O₃/Al₂O₃ 膜の断面 TEM 像を図 1 (a) 及び 1(b) に示す。PDA600°C では、Al₂O₃ 膜はアモルファス構造であるのに対して、PDA800°C 熱処理した Al₂O₃ 膜は、膜全体に格子パターンが認められる事より、膜全体が結晶化していることが分かった。また、PDA600°C の Al₂O₃ 膜の膜厚は 31.2nm だったが、PDA800°C では 26.7nm と約 5nm 減少した。これは Al₂O₃ 膜が結晶化した結果、緻密化したためと考えられる。PDA900°C の Al₂O₃ 膜の膜厚は 26.0nm だった結果より、Al₂O₃ 膜の膜厚の減少は完全に結晶化した PDA800°C でほぼ終了した事が分かった。

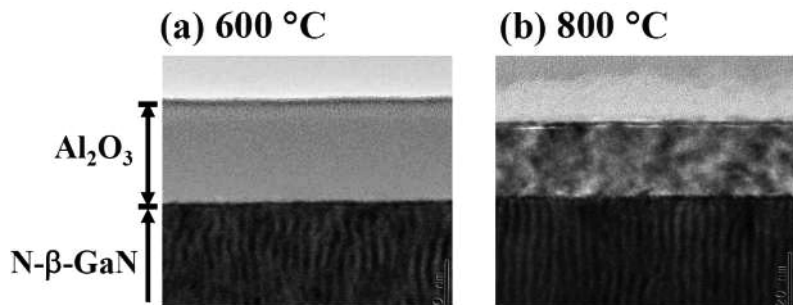


図 1 PDA 温度(a) 600、(b)800 °C 熱処理後の n-β-GaN/Al₂O₃ 膜の断面 TEM 像

次に、PDA700°C で熱処理した n-β-Ga₂O₃/Al₂O₃ 膜を断面 TEM 観察している最中に、Al₂O₃ 膜のモフォロジーが変化する事に気づいた。この Al₂O₃ 膜のモフォロジーの変化を詳細に観察するために、観察場所を固定して、時間の経過と共に TEM 観察した結果を図 2 に示す。図の(a)から(h)へ時間が経過している。(a)観察最初では、Ga₂O₃/Al₂O₃ 界面で Al₂O₃ がごくわずかに結晶化している事が観察できた。この結晶領域は、(b)から(h)へ時間が経過すると共に増えていき、(h)では Al₂O₃ 膜の膜厚の 75%までに達した。TEM 観察中に Al₂O₃ 膜の結晶領域が増える原因及びメカニズムは良く分からないが、電子線エネルギーが関与していると思っている。また、PDA600°C で熱処理した Al₂O₃ 膜は、同様の TEM 観察時間を長くしてもアモルファス構造を維持して、まったく変化しなかった。これより、Al₂O₃ 膜はごく一部でも結晶化している状態が電子線エネルギーによる結晶化の促進のトリガーになっている様である。以上より、TEM 観察による目的物質の結晶化の議論には、注意を払う必要がある事が分かった。

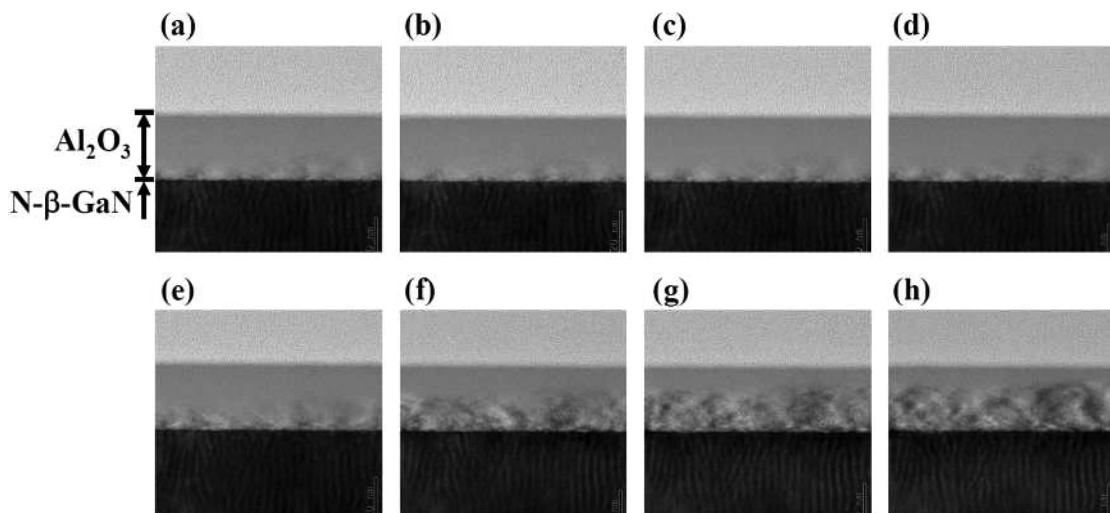


図 2 PDA 温度 700°C 熱処理後の n-β-GaN/Al₂O₃ 膜の TEM 観察時間に対する断面 TEM 像

4. 参考文献

[1] M. Hirose, T. Nabatame, M. Takahashi, K. Ito et al., Microelectric Engineering 216, 111040 (2019).

(共同研究分野：溶接機構学分野)

発泡直後のポーラスアルミニウムと金属板の塑性流動を利用した接合

群馬大学 大学院理工学府 知能機械創製部門

大塚駿, 半谷禎彦, 天谷賢児

1. 目的

ポーラスアルミニウムは、内部に多数の気孔を含有しており、軽量で衝撃吸収性に優れている。この特徴を利用して、自動車用部材や飛行機の構造部材などへの利用が期待されている。ポーラスアルミニウムは一般的に発泡剤と気孔形態安定剤を添加したプリカーサと呼ばれるポーラス材料の前駆体を加熱発泡することで作製される。過去の研究ではプリカーサをアルミニウム緻密板材の上で発泡させ、その発泡直後に金網でプレス加工することで、ポーラスアルミニウムとアルミニウム緻密板材の接合を試みた。この研究では接合できた部分もあったが、接合できていない部分も見られた。

そこで本研究では、プリカーサをアルミニウム緻密板材の上で発泡させ、その発泡直後に金網でプレス加工を行いアルミニウム緻密板材を左右に動かして塑性流動を生じさせやすくさせることで、発泡したプリカーサとアルミニウム板材の接合部分を増加させることを試みた。この方法はポーラスアルミニウムの形状付与のためのプレス加工と同時にポーラスアルミニウムとアルミニウム緻密板材との接合が実現できるため生産性の向上が期待できる。また本研究によりプレス加工による表面材とポーラスアルミニウムの接合が可能になれば、湾曲した板材に発泡したポーラスアルミニウムが接合できるなど複雑形状化にも適用できると考えられる。

2. 研究方法

プリカーサは摩擦攪拌接合法 (FSW) を用いて作製した。原材料として ADC12 (Al-Si-Cu 系合金) 板材を 2 枚、発泡剤として TiH_2 、気孔形態安定剤として Al_2O_3 を用いた。これらの粉末の添加量は攪拌領域質量に対して TiH_2 を 1 mass%, Al_2O_3 を 5 mass% とした。はじめに ADC12 板材の上に TiH_2 と Al_2O_3 の混合粉末を散布し、ADC12 板材を重ね、混合粉末の散布領域に FSW を行った。FSW を行った ADC12 板材を 12 mm × 12 mm × 6 mm に加工し、これをプリカーサとした。

Fig. 1 に ADC12 プリカーサの発泡とアルミニウム緻密板材とのプレス加工による接合手順について示す。アルミニウム緻密板材として A1050 (工業用純アルミニウム) 板材を用いた。Fig. 1(a) に示すように ADC12 プリカーサを光加熱装置を用いて厚さ 3 mm の A1050 板材上で発泡させた。この時、光加熱装置に流す電流は 9 A、電圧は 180 V とし、ADC12 プリカーサと熱源ランプとの距離は 40 mm とした。十分に発泡したところで Fig. 1 (b) のようにロボットアームを挿入し、金網をプリカーサの真上に移動さ

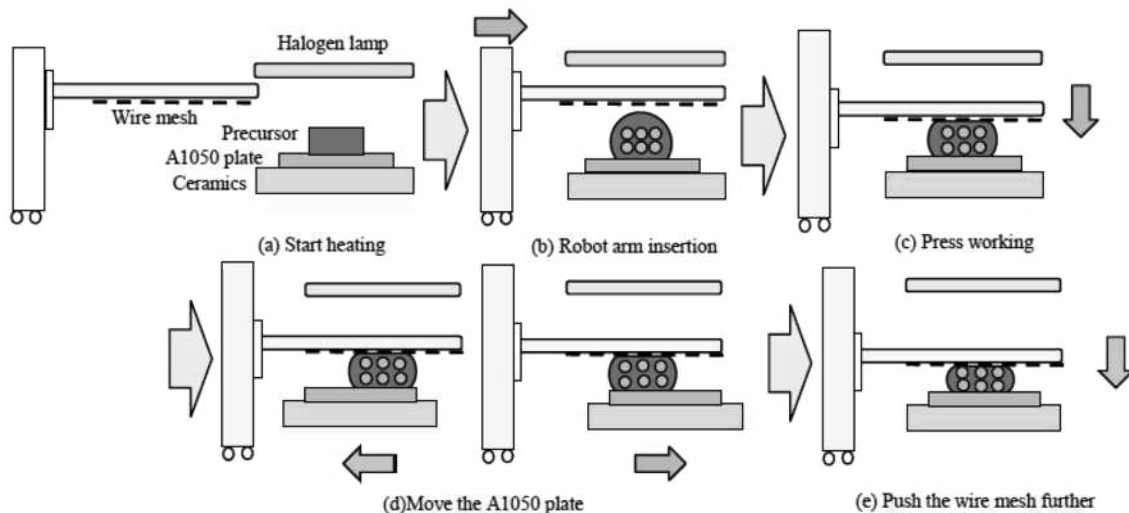


Fig. 1 Experimental procedure

せて、発泡した ADC12 プリカーサと A1050 板材を合わせた厚さが 6 mm になるように Fig. 1(c)のようにプレス加工を行った。その後、Fig. 1(d)のように A1050 板材を左右に動かし、Fig. 1(e)のようにさらに 1 mm 金網を押し込んだ。発泡時、発泡の様子やプレス加工の様子を観察するためビデオカメラで撮影した。また、プレス加工したものの X 線 CT 撮像を行った。そしてプレス加工によって接合したポーラスアルミニウムと A1050 板材の接合強度を調べるために引張試験を行った。なお引張試験の引張用ジグは構造用接着剤を用いて、金網でプレスしたポーラスアルミニウムの表面、および A1050 板材の表面にそれぞれ接着した。

3. 実験結果

Fig. 2 に引張試験前の試験片の様子を示す。引張試験の引張用ジグと試験片は構造用接着剤を用いて接着した。Fig. 3(a)に引張試験後のポーラスアルミニウム側の破面の様子、Fig. 3(b)に A1050 緻密板材側の破面の様子を示す。Fig. 3 の破面の様子から、A1050 緻密板材側にポーラスアルミニウムが見られる接合できている部分と、A1050 緻密板材が見られる接合できていない部分が観察できる。接合できている部分が観察されることから発泡直後のポーラスアルミニウムをプレス加工によって A1050 板材に接合することは可能であると考えられる。しかし今回の実験では接合箇所が部分的だったので、板材の表面温度を上昇させるなどして塑性流動を生じさせて全体を接合させることが課題となる。

Fig. 4 に得られたポーラスアルミニウムの横断面方向の X 線 CT 画像、Fig. 4(b)に得られたポーラスアルミニウムの縦断面方向の X 線 CT 画像を示す。これよりプレス加工しているにもかかわらず気孔が潰れていないことが分かる。このことからポーラスアルミニウムの衝撃吸収などの特性は失われずにプレス加工や接合が可能だと言える。

4. 結言

プレス加工によってポーラスアルミニウムと表面材を接合することができた。

謝辞

本研究の一部は、国立大学法人大阪大学接合科学研究所共同研究利用のもと、藤井英俊教授のご指導により行われました。ここに記して感謝の意を表します。

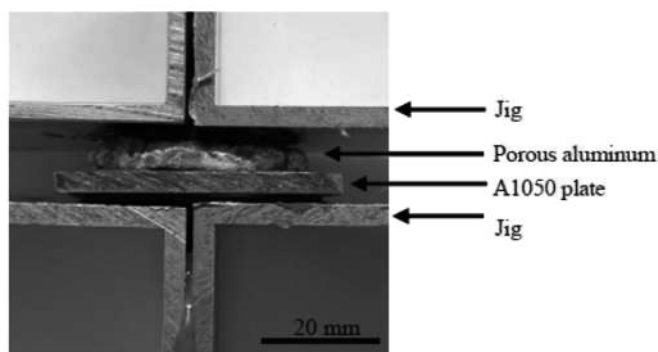


Fig. 2 Appearance of test piece

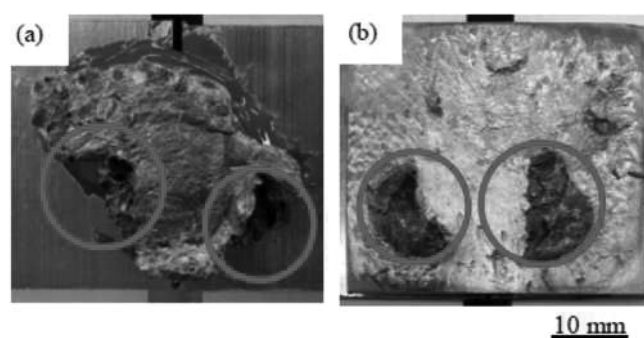


Fig. 3 Fracture surface after tensile test of (a)porous ADC12, (b)A1050 plate

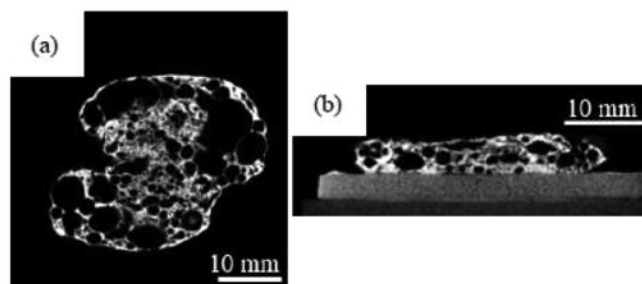


Fig. 4 Cross-sectional X-ray CT images of obtained porous ADC12 of (a)transverse section, (b)longitudinal section.

(共同研究分野：接合界面機構学分野 藤井英俊教授)

AZ31 マグネシウム合金の線形摩擦接合

立命館大学 飴山 恵

1. 目的

線形摩擦接合 (LFW) は固相接合であるため、従来の溶接に比べて接合時の入熱量を抑えられ、変形、気孔、割れなどが発生しにくい。また、酸化被膜は接合プロセス中にバリとして排出されるため、接合前の母材の清浄やシールドガスの必要がない。そのため、マグネシウム合金の接合に有用であると考えられる。また、同じ固相接合である摩擦攪拌接合(FSW)と比較してみても、LFWはツールレスであること、比較的短時間で接合できる点で有利である。このような背景から、本研究ではマグネシウム合金の新規接合方法として線形摩擦接合を試みた。加えて、得られた継手に対して、接合部のマクロ組織及びミクロ組織を観察し、機械的性質との関係を詳細に調べた。

2. 実験方法

市販されている板厚 5 mm の AZ31 マグネシウム合金を機械加工し、被接合材として使用した。被接合材の寸法は厚さ 5 mm、幅 2 mm、長さ 65 mm とした。LFW のパラメータを Table 1 に示す範囲で、特に周波数と印加圧力を系統的に変化させて実験を行った。

各種条件で得られた継手の断面に対して光学顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡を用いたミクロ組織観察及び電子線後方散乱回折 (EBSD: Electron Backscatter Diffraction) を用いた解析を行った。また、継手の機械的特性を評価するために、各種継手の接合部近傍においてビッカース硬さ試験を行うと共に、室温で引張試験を行った。引張試験のクロスヘッド速度は 0.05 mm/sec とした。

Table 1 LFW conditions in this study.

Parameter	Conditions
Amplitude (mm)	2
Frequency (Hz)	15, 30, 50
Applied pressure (MPa)	50, 100, 150, 200
Control method	Time control

3. 実験結果及び考察

Table 1 に示す条件で得られた継手の外観を Fig. 1 に示す。低周波数である 15 Hz では印加圧力 100, 150 MPa で接合が可能であったが、150 MPa では赤い丸で示すように接合端部で欠陥が見られた。周波数 30 Hz では印加圧力 100 MPa, 150 MPa において接合可能であり、外観に欠陥は確認されなかった。周波数 50 Hz では 100~200 MPa の範囲で外観に欠陥のない継手を作製することができ、いずれも継手外観に欠陥は存在しなかった。このように周波数の増加に伴って接合できる印加圧力の範囲が広がっていった。また、接合できた全ての継手において振動方向及び試料厚さ方向にバリが形成された。

Fig. 2 に各条件で得られた接合部の引張強度と伸びを示す。母材の強度は 235 MPa、伸びは 20.7 %であった。母材の 0.2 %耐力が 120 MPa であり、接合部で破断した継手は周波数 30 Hz/印加圧力 100 MPa の継手を除き、いずれも弾性域で破断していた。これらの継手では欠陥が形成していたため、欠陥に応力集中が生じ、早期に破断したと考えられる。また、周波数 30 Hz/印加圧力 100 MPa の継手は断面マクロ観察では欠陥は確認されなかったが、塑性域の前半で破断したため、欠陥の存在が示唆される。一方で、周波数 50 Hz、印加圧力 150 MPa の継手は欠陥が形成されたにもかかわらず、母材破断した。これは欠陥が確認されたのは接合端部であり、引張試験片を切り出した接合中心部には欠陥が形成しなかったためである。加えて、母材で破断した継手はいずれも母材と同等以上の強度を示した。伸びが母材に比べて低いのは、接合部がほとんど塑性変形していないためである。一方で、接合条件の変化による強度および伸びの差は小さかった。これは継手

が母材で破断していることに加えて、接合によって組織が変化している領域が小さいためであると考えられる。

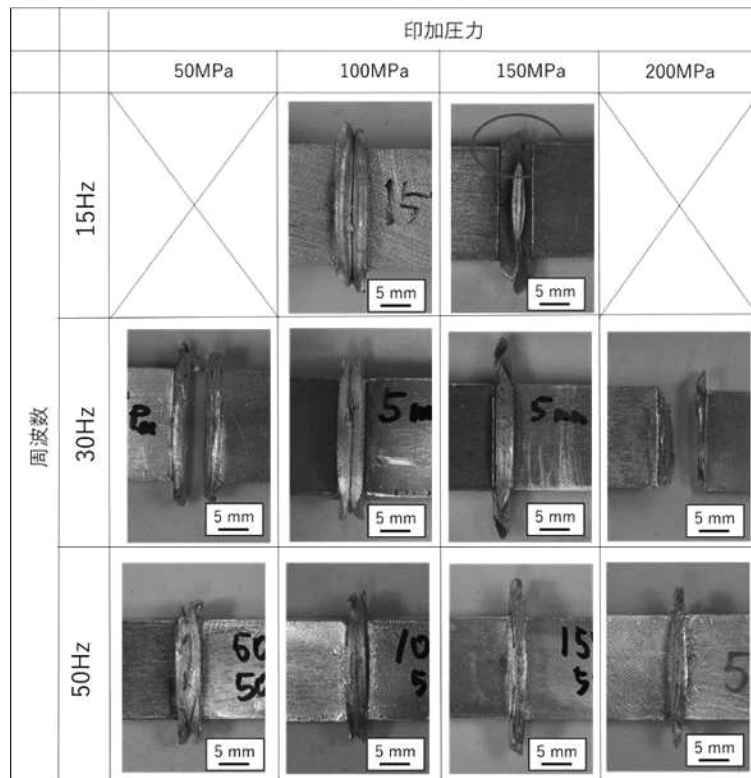


Fig. 1 Appearance of the joints obtained under all conditions.

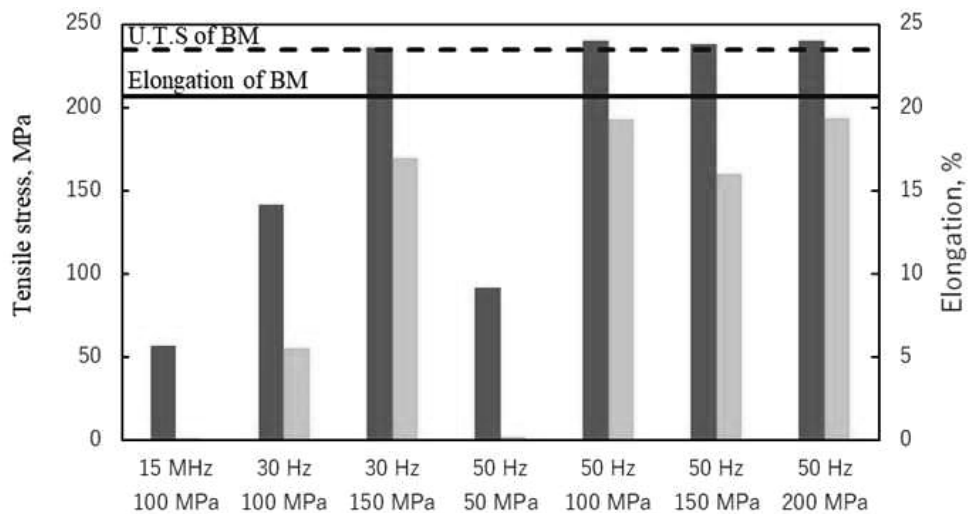


Fig. 2 Tensile properties of joints.

4. 結論

AZ31 マグネシウム合金の新規接合方法として線形摩擦接合を検討した。以下に得られた結果を示す。

- (1) 本研究で用いた最も高い周波数である 50 Hz にて、印加圧力を 100 および 150 MPa, 200 MPa に設定することで、接合欠陥のない健全な継手を得られた。
- (2) 接合欠陥のない 50 Hz/100 MPa と 50 Hz/150 MPa, 50 Hz/200 MPa の接合条件で得られた継手は引張試験によって母材破断し、引張強度が 100% の効率を有する継手を得ることに成功した。

(共同研究分野：接合界面機構学分野)

1. 目的

鉄鋼材料用の摩擦攪拌接合ツールに関して、寿命の観点から優れた特性を示すツール形状が提案されている¹⁾。このツール形状はサーメット系、セラミックス系および金属系のいずれのツール材料においても優れた特性を示した^{2,4)}。このようにツール材料によらず優れた特性を示すのは、ツール形状によるところではあるが、ツール形状の変化がどのような接合現象に影響を与えた結果、ツール寿命の向上につながったのか明確にはなっていない。その際、提案形状ツールを用いた場合、これまでの結果から、攪拌領域やTMAZの減少がみられることから、ツール形状の違いによるプローブ周辺部の温度変化が発生している可能性が示唆された。

そこで、提案形状の摩擦攪拌接合ツールを用いた際の攪拌領域における温度に注目し、攪拌領域内の温度分布について詳細に検討するため、本研究では、光ファイバ温度計を用いて接合中の攪拌領域温度測定を行った。このとき、まず、接合プロセスが単純な摩擦攪拌点接合を対象に、従来形状ツールを用いた場合との比較を行って、ツール形状の違いが接合温度におよぼす影響を検討した。

2. 研究方法

実験材料には、高炭素鋼として板厚 6mm の機械構造用炭素鋼 S55C を使用した。ツールは超合金製の提案形状ツール (P2-S0 ツール) および従来形状ツール (P5.4-S10 ツール) を使用した。提案形状ツールは、ショルダ直径 12mm、プローブ径 4mm およびプローブ長さ 1.9mm であり、プローブ先端のエッジ部がない半球状である。また、従来形状ツールは、同様にショルダ直径 12mm、プローブ径 4mm およびプローブ長さ 1.9mm であるが、プローブ先端が半球状とはなっておらず、ショルダ角を有するものである。これらの従来形状および提案形状を用いて摩擦攪拌点接合を行った、その際の接合条件は、ツール回転速度 1500rpm、圧入量 1.9mm および保持時間 10s とした。なお、摩擦攪拌接合を考慮して前進角 3° の状態として行った。接合部の温度測定には、光ファイバ温度計を用いて⁵⁾、突合せ接合のように配置した S55C 板の一方の側面に機械加工により溝を作製し、この溝に光ファイバを通した上で、測定部がツールの回転中心、回転中心から AS 方向に 1 および 2mm および回転中心から RS 方向に 1 および 2mm の各部に相当する位置で接合して行った。

3. 結果

図 1 は、ツールの回転中心（攪拌領域中央）における温度計測結果を示したものである。結果より、最高到達温度はいずれの測定でも、従来形状ツールを用いた場合で約 1130K および提案形状ツールを用いた場合で約 1050K であった。このように、使用ツールによって同様の測定位置でも温度が異なっていることが示された。また、他の測定値の結果からも、保持時間中は使用ツールおよび測定場所に温度がよって大きく異なることが示された。よって、攪拌領域の温度測定には最高到達温度を用いて評価することが妥当であると判断された。これらの結果から、最高到達温度の平均値を評価対象とした。図 2 は各ツールを用いた場合の攪拌領域温度分布を示したものである。図 2 より、最も測定温度が高くなる際はいずれのツールを用いた場合も約 1130K で同様であったが、その位置は異なっており、従来形状ツールの場合がツールの回転中心、提案形状ツールの場合が回転中心から RS 方向へ 1mm の位置であった。一方、最も測定温度が低くなる際もまた、いずれのツールを用いた場合も約 960K で同様であったが、ここでもその位置は異なっており、従来形状ツールの場合が中心から RS 方向へ 2mm、提案形状ツールの場合が回転中心から AS 方向へ 1mm の位置であった。これらのことから、提案形状ツールを用いた場合、提案形状ツールを用いた場合と比較して、温度分布

の温度ピークが RS 方向へシフトしており、このことがツールの寿命に影響をおぼしていることが考えられる。従来形状ツールは、一般的に使用されている摩擦攪拌接合ツール形状に近く、このような一般的な形状のツールを使用した場合、アルミニウム合金の場合ではあるが、AS の温度が高くなることが報告されている⁹⁾。よって、提案形状ツールは攪拌領域内の温度分布を変更することにより、AS の温度を低下させる一方で、RS の温度を上昇させることが寿命の改善に寄与していることが示唆される。また、温度分布から提案形状ツールは、攪拌領域が従来形状ツールより低温になっていると考えられるため、塑性流動性に影響すると考えられる。このことは、提案形状ツールを用いた場合、攪拌領域面積が減少することとよく一致している¹⁾。

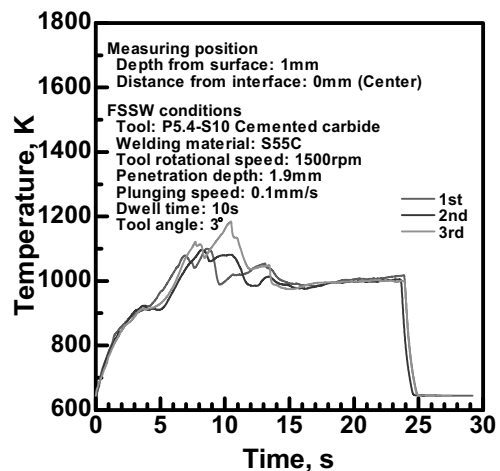
4. 結論

これまでに示した結果から、鉄鋼材料用摩擦攪拌接合ツールにおいて、提案形状が寿命の点で優れる原因として、攪拌領域の温度分布が影響している可能性が示された。

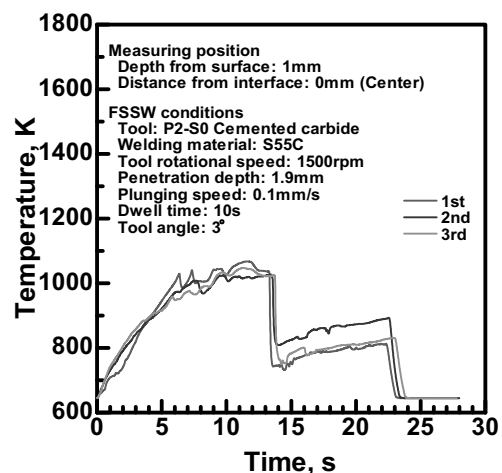
5. 参考文献

- 1) 生田明彦：鉄鋼材料への適用を考慮した接合ツール各部の評価，大阪大学接合科学共同利用・共同研究拠点共同研究報告書，(2017), 91-92
- 2) 生田明彦：鉄鋼材料への適用を考慮した接合ツール材料の検討，大阪大学接合科学共同利用・共同研究拠点共同研究報告書，(2018), 81-82
- 3) 生田明彦：鉄鋼材料用接合ツール形状の各種ツール材料に対する適用性の検討，大阪大学接合科学共同利用・共同研究拠点共同研究報告書，(2019), 99-100
- 4) 生田明彦：鉄鋼材料用接合ツール形状の各種ツール材料に対する適用性の実証，大阪大学接合科学共同利用・共同研究拠点共同研究報告書，(2020), 98-99
- 5) 上野泰弘，石井伸治，山中善吉：放射率の補正が不要な浸漬型光ファイバー温度計による溶接金属の温度特性，溶接学会誌，Vol. 81, No. 7(2012), 17-21
- 6) 李志浩，生島一樹，宮坂史和，柴原正和：溶接学会全国大会講演概要，第 107 集(2020), 96-97

(共同研究分野：接合界面機構学分野)



(a) 従来形状ツール



(b) 提案形状ツール

図 1 従来形状および提案形状ツールを用いた場合の攪拌領域温度測定結果

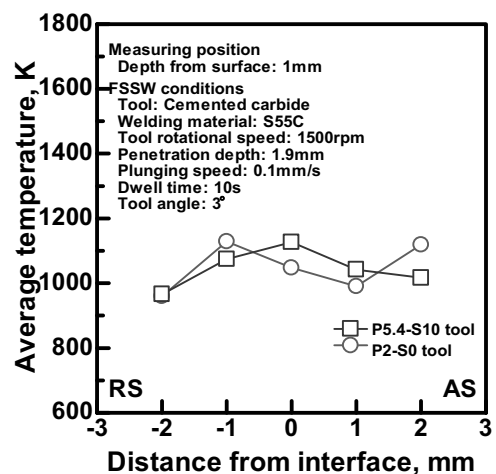


図 2 各測定位置における攪拌領域の最高到達温度分布

大荷重摩擦攪拌プロセスによるマグネシウム合金の組織制御

地方独立行政法人大阪産業技術研究所

木元慶久

1. 目的

摩擦攪拌プロセス (FSP)¹⁾ は、摩擦攪拌接合における攪拌部の組織微細化効果を表面改質に応用したものである。FSP を用いて組織微細化を施す手法としては、液体窒素による急冷下での FSP²⁾、カーボンナノチューブ等のナノ材料の摩擦攪拌複合化³⁾、異種金属を添加し化合物を微細析出させる摩擦攪拌合金化⁴⁾ が検討されてきた。近年藤井らは、Mg 合金 AZ31⁶⁾ および難燃性 Mg 合金 Mg-6Al-0.4Mn-2Ca⁷⁾ に大荷重摩擦攪拌プロセス (Large-load FSP; LL-FSP) を施すことにより、攪拌部にナノ双晶および高密度転位を含み、結晶方位のランダム化が進行した超微細粒組織を生成し、接合部の強度と延性を同時に向上させた。本研究では、AZ31 に対し大気中および液体窒素浴中において LL-FSP を施し、攪拌部の組織観察および二次元硬さ分布測定等を行った。

2. 研究方法

従来の FSP (Conventional FSP; C-FSP)、大気中の大荷重 FSP (LL-FSP) および液体窒素浴下の急冷大荷重 FSP (Liquid-nitrogen large-load FSP; LN-LL-FSP) の諸条件を表 1 に示す。大荷重条件 (LL-FSP および LN-LL-FSP) では従来法と比較して回転数および送り速度を 1 桁小さく、荷重を 2.5 倍に設定した。攪拌部断面を鏡面研磨後、腐食液 (酢酸 20 ml, 硝酸 1 ml, エチレングリコール 60 ml, 水 90 ml)⁸⁾ にて微細組織を現出した。二次元硬さ分布はヒューチュアテック製マイクロビッカース硬度試験システム (FM-300/ASV-90) を用いた。C-FSP, LL-FSP, LN-LL-FSP 処理前の Mg 合金 AZ31 母材の平均硬さはそれぞれ 70 HV, 58 HV, 64 HV であった。

3. 結果および考察

図 1 に攪拌部断面の微細組織 ((a)は光学顕微鏡写真, (b)および(c)は SEM 写真) を示す。処理前の母材の平均結晶粒径 D は約 25 μm であり、C-FSP によって 12 μm , LL-FSP により 6.1 μm まで微細化した。LN-LL-FSP では結晶粒界が不明瞭な加工組織が得られた。現在 FE-SEM/EBSD による結晶方位解析の準備を進めている。

図 2 に攪拌部断面の二次元ビッカース硬さ分布を母材の平均硬さからの変化率で示す。C-FSP 試料の攪拌部の硬さは母材比で約 20% (最軟化部で約 30%) 軟化した。一方、大荷重条件では全般的に硬さが上昇した。LL-FSP 試料の攪拌部は約 10% (最硬化部で約 20%) 硬化した。LN-LL-FSP 試料は、平ツールによる処理にもかかわらず、板厚 (4 mm) の上半分の領域まで改質され、約 30%硬化した。表面近傍では約 50%硬化し、最高硬さは 98 HV に達した。

4. 参考文献

- 1) R.S. Mishra and Z.Y. Ma, Mater. Sci. Eng. R 50 (2005) 1-78.
- 2) C. I. Chang et al., Scripta Mater. 57 (2007) 209-212.
- 3) Y. Morisada, et al., Mater. Sci. Eng. A 419 (2006) 344-348.
- 4) K. Inada et al., Sci. Technol. Weld. Join. 15 (2010) 131-136.
- 5) 木元, 『先端部材への応用に向けた最新粉体プロセス技術』, 内藤牧男監修, シーエムシー出版 (2017) 119-137.
- 6) N. Xu, et al., et al., Mater. Lett. 219 (2018) 93-96.
- 7) N. Xu, et al., Mater. Sci. Technol. (2018), Available online.
- 8) Y. Tamura et al., Mater. Trans. 44 (2003) 552-557

表 1 摩擦攪拌プロセス条件

	従来の摩擦攪拌処理 C-FSP	大荷重摩擦攪拌処理 LL-FSP	急冷大荷重摩擦攪拌処理 LN-LL-FSP
回転数	1600 rpm	200 rpm	200 rpm
送り速度	200 mm/min	10 mm/min	10 mm/min
荷重	1000 kgf (9.8 kN)	2500 kgf (25 kN)	2500 kgf (25 kN)
ツール形状 寸法 (mm)	突起付きツール φ22-φ10 x 2	突起付きツール φ15-M6 x 3.5	平ツール φ12
雰囲気	大気中	大気中	液体窒素浴中

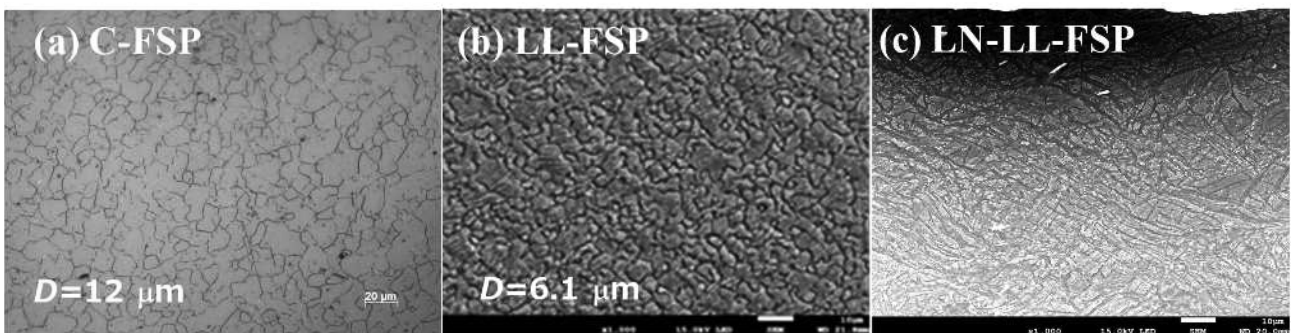


図 1 攪拌部断面の微細組織

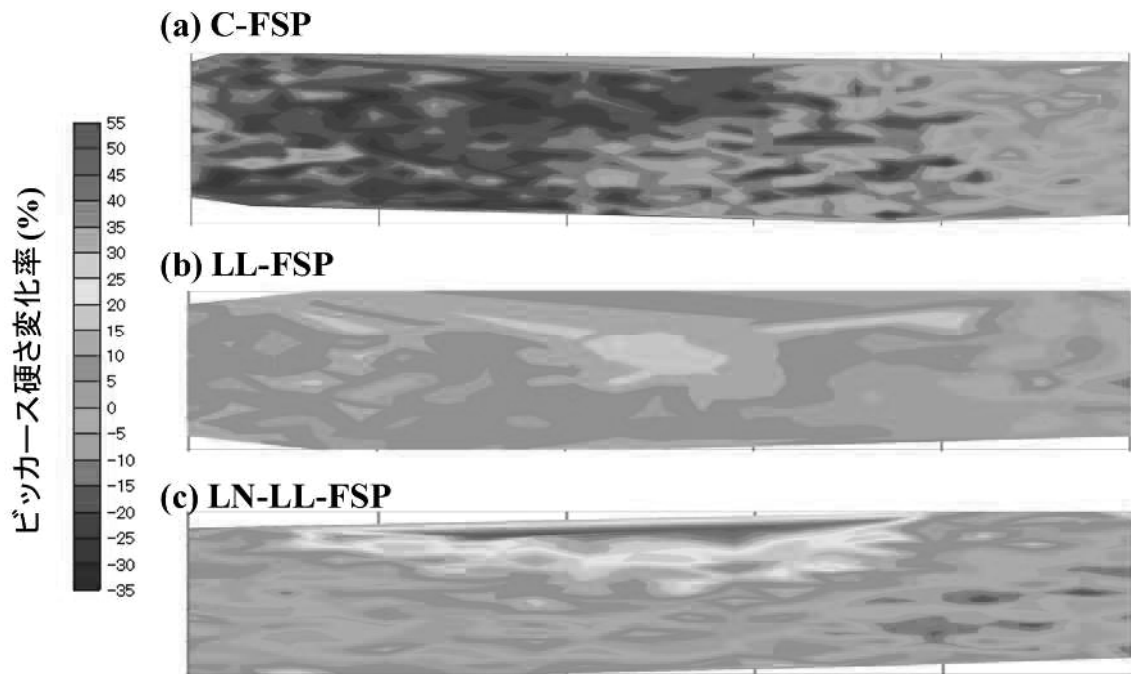


図 2 攪拌部断面の硬さ変化率分布

(共同研究分野：接合界面機構学分野)

鉄鋼材料の摩擦攪拌接合（FSW）と継手の機能評価 （球面ツールを用いた点接合技術の開発）

広島県立総合技術研究所

坂村 勝, 松葉 朗, 大田 耕平, 山形 亮太

1. 緒言

筆者らは、これまで主としてアルミニウム合金と鋼の接合について研究開発を行ってきたが^{1,2)}、金属材料で最も軽いマグネシウム合金も同様に軽量化材料として期待されている。しかし、マグネシウムと鉄は相互に溶解せず完全二相分離融点に大きな差があるため溶接が非常に困難とされている。そこで、アルミニウム合金/鋼でこれまで培った球面ツールを用いた摩擦攪拌点接合技術をマグネシウム合金（AZ31）と鋼（SPCC）の接合に応用し、各接合因子が与える機械的性質への影響を評価した。

2. 実験方法

本実験では、Fig.1 に示すように、ツール先端のセラミックスとして球径 12.7mm の窒化珪素を用い、ホルダー先端部からの球面の突出長さを 5mm とした。このツールを用い、厚さ 1mm の AZ31 と厚さ 1mm の SPCC の重ね点接合を行った。接合は、Fig.2 に示すように、エアシリンダ上にセットした試料を回転するツールに押し込むことで実施した。使用したエアシリンダは最大 12kN の垂直荷重を発生させることができる。接合条件は、ツール回転数 1500rpm、ツール押込量（Plunge depth: Pd）1.1~1.9mm、接合時間 2.5s とした。得られた接合材については、JIS-Z3136 に従って引張せん断試験を行い、接合断面の観察をマイクロSCOPE、光学顕微鏡等で実施した。

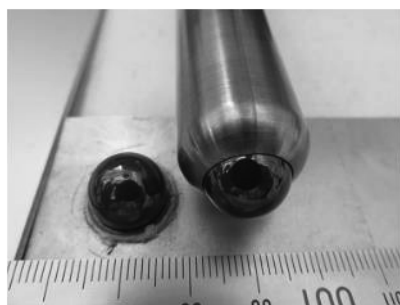


Fig.1 Appearance of a spherical Si_3N_4 and a tool for Friction Anchor Welding.

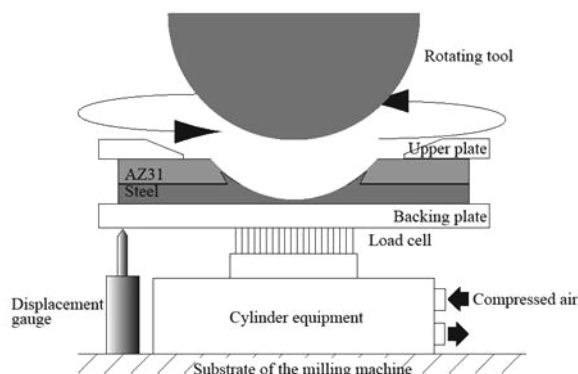


Fig.2 Schematic illustration of the experimental setup.

3. 実験結果及び考察

①接合強度

Fig.3 にツール押込量と引張せん断強度の相関を示す。ツール押込量 1.1mm から押込量の増加とともに引張せん断強度も増加し、押込量 1.9mm にて約 2.9kN に達した。

②断面解析

Fig.4 に接合ツールの押込量 1.8mm における接合部の断面写真を示す。また Fig.5 に接合ツールの押込量 1.2mm, 1.6mm, 1.8mm 及び 1.9mm における接合部近傍の断面写真を示す。これらの写真より、マグネシウム合金中に下板の鋼からなる突起が形成されていることが分かる。また、接合ツールの押込量が増加

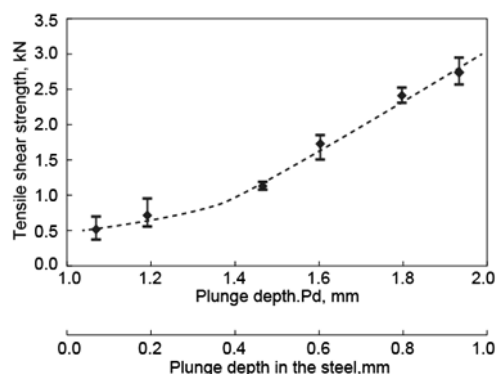


Fig.3 Relationship between the plunge depth and the tensile shear strength.

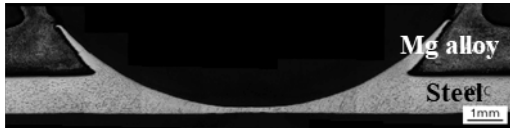


Fig.4 Cross-sectional OM image of the specimen (Pd:1.8mm).

するに従って、鋼の突起が大きくなっていることが分かる。

次に、Fig.6 に接合ツールの押込量 1.8mm の引張せん断試験後の外観写真と Fig.7 に接合ツールの押込量 1.8mm における引張せん断試験後の接合部断面写真を示す。引張せん断試験により突起部に荷重が加わった際、突起部には剥離する側 (Fig.7 の右側) と圧縮する側 (Fig.7 の左側) が発生することが分かる。また、初期の亀裂は剥離側で発生し、その後全周に伝わることが分かった。このような現象は押込量が変わり、突起部の大きさが変わっても同じ傾向にあった。また亀裂は突起部周辺のマグネシウム合金内を伝播していくため、突起部が大きいほど (押込量が増加するほど) 亀裂が伝わる距離も長くなり、引張せん断強度が向上したものと考えられる。

4. 結言

接合が困難とされるマグネシウム合金と鋼の接合に摩擦アンカー接合を適用した。マグネシウム合金としてAZ31、鋼としてSPCCを用いて接合を試みた結果、接合可能であり、引張せん断強度は最大で約2.9kNを達成できることが判明した。

参考文献

- 1) M. Sakamura, K. Ohishi, K. Ota, Y. Takeyasu, S. Mizunari and H. Fujii: Dissimilar spot welding of three lapped sheets of aluminum alloy and steels by metal flow, *Journal of Light Metal Welding*, 52-12 (2014), 453-461. (in Japanese)
- 2) K. Ohishi, M. Sakamura, K. Ota and H. Fujii: Novel Dissimilar Spot Welding of Aluminum Alloy and Steel Sheets by Friction Stirring, *Q. J. Jpn Weld. Soc.*, 32-1 (2014), 1-7. (in Japanese)

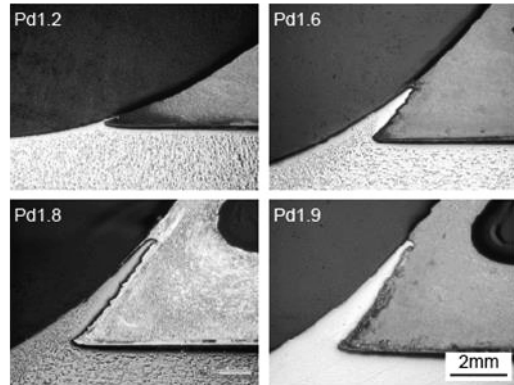


Fig.5 Cross-sectional OM images of the specimens with various plunge depths.

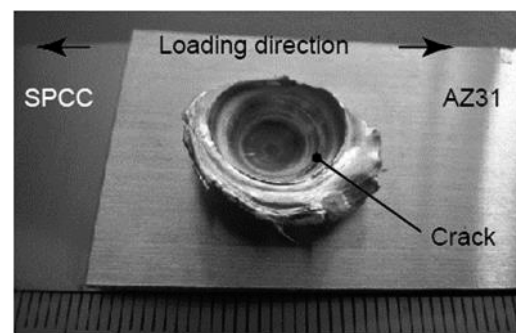


Fig.6 Appearance of the specimen after the initial crack occurrence in the tensile shear strength test (Pd:1.8mm).



Fig.7 Cross-sectional OM image of the specimen after the tensile shear strength test (Pd:1.8mm).

(共同研究分野：接合界面機構学分野)

1. 緒言

自動車の軽量化により燃費向上が実現すれば地球温暖化を抑制できる。近年注目されているポーラスアルミニウムは軽量性および衝撃吸収性を有している多孔質材料であり、輸送機器への実用化が期待されている。大きな外力が加わったポーラスアルミニウムはセル構造が破壊され交換が必要となるが、大型の構造体を交換するには大きなコストが生じる。その修復が可能となれば、一部が損傷しても再使用することができ、ポーラスアルミニウムの運用コストを削減できる。高Si濃度の低融点アルミニウムプリカーサを用いた発泡接合が提案されたが、これを応用して本研究では発泡修復を提案し次のことを試みる。

- (1) 低融点アルミニウムプリカーサを用いて発泡修復を行う。
- (2) 修復された試験片について断面観察および成分分析を行い修復状態を評価する。
- (3) 修復された試験片に四点曲げ試験を実施することで修復強度を評価する。

2. 実験方法

2.1 ポーラスアルミニウムの製作

純アルミニウム粉末、増粘剤としてアルミナ(Al_2O_3)粉末および発泡剤として水素化チタン(TiH_2)粉末をそれぞれ混合する。混合粉末を金型に充填後、金型を773 Kに加熱し150 MPaで圧粉して3 h保持し直径25 mmの円柱状母材プリカーサを得る。修復用プリカーサ製作時にはこれらの粉末とともにADC12アルミニウム合金粉末を用いる。プリカーサの製作条件を表1に示す。

母材プリカーサを $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ に切り出し、角管(内部寸法 $16 \times 16 \times 50 \text{ mm}^3$)へ挿入する。角管を983 Kに熱した電気炉に入れ、7 min加熱保持し母材プリカーサを発泡させる。発泡前後の密度を測定し気孔率を算出する。

2.2 発泡修復

発泡修復の概略を図1に示す。直径8 mmの穴を開けた母材ポーラスアルミニウムを用意する。穴の内部にフラックスを塗布した後、修復用プリカーサを母材に入れ角管へ挿入する。角管を電気炉内に入れて873 Kで20 min加熱保持する。加熱温度を修復用プリカーサの融点以上および母材の融点以下にすることで、母材を溶融させずに修復用プリカーサを発泡させ発泡修復する。修復された試験片に対して光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope((SEM))による修復部近傍の切断面観察および四点曲げ試験を行う。

Table 1 Mass fraction of precursors

	Composition[mass%]			
	ADC12	Al	Al_2O_3	TiH_2
Pure aluminum precursor	0	96	3	1
Repair precursor	93	3	3	1

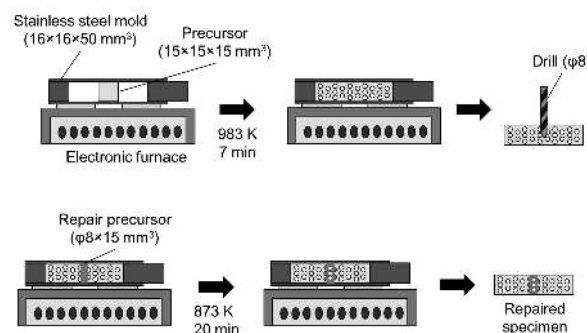


Fig. 1 Foam repairing process.

3. 結果および考察

3.1 ポーラスアルミニウムの製作

全体的にしわやへこみがなく発泡状態は良好である。溶融したアルミニウムが角管外に流出することなく、発泡体が角管内に完全に充填された場合に得られる最大気孔率は73.6 %である。製作したポーラスアルミニウムの気孔率は73.5 %であり、予測と近いことからプリカーサの発泡状態は良好である。

3.2 発泡修復

修復された試験片の切断面および走査型電子顕微鏡による修復部の二次電子像を図2に示す。修復された試験片の切断面の修復部に気孔が均一に分布していない。修復用プリカーサの発泡状態は不完全であると考えられる。この理由として次の二つが考えられる。一つ目は直径8 mmの円柱状修復用プリカーサに対して直径8 mmの穴は小さく、修復用プリカーサの発泡が阻害されること、二つ目は円柱状の修復用プリカーサの中心部まで

発泡に必要な熱が伝わらないことである。

修復された試験片の断面画像を見ると、修復部付近で母材のセル構造が破壊され粗大化している。修復用ポーラスアルミニウムと母材の界面近傍において、修復用ポーラスアルミニウムが母材の気孔に侵入し、ADC12中に含まれるSiが母材に拡散することで母材の融点を下げて、母材セル壁が溶融し粗大化したものと考えられる。

接合界面と思われる箇所で界面が確認できない図2の(a)では、修復用プリカーサの溶融体が母材側へ侵入し母材と結合して良好な修復状態が得られていると考えられる。図2の(b)では接合界面でボイドが見られ、十分な修復がなされていない。接合界面の見られる箇所の多くは周辺でセルの粗大化やボイドが確認できるため、これらが原因で良好な修復状態を得られないと考えられる。

母材とADC12との冶金学的結合の有無を確認するために成分分析を行った。修復された試験片における分析位置の二次電子像を図3に示し、Siの含有量を図4に示す。修復された部分に近いセル壁を分析した結果、Siの含有量が母材側（図3右側）に傾斜的に減少している。修復する前に母材が存在した箇所が緻密となっており、溶融したADC12が母材に侵入してSiの拡散による冶金学的結合がなされていると考えられる。

ポーラスアルミニウムは引張下では、数%の引張ひずみで破断する脆弱さがあるため、全ての試験片で引張側から破断する。修復された試験片の破壊では修復部ではなく母材で破断していた。これは母材と修復部発泡体の境界の強度が母材の曲げ強度を上回るためと考えられる。

母材、直径8 mm穴を空けた母材および修復された試験片の四点曲げ強度を図5に示す。修復試験片の平均強度は母材と同等である。一部の修復試験片は四点曲げ強度が欠陥のない母材より低く、修復された試験片は強度のばらつきが大きい。試験片は引張側の母材セル壁の溶融跡で破断しており、この溶融跡が破壊の起点となり、強度のばらつきを生じさせるものと考えられる。

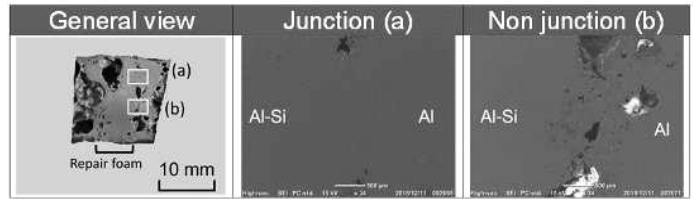


Fig. 2 SEM micrographs of repaired specimen

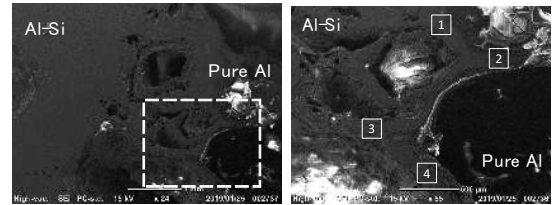


Fig. 3 Positions of component analysis

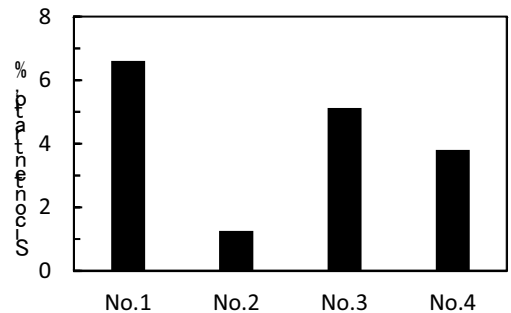


Fig. 4 Si content ratio and positions

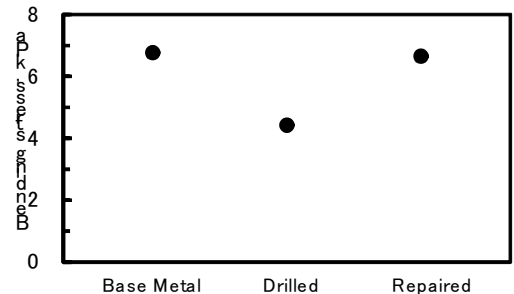


Fig. 5 Results of four-points bending tests

4. 結言

本研究ではADC12アルミニウム合金製プリカーサを用いて発泡修復された試験片を製作し、修復された試験片の曲げ強度および修復状態を調べることで本修復法の有用性を確かめた。得られた結果は以下の通りである。

- (1)ポーラスアルミニウムはAl-Si合金で出来た修復用プリカーサを用いて修復できる。
- (2)Al-Si合金発泡体は母材に侵入し冶金学的に結合する。
- (3)修復された試験片の曲げ強度は修復前の試験片の曲げ強度より大きく、母材の曲げ強度と同等である。

謝辞

本研究の一部は、国立大学法人大阪大学接合科学研究所共同研究利用のもと、藤井英俊教授のご指導により行われました。ここに記して感謝の意を表します。

(共同研究分野：接合界面機構学分野 藤井英俊教授)

ポリフェニレンスルフィドとアルミニウム合金の摩擦攪拌重ね接合

地方独立行政法人大阪産業技術研究所

物質・材料研究部

長岡 亨

1. 目的

ポリフェニレンスルフィド (PPS) は、耐熱性、機械的性質、難燃性、耐薬品性等に優れるため、自動車や精密機器等に幅広く利用され、その需要は拡大しつつあることから、従来の金属部品との接合技術が求められている。本研究では、CFRP の母材となり得る PPS とアルミニウム合金の異種材料接合に摩擦攪拌重ね接合を適用し、接合部の機械的性質に及ぼす接合条件の影響について検討した。

2. 研究方法

140 mm×75 mm×2 mm の PPS 板材と同サイズのアルミニウム合金板材を用いて摩擦攪拌重ね接合を行った。アルミニウム合金板材には、A1050, A2017, A5052, A6061 の 4 種類を用いた。PPS 板材の上に重ね代を 25 mm としてアルミニウム合金板材を重ねて摩擦攪拌重ね接合を行った。板材は図 1 のように配置し、ツールの回転方向は時計回りとした。底面が平面である直径 15 mm の円柱型ツールを用いた。ツール回転数は 500 rpm から 2000 rpm まで変化させた。送り速度は 100 mm/min, 前進角は 3° とした。Al 合金板の接合面側、接合中心から 10 mm の位置に K 型熱電対を取り付けて、摩擦攪拌重ね接合を施すことで温度測定を行った。引張せん断試験片は幅を 10 mm として接合方向に垂直に切り出した。得られた接合材について、引張せん断試験 (n = 3), 硬さ分布測定および走査型電子顕微鏡による断面観察ならびに元素分析を行った。

3. 結果

A1050, A2017, A6061 を用いて、1500 rpm の回転数で接合を行った場合には、PPS との接合材を得ることができなかった。A5052 を用いた場合には接合材を得ることができたものの、接合後 86.4 ks 経過後には接合界面から破断した。そのため、接合後直ちに電気炉にて 110°C において 3.6 ks 保持した後、炉冷した。後熱処理を行うことで、A5052 と PPS の接合材が容易に破断することを抑制することができた。PPS / A5052 の組み合わせにおいて、500 rpm と 2000 rpm の条件では接合材を得ることができず、1000 rpm と 1500 rpm の場合に接合材を得ることができた。

1500 rpm で接合した PPS / A5052 接合材の接合部断面を図 2 に示す。中心部において A5052 が PPS 側に張り出すように変形し、それに伴い PPS 板材の厚さが減少した。図 3 に接合部の断面観察結果を示す。接合界面の反応層内で EDX 分析を行った結果、A5052 由来と考えられる Mg, Al, PPS 由来と考えられる C のほか、O が検出された。主に A5052 中の Mg が O と反応したものと考えられた。

PPS / A5052 接合材の引張せん断試験の結果、1500 rpm の場合は図 4 に示すように試験片は 3 本とも PPS 母材で破断した。1000 rpm で接合した試験片は 3 本とも接合界面で破断した。引張せん断試験中の破断荷重を図 5 に示す。1000 rpm では最大荷重 474 N, 1500 rpm では 572 N を示し、回転数を最適化することで引張せん断強度は向上した。

図6に PPS / A5052 の摩擦攪拌重ね接合中の最高到達温度を示す。TG/DTA 分析の結果、PPS の融点は 272℃であり、熱分解はおおよそ 450℃で生じた。接合材を得ることができた 1000 rpm, 1500 rpm の条件では Al 合金の最高到達温度は、PPS の融点以上熱分解温度以下であり、この温度範囲で接合し得ることが分かった。

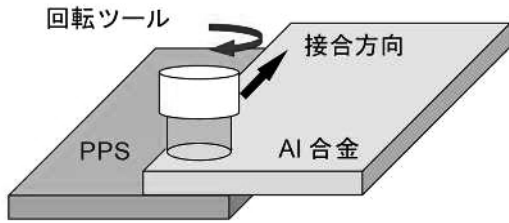


図1 PPSとアルミニウム合金の摩擦攪拌重ね接合 図2 PPSとA5052摩擦攪拌重ね接合(1500 rpm)後の断面

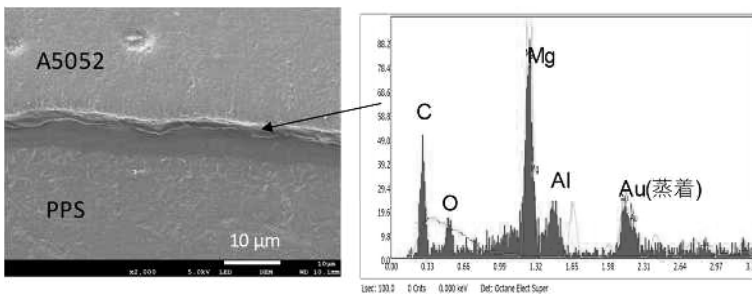


図3 PPSとA5052の接合界面断面(1500 rpm): (a) 接合界面, (b) EDX分析結果

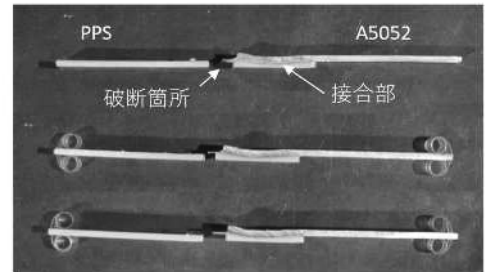


図4 引張せん断試験後のPPS/A5052接合材(1500 rpm)外観

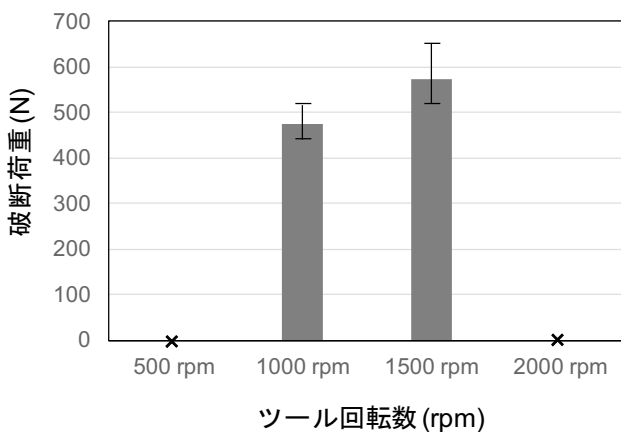


図5 PPS/A5052接合材の引張せん断試験結果

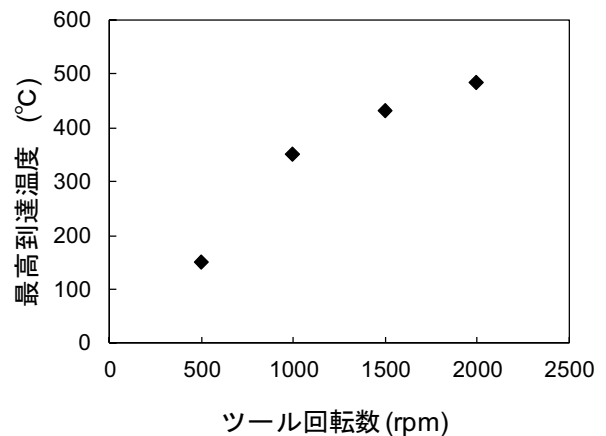


図6 PPS/A5052の摩擦攪拌重ね接合中の最高到達温度

(共同研究分野：接合界面機構学分野)

高 Mn 鋼の摩擦攪拌接合技術の確立と接合機構の解明

物質・材料研究機構 柳樂 知也

1. 目的

近年、Fe-Mn-Si 基の合金をベースとして開発された Fe-15Mn-10Cr-8Ni-4Si 合金(以下、FMS 合金と呼ぶ)は、優れた低サイクル疲労寿命を有しており、新たな制振ダンパー材料としての応用が期待されている。ただしアーク溶接などの熔融溶接法では、オーステナイト単相で凝固するため、凝固割れが生じやすく、構造体化のためには溶接性の問題を克服することが課題となっている。一方、固相接合である摩擦攪拌接合(FSW)では、接合ツールの開発や接合条件の最適化により、従来の Al 合金などの低融点金属だけでなく、炭素鋼、ステンレス鋼などの Fe 系合金に対しても健全な接手の作製が可能となっている。そこで本研究では、熔融溶接では溶接が困難な FMS 合金に対して FSW による接手の作製を行い、接合性について評価を行った。また、FSW 中の組織形成は、積層欠陥エネルギーに強く依存することが知られている。そこで $Ag(22 \text{ mJm}^{-2})$ と同程度の低い積層欠陥エネルギーを有する FMS 合金における FSW 中での微細組織の形成機構についても調査を行った⁽¹⁾。

2. 実験方法

Fe-15Mn-10Cr-8Ni-4Si 組成の厚さ 2 mm の供試材(100 mm×100 mm)に対して、Stir in plate で FSW を行い、接合性について調査した。ツールの移動速度は 300 mm/min とし、ツールの回転速度を 300、500、700、900 rpm の 4 種類の接合条件で実験を行った。

一方、微細組織形成の調査については、FSW 中に液体 CO₂ を噴射して組織を凍結させる急速冷却 FSW 法、回転しているツールを瞬間的に引き抜く stop action 法、試験片の突き合わせ面にマーカー材料を挿入して材料流動の経路を調べるマーカー挿入法を組み合わせ接合を行った。供試材の突き合わせ面に、厚さ 0.2 mm の純 Ni シートをマーカー材料として挿入した。ツールの移動速度は 100 mm/min であり、ツールの回転速度 400 rpm および 600 rpm の二種類の接合条件で実験を行った。組織の観察位置は、試料の上表面から 0.3 mm の位置のキーホール水平面(ショルダー影響部)とした。マーカー材料の分布(図 2(a)の-8 から 6)に沿って、FE-SEM/EBSD による組織観察、結晶方位分布などの評価を行った。

3. 実験結果及び考察

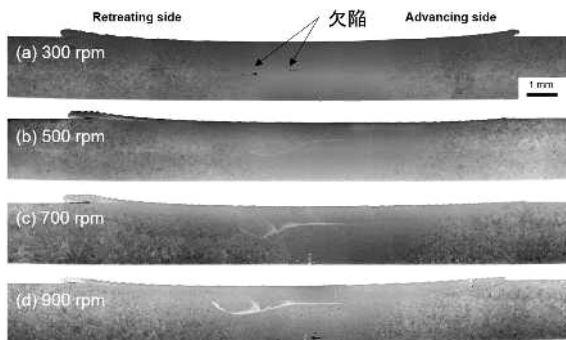


図 1 接手の垂直断面のマクロ写真

図 1 に各回転数における FSW 接手の垂直断面のマクロ写真を示す。ツールの回転数 300 rpm の条件では、入熱不足によるトンネル状の欠陥が形成されたが、ツールの回転数 500 rpm 以上の条件では欠陥のない健全な接手を作製することが出来た。図 2(a)にツールの移動速度 100 mm/min、回転速度 400 rpm の条件における水平面のマクロ写真を示す。マーカー材料は、未接合部(x=-8)からキーホールの周囲に向かって、連続に変化しており、キーホール前方の x=-3 付近においてマーカー材料が大きく変形していた。x=-3、-2 での IPF および粒界マップを図 2(b-e)に示す。オーステナイト相の結晶粒は塑性変形を受けて

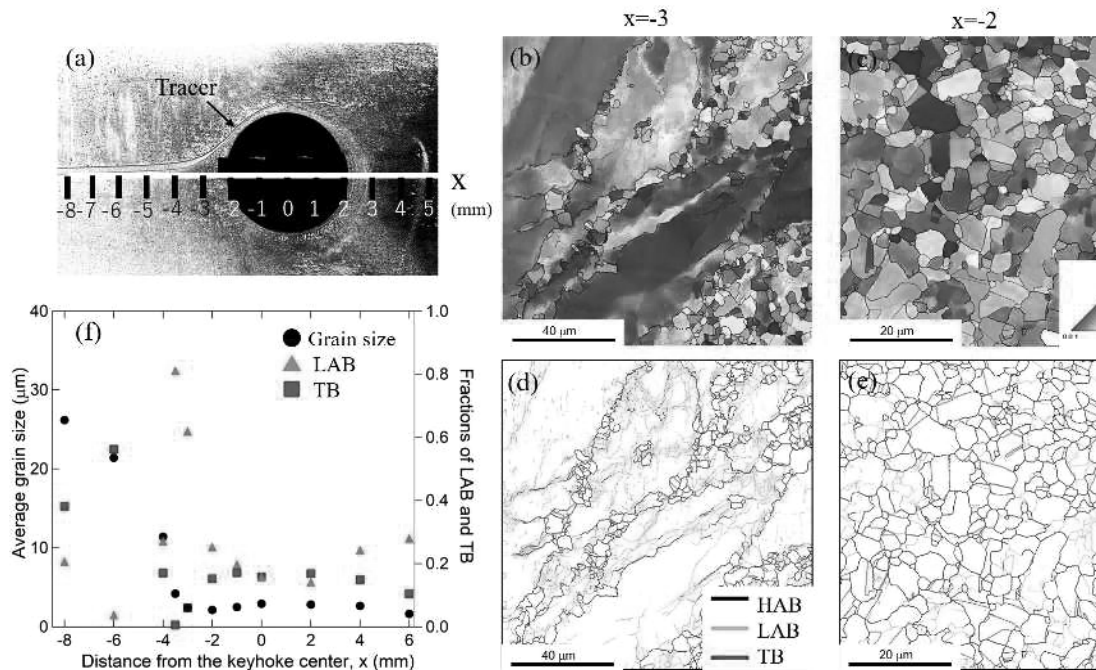


図2 (a)水平面のマクロ写真、 $x=-3$ 、 -2 での(b-c)IPFマップ(d-e)粒界マップ(f)各位置(x)における平均結晶粒径、LAB(低角粒界)およびTB($\Sigma 3$ 双晶粒界)

おり、特に粒界近傍で低角粒界の割合が高いことが分かる。また、粒界に沿って微細な結晶粒が多数分布しており、粒界バルジング(粒界の張り出し)によって再結晶粒が形成されていた。つまり、銀や黄銅など積層欠陥エネルギーの低い材料の FSW で一般的に観察される不連続動的再結晶によって、結晶粒の微細化が起きていることが明らかとなった。また、図 2(f)の全体の変化から、 $x=-2$ 以降は、焼鈍双晶の形成と粒成長が動的にバランスし、結晶粒径はほぼ同一であった。

4. 結論

高 Mn 系制振ダンパー合金において FSW による接手の作製を行った。また、stop action 法とマーカー挿入法を組み合わせた急速冷却 FSW を用いて微細組織形成機構の解明を行い、以下の結論を得た。

- (1) 板厚 2mm においてツール回転速度 500rpm 以上、移動速度 300mm/min の条件下で欠陥のない健全な接手の作製が出来た。
- (2) マーカー材料が大きく変形するツールの近傍の領域において、結晶粒の微細化が起こった。これは、転位密度差を駆動力とする粒界バルジングと高転位密度領域からの直接的な核生成による不連続動的再結晶に起因する。積層欠陥エネルギーが同程度の黄銅や Ag と類似した組織形成を示した。
- (3) 接合温度が上昇すると、焼鈍双晶の割合が増加するが、粒成長の寄与が大きいため粗大化した。また、最終的な結晶粒径は、焼鈍双晶の形成と粒成長のバランスで決定されると考えられる。

参考文献

- 1) 柳樂知也、Ilya Nikulin、中村 照美、澤口 孝宏、森貞 好昭、藤井 英俊、“高 Mn 系制振ダンパー合金の FSW と組織形成機構” 溶接学会 2021 年度春季全国大会、2021 年 4 月 14 日-19 日。

(共同研究分野：接合界面機構学分野)

摩擦圧接を用いたポーラスアルミニウムと樹脂の接合

群馬大学 大学院理工学府 知能機械創製部門

松島慶幸, 安藤瑞季, 半谷禎彦

1. 目的

ポーラスアルミニウム (Al) は Al 内部に多数の気孔を有する多孔質材料である。そのため、緻密材における軽量化の限界を超える大幅な軽量化が可能である。また、ポーラス化を行うことで、衝撃吸収性や吸音性、断熱性などの優れた機能を持たせることができる。このような性能を生かし、自動車のクラッシュボックスやバンパーなどの部材や、構造材、防音壁などへの適用が期待されている。

近年、自動車や鉄道車両などの輸送用機器分野においては、二酸化炭素排出量削減や低燃費化実現を目指し各種部材の軽量化が要求されている。このようなことから、軽金属やプラスチックなどの軽量材料の適用が拡大している。また、異なる材料を組み合わせたマルチマテリアルが軽量化をはじめ様々な機能を付与することのできる材料として注目されている。そのため、ポーラス Al においてもマルチマテリアル化を実現することで適用範囲の拡大が期待される。最近ではポーラス金属と樹脂の接合について、インクリメンタルフォーミングによるポーラス金属と樹脂板の接合が報告されている。

ポーラス Al の作製方法の一つにスペーサー法がある。スペーサー法で作製したポーラス Al はスペーサーの形状が転写されオープンセル構造の気孔形態が得られる。そのため、安定した気孔形態を得ることができる。また、スペーサーの添加量による気孔率の制御も容易である。

そこで本研究では摩擦圧接を用いて、放電プラズマ焼結法 (SPS) より作製したオープンセル構造を有するポーラス Al と樹脂板の接合を試みる。オープンセル構造のポーラス Al を用いることで気孔-樹脂間でのアンカー効果による接合が期待される。また、接合条件や接合面の観察、引張試験による破断面観察を行い、ポーラス Al と樹脂板の接合が可能か検討する。

2. 研究方法

Fig. 1 にオープンセルポーラス Al の作製手順を示す。出発材として純 Al 粉末 (粒径約 20 μm) と NaCl 粉末 (粒径 300-425 μm に整流) を用いた (Fig. 1 (a))。ポーラス Al の気孔率が 70% となるように純 Al 粉末と NaCl 粉末の混合粉末を作製した (Fig. 1 (b))。作製した混合粉末を黒鉛型に充填し放電プラズマ焼結を行った (Fig. 1 (c))。焼結後、ポーラス Al を黒鉛型から取り出し水洗することでスペーサーである NaCl を除去し (Fig. 1 (d))、オープンセル構造を有する直径 20 mm のポーラス Al を得た (Fig. 1 (e))。以上のポーラス Al を 2 つ作製した。

Fig. 2 にポーラス Al と樹脂の接合方法を示す。まず、構造用接着剤を用いて鉄棒 ($\Phi 20$) にポーラス Al を取り付けた (以後ツールと呼ぶ)。ツールを主軸に取り付けた後、エポキシ樹脂板 (縦 50mm×横 50mm×厚さ 5mm) を万力に固定する。この際、樹脂版の両端に鉄棒を設置して挟み込んだ。設置後、ツールを回転させ樹脂版に押し込んだ (Fig. 2 (a))。その後押し込んだ状態を数秒間保持した (Fig. 2 (b))。条件としては、ポーラス Al の回転数 700 rpm, 押し込み量を 0.5 mm とし、保持

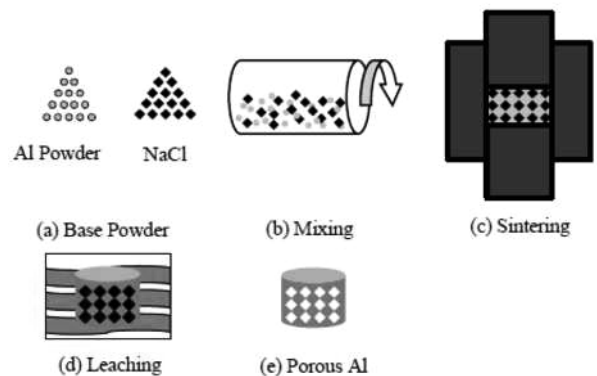


Fig. 1 Schematic illustration of fabricating porous Al

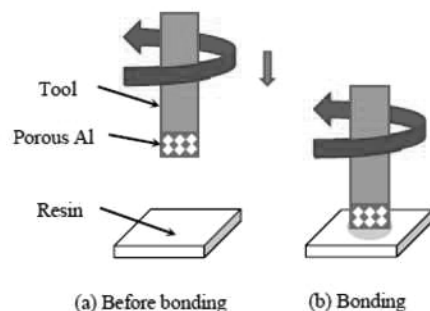


Fig. 2 Friction welding of porous Al and resin

時間 30 s (Sample A), 15 s (Sample B) とした。保持後、ツールを回転させたまま上昇させた。

摩擦圧接後、引張速度 1mm/min の条件で引張試験を実施し、破断面の観察を行った。

3. 実験結果

Fig. 3 に摩擦圧接を用いた接合の様子を示す。押し込みを保持している際に樹脂が削れている様子がわかる。また、このときに熔融した樹脂の表面がポーラス Al のオープンセル構造の気孔中に侵食していくと考えられる。数秒間保持したのちにツールを回転させたまま上昇させた。上昇した際に、ポーラスと樹脂が剥がれることは見られなかったため接合は可能であると考えられる。

Fig. 4 に Sample A の摩擦圧接後の接合面と引張試験後の破面を示す。接合面を見ると中心部が黒くなり、その外側も円を描くように黒くなっている様子が確認できる。この黒くなっている箇所がアンカー効果によって接合されていると考えられる。ポーラス Al の破面を見ると中心部とその付近がえぐれている様子を確認できる。また、樹脂の破面を見ると、ポーラス Al が樹脂に付着している様子を確認できる。そのため、これらの箇所は接合できていると考えられる。

Fig. 5 に Sample B の接合面と引張試験後の外観図を示す。

接合面を見ると中心部の広い範囲が黒くなっている様子

がわかる。こちらも Sample A 同様にアンカー効果により接合されているものと考えられる。外観図を見ると樹脂に亀裂が生じて割れている様子を確認できる。これは引張試験時、ポーラス Al と樹脂の破断前に生じたものであり、中心部の接合が強固であったためであると考えられる。以上から、Sample A, B ともに接合不十分な箇所は見られたものの、ポーラス Al と樹脂の接合は可能であると考えられる。また、接合状態が異なるのはツールの保持時間の差による温度分布の違いなどが考えられる。今後接合中の樹脂の温度を測定し、押し込み量や保持時間の検討を行うことで接合状態の改善に繋がると考えられる。

4. 結言

本研究ではポーラス Al と樹脂の接合を試みた。摩擦圧接を用いることでポーラス Al と樹脂板の一部を接合することができた。引張試験から強固な接合が達成できたことが確認された。

謝辞

本研究の一部は、国立大学法人大阪大学接合科学研究所共同研究利用のもと、藤井英俊教授のご指導により行われました。ここに記して感謝の意を表します。

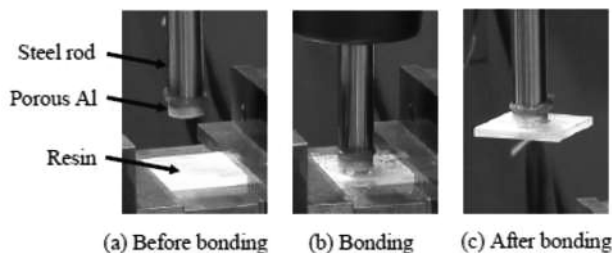


Fig. 3 Bonding behavior

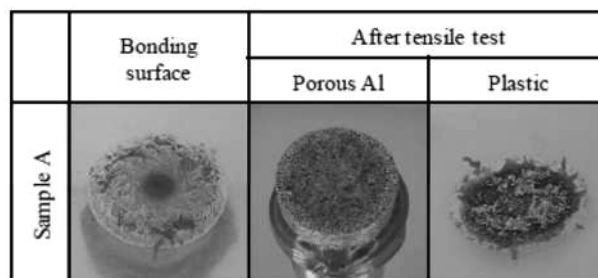


Fig. 4 Bonding surface and fracture surface

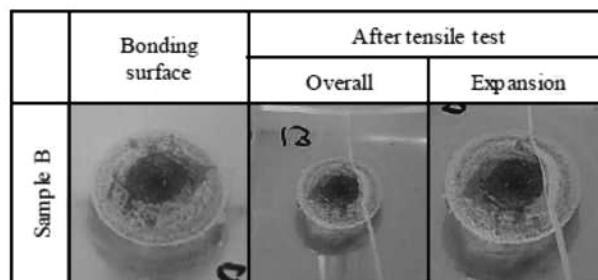


Fig. 5 Bonding surface and fracture surface

(共同研究分野：接合界面機構学分野 藤井英俊教授)

発泡アルミニウムへのプレス加工が気孔形状に及ぼす影響の X 線その場観察

群馬大学 大学院理工学府 知能機械創製部門

川戸大輔, 大橋政孝, 半谷禎彦

1. 目的

ポーラスアルミニウム(Al)は内部に多くの気孔を有する多孔質材料である。多孔質構造は軽量性, 断熱性, 衝撃吸収性などに優れており, 自動車や輸送機器などの部材としての利用が期待されている。しかし, 形状付与を行うのが困難であるという問題があり, 常温のポーラス Al にプレス加工のような大きな荷重のかかる加工法で加工を行ってしまうと内部の気孔が破壊され緻密となり, ポーラス Al の持つ特性が失われてしまう。したがって, 内部の気孔が破壊されないような加工法の検討が必要である。

過去の研究より, プリカーサの発泡過程でプレス加工を行うことで, 気孔形状を維持したままポーラス Al の形状付与を行うことができることが分かっている。これにより, ポーラス Al の特性を保ったまま形状付与を行うことが可能である。しかし, プレス加工を行っても気孔が扁平にならずに気孔形状を維持できる理由については分かっていない。また, 過去にプリカーサの発泡過程でプレス加工中の気孔変形挙動を X 線透過により観察したが, 多くの気孔がポーラス Al 全体に生成しており, X 線画像中に多くの気孔が映り, 気孔がどのような挙動をしているかを詳細に観察することができなかった。

本研究では, ポーラス Al 内部で発生する 1 つの気孔について焦点を当て変形挙動を調査するため, 2 枚のカーボンシートにプリカーサを挟み込み, X 線照射方向の気孔の生成を制限した。プリカーサを両側から拘束した状態で集光装置を用いて加熱発泡させ, X 線透過により発泡過程からプレス加工の様子の非破壊観察を試みた。また, 発泡した試料に対して X 線 CT 撮像を行い, プレス加工の有無による気孔形態の比較を行った。

2. 研究方法

出発材として Al-Si-Mg 系合金である AC4CH 粉末を用いた。さらに発泡剤として TiH_2 粉末, 気孔形態安定剤として Al_2O_3 粉末を用いた。 TiH_2 粉末と Al_2O_3 粉末を混合したものを黒鉛型に充填させ, 上下のパンチで圧粉し, 放電プラズマ焼結(SPS)により焼結した。焼結条件は圧縮圧力 50 MPa, 焼結温度 520 °C, 保持時間 5 分で行った。そのようにして作製したプリカーサを, 厚さ 3 mm 程度に切削し Fig.1 のように 2 枚のカーボンシートに挟み, ハロゲンランプを用いた集光装置により加熱発泡を行った。プリカーサの大きさが発泡によって十分に大きくなった時, 銅板を用いてプレス加工を行った。プレス加工中 X 線透過により気孔の変形挙動を撮影した。また, 比較のためプレス加工を行わず発泡のみのポーラス Al も同様にして作製した。更にそれぞれのポーラス Al に X 線 CT 撮像を行い, 気孔の円形度・気孔率を算出した。

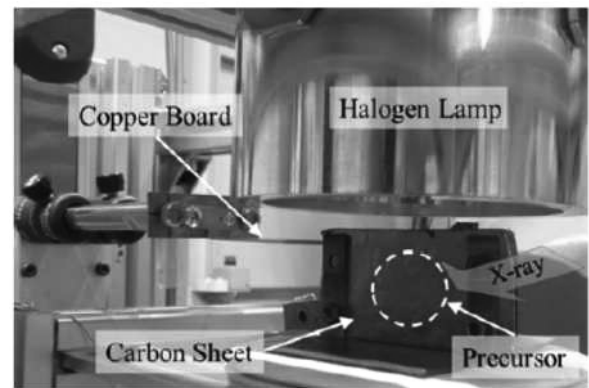


Fig.1 Experimental setup

3. 実験結果

Fig.2 に加熱発泡させ, プレス加工中の様子を撮影したポーラス Al の X 線透過画像の一部を示す。(a)から(c)にプレス前, プレス途中, プレス後と順に示している。画像より, 高温下でプレス加工を行うと, ポーラス Al 全体が横方向に広がるよう変形していることがわかる。ポーラス Al 内部に生成した気孔の動きに着目すると, ポーラス Al の変形に追従するように流動し, さらには画像中矢印で示している箇所のように気孔同士合体していることが確認できる。このことから流動することでプレス加工によってかかる力を分散し, また気孔同士合体することでその形状を保っていると考えられる。また, 図中にて丸で囲った範囲で緻

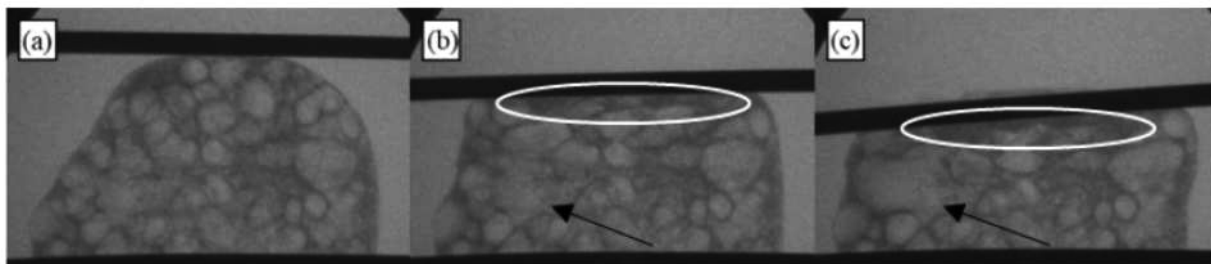


Fig.2 X-ray images of porous Al (a)before, (b)during, and (c)after press working

密化が生じているのは、両サイドをカーボンシートによって拘束されていることで摩擦が生じ、ポーラス Al の表皮からガス抜けが生じているためだと考えられる。本研究で行ったような発泡を制限するための壁を用いた方法は上記のように摩擦により表皮からガス抜けしてしまうため、実際の加工には不向きだと考えられる。しかし、気孔の追跡の容易さと壁による摩擦の発生はトレードオフの関係にあり、本研究では気孔1つの挙動を調査することが目的であるため、気孔の追跡の容易さを優先した。

Fig.3(a)に発泡のみ行ったポーラス Al, (b)に発泡させた後プレス加工を行ったポーラス Al の外観図を示す。画像より、高温下でプレス加工を行うことによりポーラス Al は破壊されず、平面に加工できていることが確認できる。さらに Fig.4(a)に発泡のみ行ったポーラス Al, (b)に発泡させた後プレス加工を行ったポーラス Al の CT 画像を示す。画像より気孔はポーラス Al 全体に均一に生成していることが確認できる。これらのポーラス Al 全体の CT 画像に 2 値化処理を施し気孔の円形度、気孔率の平均を算出した結果、円形度が(a)では 0.68, (b)では 0.64, 気孔率は(a)では 63.6%, (b)では 60.6%とそれぞれの値で大きな差は生じなかった。このように、今回 X 線透過を行い観察したサンプルは、内部の気孔形状を維持していることが確認できた。

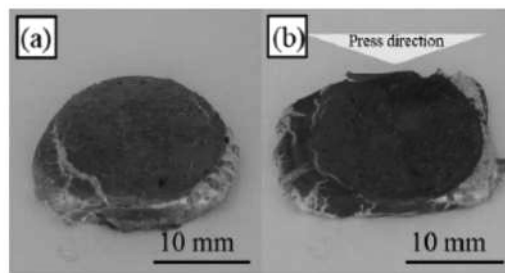


Fig.3 Porous Al (a)without and (b)with press working

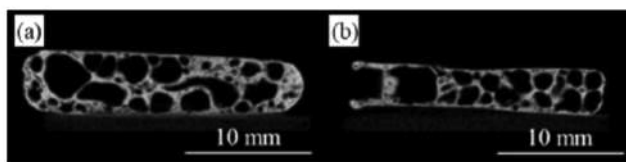


Fig.4 CT images of (a)without and (b)with press working

4. 結言

本研究では、粉末冶金法によって作製したプリカーサをカーボンシートによって挟み込み、X 線照射方向の発泡を制限した状態で加熱発泡させ、その発泡過程において発泡後にプレス加工を行い、プリカーサ内部の気孔の X 線透過動画を撮影した。これにより、プリカーサ内部の気孔は流動または気孔同士合体することでその形状を維持していることが示唆された。なお、プレス加工を行ってもポーラス Al 内部の気孔の円形度や気孔率の値には大きな差はなく、今回 X 線透過によって撮影したサンプルは気孔形状を維持したものについて行っていることを確認した。

謝辞

本研究の一部は、国立大学法人大阪大学接合科学研究所共同研究利用のもと、藤井英俊教授のご指導により行われました。ここに記して感謝の意を表します。

(共同研究分野：接合界面機構学分野 藤井英俊教授)

異種合金からなるポーラス金属の作製

群馬大学 大学院理工学府 知能機械創製部門

永井孝直, 半谷禎彦

1. 目的

ポーラスアルミニウム (Al) は内部に気孔を有する多孔質材料である。そのため、アルミニウム合金に比べて、軽量性、衝撃吸収性、断熱性、吸音性などに優れている。また、母材の種類や気孔形態によって特性が異なるので、特性の異なるポーラス Al を母材内部で連続的に変化させることによって、機械的性質を変化させた傾斜機能ポーラス Al の作製が可能である。傾斜機能ポーラス Al が作製可能になれば、自動車や輸送機器などの安全性を求める工業製品への利用が期待できると考えられる。

本研究では、プリカーサ法を用いて傾斜機能ポーラス Al の作製を試みた。過去の研究では、摩擦攪拌接合の際にツールを走査したときに発生する摩擦熱を利用した加熱実験で単一ポーラス Al の作製が実現した。しかしながら、ツール走査の後半になるほど、摩擦熱が蓄積され温度が徐々に増加することが示唆された。よって本研究では、摩擦熱が徐々に増加することを利用して、融点の異なる異種合金の同時発泡を試みた。

2. 研究方法

本研究では、母材として ADC12 (Al-Si-Cu 系アルミニウム合金) 板材(固相線温度 515°C, 液相線温度 580°C)と A6061 (工業用純アルミニウム) 板材(固相線温度 582°C, 液相線温度 652°C)を用いた。発泡剤に水素化チタン (TiH₂), 気孔形態安定剤にアルミナ (Al₂O₃) のそれぞれの粉末を用いた。これらの混合粉末を、各種 2 枚の板材の間に挟みこんで、摩擦攪拌法によって、板材と粉末を攪拌させながら 2 枚の板材を接合する。粉末の添加量を、板材の攪拌領域質量に対して TiH₂ を 1 mass %, Al₂O₃ を 5 mass % とした。Fig. 1 で示したように傾斜機能ポーラス Al のプリカーサは、上記の方法で作製した各種合金の積層板の攪拌領域同士を、摩擦攪拌接合によって接合して作製する。そして、攪拌領域から切り出したものが傾斜機能ポーラス Al の前駆体であるプリカーサとなる。このプリカーサを加熱することによって発泡し、傾斜機能ポーラス Al が作製される。

加熱実験の外観図を Fig. 2 に示す。20 mm×15 mm×6 mm に切り出した傾斜機能プリカーサを、Fig. 3 に示す溝を持つ 250 mm×100 mm の鉄板の溝に入れ込む。この時、鉄板とプリカーサの間には、発泡後に鉄板とポーラス Al が容易に分離できるように、厚さ 0.2 mm の銅板を挟み込む。次に、高速回転させたツールを、鉄板に押し当てて走査させて、摩擦熱を発生させて加熱し、プリカーサを発泡させる。ツール角度 0°, ツールの回転数 1000 rpm, ツール荷重 1500 kg とした。走査速度は 10 mm/min(条件 A と呼ぶ)

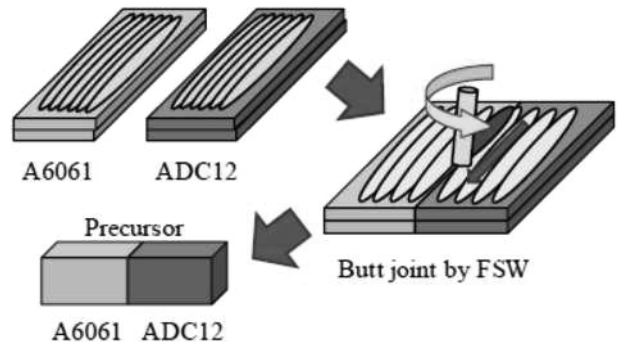


Fig. 1 Fabrication procedure of precursor of functionally graded porous aluminum

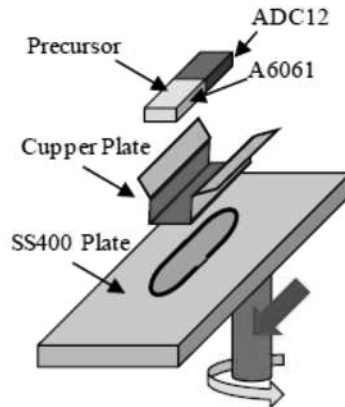


Fig. 2 Experimental schematic

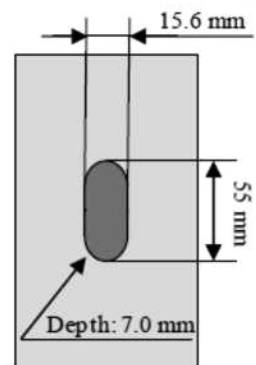


Fig. 3 The groove of the SS400 plate

と 20 mm/min(条件 B と呼ぶ)で行った。

3. 実験結果

Fig. 4 に、本実験で作製した傾斜機能ポーラス Al の外観図と X 線 CT 画像を示す。条件 A の X 線 CT 画像では、A6061 側の気孔が ADC12 側と比較して大きいのがわかる。これは、加熱過多となつてしまい、気孔同士が結合して気孔の粗大化が起こったためである。また、A6061 側の接合部付近が緻密であることがわかる。これは、A6061 側の気孔の粗大化に伴って生じたものと考えられる。次に、走査速度が 20 mm/min の条件 B では、

他の条件よりも母材内部に細かくて均一なポーラス構造がみられ、良好に発泡がなされた。走査速度を速くすることによって、摩擦熱の発生を抑えられることがわかった。接合部付近でも発泡がなされているのがわかる。なお、走査速度 30 mm/min で行った場合、加熱が不足し十分に発泡できなかった。

よって、すべての条件の中で、走査速度 20 mm/min である条件 B が最も内部の気孔形態が安定していて、母材内部で合金の種類が連続的に変化している。条件 B の加熱実験時のプリカーサの発泡挙動を、Fig. 5 に示す。ADC12 の方が体積の増加が大きいのがわかる。しかし、外観図および X 線 CT 画像を見るとどの条件においても、ADC12 側が大きく発泡しているのがわかる。ポーラス Al 作製後の利用性を考慮すると、ADC12 と A6061 ができるだけ均等な大きさになるように発泡することが望ましく、今後の課題である。また、ツールの走査速度を途中で変化させることができれば、ADC12 と A6061 の組み合わせだけではなく、さまざまな種類の合金の傾斜機能ポーラス Al の作製が可能であると考えられる。

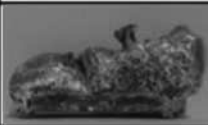
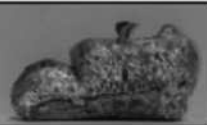
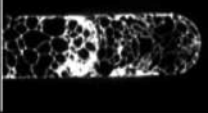
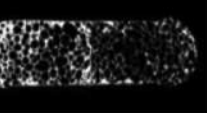
4. 結言

摩擦熱を利用した発泡実験で得られた結言を以下に示す。

- 1) ツールの走査速度が 10 mm/min だと加熱過多になってしまい、母材内部の気孔形態が不均一になってしまう。
- 2) 走査速度 20 mm/min で内部の気孔が均一で良好に発泡がなされた。

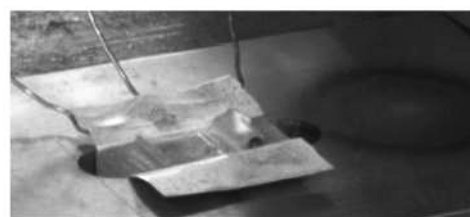
謝辞

本研究の一部は、国立大学法人大阪大学接合科学研究所共同研究利用のもと、藤井英俊教授のご指導により行われました。ここに記して感謝の意を表します。

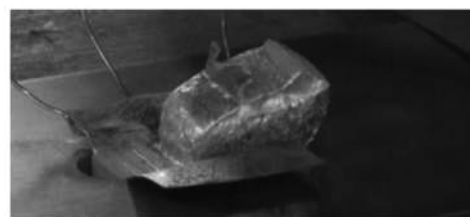
Conditions	A	B
Scan speed [mm/min]	10	20
Appearance of test piece		
X-ray CT image		

A6061 ADC12 A6061 ADC12

Fig. 4 Obtained of functionally graded porous Al



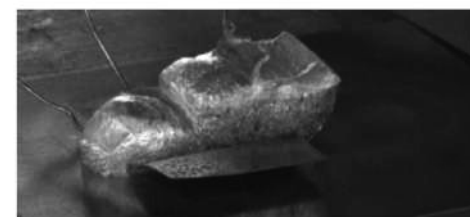
(a) Before heating



(b) Foaming of porous ADC12



(c) Foaming of porous A6061



(d) After heating

Fig. 5 Foaming behavior

(共同研究分野：接合界面機構学分野 藤井英俊教授)

摩擦攪拌接合を利用したプリカーサ作製と発泡の同時プロセスの開発

群馬大学 大学院理工学府 知能機械創製部門

諸橋寛海, 半谷禎彦

1. 目的

ポーラスアルミニウム（ポーラス Al）は、多数の気孔を有しており、軽量で衝撃吸収性に優れていることから、自動車の構造材料などへの利用が期待されている。また近年、自動車用部材の接合に摩擦攪拌接合(Friction Stir Welding: FSW)が用いられるようになってきている。ポーラス Al 作製法の 1 つである摩擦攪拌法は、FSW により発泡剤を均一に攪拌してプリカーサを作製する方法である。作製したプリカーサを、電気炉などにより加熱し発泡させることでポーラスアルミニウムを作製する。しかし、この方法ではプリカーサを作製した後に、電気炉に入れ発泡させるという 2 つの工程が必要となる。過去の研究より FSW により作製したプリカーサを、別工程であるが、FSW 中の摩擦熱を用いて発泡させることが可能であると分かっている。この方法では、鉄板に溝を付けプリカーサをはめ込み、下からツールを鉄板に当て高速回転させながら走査することで、発生した摩擦熱を用いて発泡させている。今後、Fig.1 の様に上ツールによって FSW を行い、同工程で下ツールによって発生した摩擦熱で発泡まで行うことが出来れば、工程数を減らせると考えられる。

そこで本研究では、基礎実験として上ツールにおいてどのような走査速度で発泡剤の攪拌が十分行え、良好なプリカーサを作製できるかの検討を行った。本研究では、鉄板に溝を付け Al 板をはめ込み、プリカーサ作製を試みた。そして作製したプリカーサにおいて光加熱を用いて発泡させポーラス Al を作製した。ポーラス Al の出発材としてダイカスト用 Al 合金 ADC12 (Al-Si-Cu 系合金) を使用し、作製したプリカーサは切り出し表面を研磨することで、攪拌状態の検討を行った。また、作製したポーラス Al を X 線 CT 撮像することで、発泡しているか、気孔の有無や形態の検討を行った。

2. 研究方法

鉄板 (250 mm×100 mm×10 mm) を 1 枚用意した。鉄板は SS400 を用いており、Fig.2 に示すように、フライス盤を用いて長さ 170 mm、幅 25 mm、深さ 4 mm の溝を付けた。そして、その溝の中心に長さ 155 mm、幅 10 mm、深さ 3 mm の溝を付けた。次に原材料として ADC12 板材 (厚さ 3 mm) を細いもの (10 mm×150 mm×3 mm) と太いもの (25 mm×150 mm×3 mm) の 2 枚を作製した。さらに、発泡剤として TiH₂、気孔形態安定剤として Al₂O₃ を用意した。これらの粉末の添加量は、上記の様に作製した ADC12 板材の攪拌領域質量に対して TiH₂ を 1 mass%

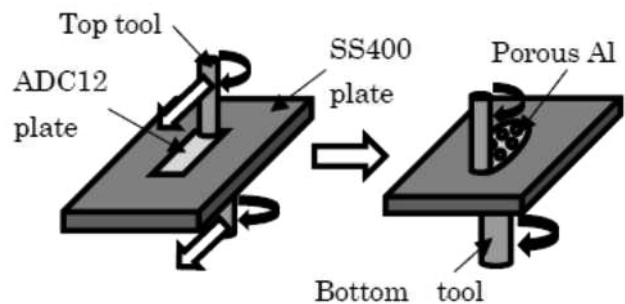


Fig.1 Schematic diagram of FSW

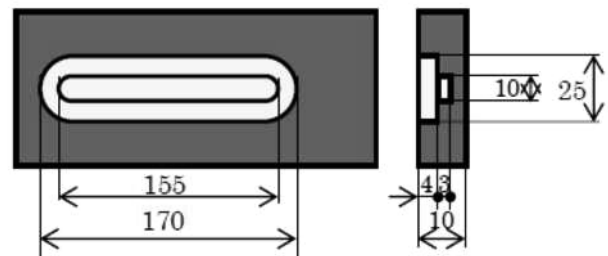


Fig.2 Dimensions of SS400 plate after milling

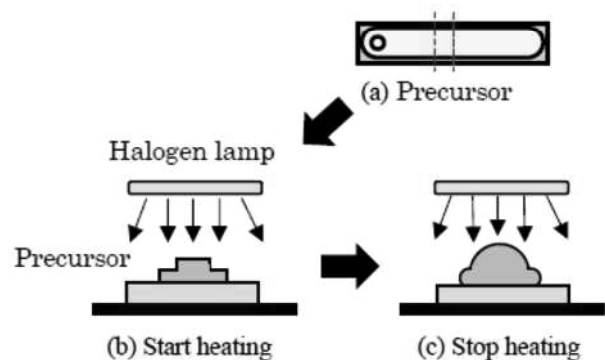


Fig.3 Foaming procedure using light heating

Speed [mm/min] Number of pass	10-1	20-1	30-1	40-1	50-1	100-2	100-4
Precursor cross section							
Porous Al							
X-ray CT image							
Porosity [%]	63	60	61	70	60	64	50

Fig.4 Experimental result

Al₂O₃ を 5 mass% とした。

はじめに細い ADC12 板材を鉄板の溝にはめ込み、その上に TiH₂ と Al₂O₃ の混合粉末を散布した。さらにその上から太い ADC12 板材を鉄板の溝にはめ込み重ね、これを FSW 装置に設置した。そして混合粉末の散布領域に対して FSW を行うことでプリカーサを作製した。FSW のツール走査条件は回転数 1000 rpm、ツール走査速度-パス数は 10 mm/min-1, 20 mm/min-1, 30 mm/min-1, 40 mm/min-1, 50 mm/min-1, 100 mm/min-2, 100 mm/min-4 の 8 条件を行った。パス数とは ADC12 にツールを走査させた回数である。

Fig.3(a)のように、作製したプリカーサを 10 mm 幅に切り出し、Fig.3(b)のように、ハロゲンランプの中央真下に置き、熱電対をプリカーサに挿入しプリカーサの温度を計測した。また、ハロゲンランプとプリカーサ上面との距離が 40 mm になるようにした。Fig.3(c)のように、プリカーサが発泡し、熱電対温度が 650°C になったところで、ハロゲンランプを消灯させた。これは ADC12 の液相線温度が 580°C であることから発泡するのに十分な温度であることを確認している。

3. 実験結果

Fig.4 よりプリカーサ断面を見ると発泡剤が攪拌されていることが分かる。10, 20 mm/min では粉が一部分に塊になっていることが分かる。30 mm/min から 100 mm/min では粉が全体的に分布していることが分かる。このことからツールの速度が発泡剤の攪拌状態に関係しており、一定以下の速度になると十分に攪拌できなくなることが分かった。また CT 画像を見ると攪拌不足のため、10, 20 mm/min では中心部分のみ発泡していることが分かる。30 mm/min から 100 mm/min ではそれぞれ十分に発泡していることが分かる。攪拌状態が良好であると、両端の緻密部にまで発生した気孔が入り込み発泡することが分かった。以上より、ツールの速度が一定以上であれば、良好な攪拌状態となり、十分な発泡が得られることが分かった。

4. 結言

- ・鉄板に ADC12 をはめ込むことで、プリカーサを作製することが出来た。
- ・一定以上のツール速度であれば、良好な攪拌状態が得られることが分かった。

謝辞

本研究の一部は、国立大学法人大阪大学接合科学研究所共同研究利用のもと、藤井英俊教授のご指導により行われました。ここに記して感謝の意を表します。

(共同研究分野：接合界面機構学分野 藤井英俊教授)

A1050 のボビンツール摩擦攪拌接合における
ショルダ縁部の曲率半径がバリの形成および接合部の板厚に与える影響

福井大学 三浦拓也, 苗暉淋

■緒言

ボビンツール摩擦攪拌接合 (BT-FSW: Bobbin Tool Friction Stir Welding) は一般的な摩擦攪拌接合 (FSW) で見られるキッシングボンドなどのルート欠陥を抑制するとともに, ツール荷重や拘束治具の削減が可能である. 一方, FSW と BT-FSW のいずれにおいても, ツールを材料に押し込むことで材料を攪拌するため, 接合部の板厚が減少するとともにバリや接合欠陥が発生し, 外観の悪化や接合部強度が低下してしまう問題点がある¹⁾. 特に, BT-FSW においては, 2つのショルダが材料の両側から押し込まれるため, バリの発生や板厚減少の問題がより深刻となる. 一旦減少した板厚を FSW によって元の厚さに回復するのは非常に難しいため, 接合時の板厚減少およびその一因であるバリの発生を低減することが重要である. Jiang らはショルダ縁部の曲率半径が比較的大きなボビンツールを使用し, 0.2 mm の押し込み量で BT-FSW を行った際にバリがほとんど発生しないことを報告している²⁾. しかし, BT-FSW においてショルダ形状を系統的に変化させた研究は少なく, ショルダ形状の特徴が接合部に与える影響は明瞭となっていない. そこで本研究では, BT-FSW における様々なツールショルダ縁部の曲率半径を使用した際の接合部最小厚さ, バリの発生, 引張特性や組織観察などの評価を行い, 接合部でのバリ, 接合欠陥の発生や板厚減少などに及ぼすツールショルダ縁部の曲率半径の影響を明らかにすることを目的とした.

■実験方法

供試材には板厚 2.0 mm, 200 mm×200 mm の A1050-O 板に用いた. ツール形状を Fig. 1 に示す. M6 の右ネジ付きプローブで連結された 2 つのショルダからなる固定式のボビンツールで, ショルダのフラット部直径 $F_s = 8$ mm およびツールギャップ 1.8 mm が一定で, ショルダ縁部の曲率半径 R_{sf} を 0.5 mm~6 mm の範囲で変化させた. 接合速度 v を 2000 mm/min, 回転速度 ω を 2000 rpm で固定し, Stir-in-plate で実験を実施し, 接合部の最小板厚やバリの高さの測定および引張試験を行った.

■実験結果及び考察

Fig. 2 に $R_{sf} = 1$ mm および $R_{sf} = 3$ mm の接合部終端周辺の 3 次元形状を示す. 図中では板厚方向を強調して示している. $R_{sf} = 1$ mm では接合部の後退側の縁部にバリの形成が認められる. 一方, $R_{sf} = 3$ mm では, ショルダが押し込まれる範囲が広いにも関わらず, バリの形成はほとんど見られない. Fig. 3 に R_{sf} を変化させた時の接合部の最小板厚および接合部バリ高さの表裏面平均を示す. R_{sf} を増加させると, バリの高さは減少することがわ

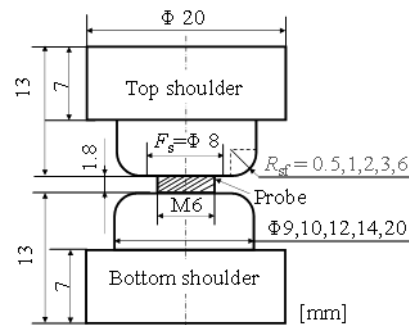
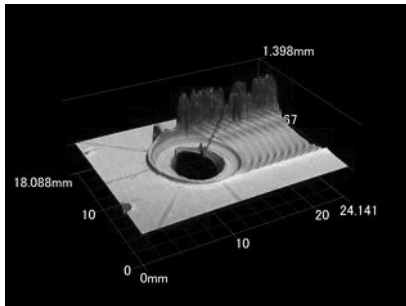
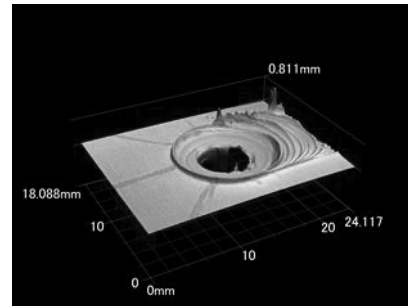


Fig. 1 Shape of BT-FSW tool



(a) $R_{sf} = 1 \text{ mm}$



(b) $R_{sf} = 3 \text{ mm}$

Fig. 2 3D surface analysis of welds with different shoulder fillet radii R_{sf}

($\omega = 2000 \text{ rpm}$, $v = 2000 \text{ mm/min}$)

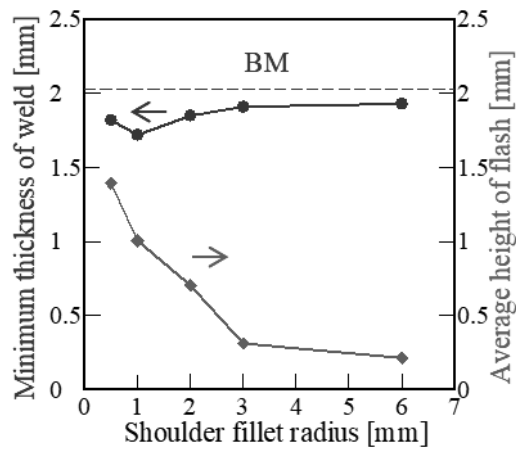


Fig. 3 Minimum thickness and average height of flash ($\omega = 2000 \text{ rpm}$, $v = 2000 \text{ mm/min}$)

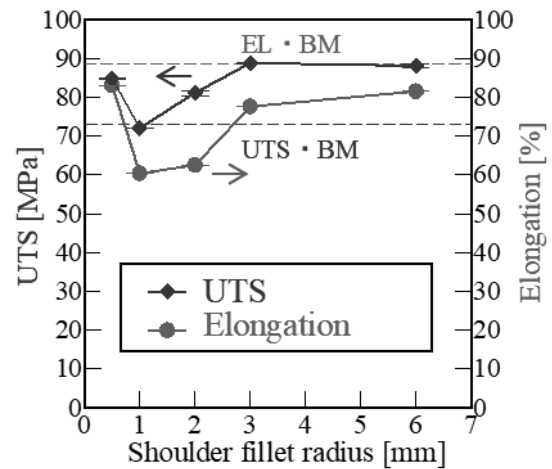


Fig. 4 Tensile properties of weld ($\omega = 2000 \text{ rpm}$, $v = 2000 \text{ mm/min}$)

かる。一方、接合部の最小板厚は、 0.5 mm から 1 mm で一旦減少し、 1 mm 以上では増加し、 3 mm 以上ではほとんど変化していない。これらの結果から、ショルダ縁部の曲率半径を大きくすることでバリの形成が抑制され、接合部の板厚減少も抑制されることが明らかとなった。

Fig. 4 に平行部が接合部の幅に収まるように切り出した試験片で行った引張試験の結果を示す。強度および伸びの傾向は、**Fig. 3** の接合部の最小板厚の傾向とおよそ一致しているが、 $R_{sf} = 0.5 \text{ mm}$ と $R_{sf} = 2 \text{ mm}$ および $R_{sf} = 3 \text{ mm}$ と $R_{sf} = 6 \text{ mm}$ において最小板厚と強度が逆転している。これは、ショルダ縁部の曲率半径が大きくなることでバリの形成および板厚の減少は抑制されるが、ツールと材料の接触面積が増加することで摩擦発熱量が増加し、接合部の組織が粗大となり、結果として強度が低下することと対応している。

参考文献：

- 1) M. K. Sued et al., Mater. & Design, Vol. 54 (2014), pp. 632-643.
- 2) W. Jiang et al., Mater. Trans., Vol. 60 (2019), pp. 2416-2425.

(共同研究分野：接合界面機構学分野)

銅コーティングオーバーパックに適用する摩擦攪拌接合技術の開発

¹秋田大学大学院理工学研究科, ²秋田県産業技術センター, ³NUMO (原子力発電環境整備機構)

宮野 泰征¹, 花井 惇弥¹, 木村 光彦², 鈴木 覚³, 小川 裕輔³

1. 緒言

高レベル放射性廃棄物を地層処分する際に封入する容器であるオーバーパックは、炭素鋼を基本材料としているが、高い耐食性を有する銅も代替材料の一つである。日本の NUMO (Nuclear Waste Management Organization of Japan, 原子力発電環境整備機構) はカナダの NWMO (Nuclear Waste Management Organization) との共同研究により、炭素鋼を基材とした容器の表層に銅の電気メッキ層を形成する銅コーティングオーバーパックの作製について検討を開始した。こうした異種金属の複合層を有する構造体の接合には、溶接施工技術の最適化も不可欠となるため、銅冷間溶射、摩擦攪拌接合、および溶接など複数の接合技術の開発が重要となる。本技術開発は、このうち摩擦攪拌接合技術の最適化を目的とした。

固相接合に類型される摩擦攪拌接合 (Friction Stir Welding, FSW) は大気中での異材接合に適した技術 (Fig. 1) であるだけでなく、熱変形などの溶接影響を回避できる自由度も大きい。また、入熱影響の制御性に優れることから凝固割れ発生リスク回避の効果も期待できる。

本研究では、銅コーティング層への FSW の適用性を評価するため、様々な条件で作製した継手の外観や断面を評価し、接合パラメータ (ツール回転速度、接合速度) の最適化を行い、銅コーティングオーバーパック用に施工した FSW 部の地層処分環境における耐食性をアノード分極試験によって確認した。

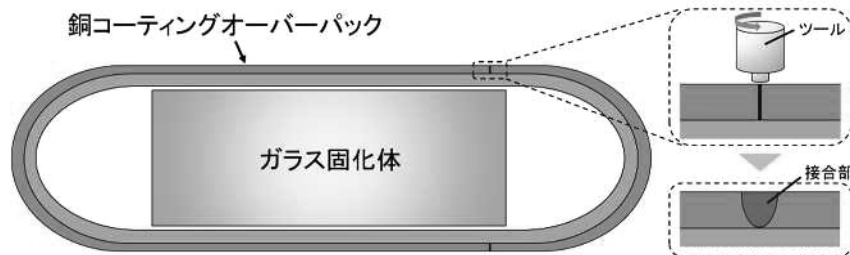


Fig. 1 銅コーティングオーバーパックへの FSW 適用概略図 (鈴木覚ほか, 銅と銅合金, 59, 1, 173 (2020)を参考に作成)

2. 摩擦攪拌接合 (Friction Stir Welding, FSW) 試験

供試材には無酸素銅 JIS-H3100 を使用した。化学組成は Cu:99.96%以上, O:0.001%以下であり、主な機械的特性として引張強さは 245~315 MPa, 伸びは 15%以上である。板材寸法は 350L×50W×3.0^tmm であり、突合せにて FSW を行った。ショルダー径 15 mm, プロブ径 6 mm, プロブ長 2.9 mm の円柱状のプロブを有する超硬合金 (WC 製) 製ツールを使用した。ツール回転軸のある主軸を Fig. 2 に示すように接合方向の反対側へ 3°傾けた前進角を設定した。接合中の供試材及びツールの酸化を防ぐために、Ar シールドガスを 18 L/min の流量で用いた。接合パラメータをツール回転速度: 200~1250 rpm, 接合速度: 100~950 mm/min の範囲でそれぞれ変化させて接合を行い、接合中の入熱量や熱履歴が異なる継手を合計で 28 条件作製した。

Fig. 3,4 に 650 rpm-600 mm/min の条件で接合した健全な継手の代表の外観および断面マクロ画像を示す。継手外観表面には接合箇所からは攪拌によって形成された接合部が確認され、裏波も確認できた。断面に欠陥はなく、突合せ部分に十分な攪拌が起きていることがわかる。

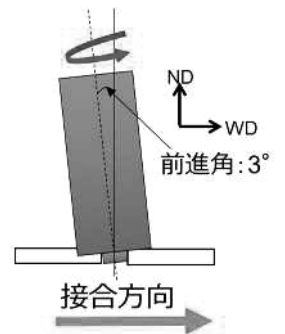


Fig. 2 FSW ツール概略図

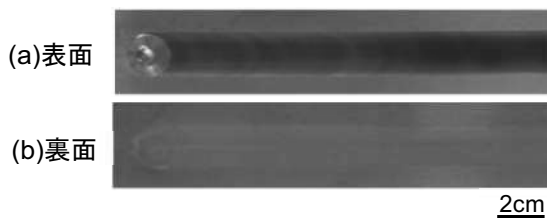


Fig. 3 FSW 継手(650 rpm-600 mm/min)外観

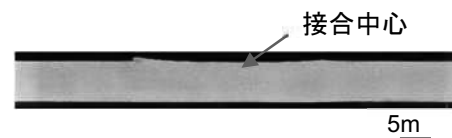
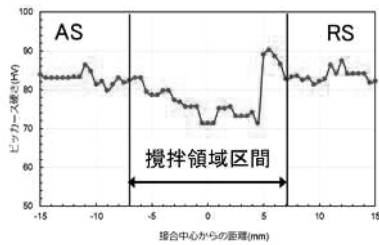


Fig. 4 FSW 継手(650 rpm-600 mm/min)断面

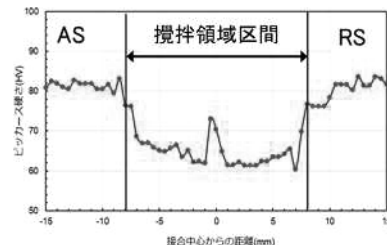
3. ビッカース硬さ試験

Fig. 5 に代表として(a)650 rpm-600 mm/min, (b)1250 rpm-900 mm/min の条件で得られた FSW 継手のビッカース硬度分布を示す。縦軸をビッカース硬さ、横軸を接合中心からの距離とし、攪拌領域区間を実線で示す。これら結果からツールが 1 回転する間に移動する距離である回転ピッチ（接合速度/ツール回転速度）の小さな条件では攪拌部組織の硬度低下が抑制される傾向をつかむことができた。これは回転ピッチが大きい条件と比べ、再結晶めであるた



(a) 650 rpm-600 mm/min

べて入熱が
時の粗大化
めと考えら



(b) 1250 rpm-900 mm/min

少な
が控え
れる。

Fig. 5 FSW 継手のビッカース硬さ試験結果

4. 継手引張試験

650 rpm - 600 mm/min, 1250 rpm - 900 mm/min の各条件で作製された継手に対して、接合方向と垂直な方向に接合中心が試験片の中心となるように切出し、平行部長さ 7mm の試験片を作製した。引張速度 1mm/min で試験を行った、応力ひずみ線図を Fig. 6 に示す。なお、ひずみの測定は評点区間内の 2 点を DIC 解析で実施している。攪拌部の硬度低下が大きい 1250 rpm - 900 mm/min の条件では、硬度低下が小さい 650 rpm - 600 mm/min の条件に比べ、降伏強度が約 20%ほど小さくなる傾向が示された。受入材の引張強度は 245 MPa 以上とされており、継手効率 80%以上を達成できた。伸びも比較的良好であった。

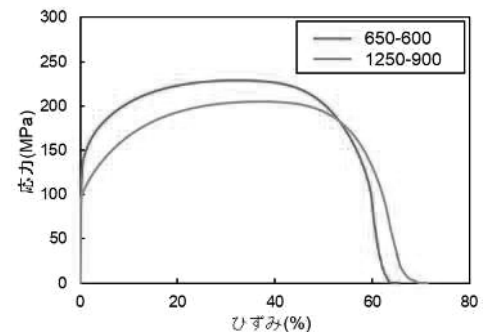


Fig. 6 FSW 継手の引張試験結果

5. アノード分極測定（耐食性評価）

FSW 継手と受入材の耐食性を比較するため、日本の地下水組成範囲内である炭酸水素イオン(HCO_3^-)濃度 0.001M, 塩化物イオン(Cl^-)濃度 0.1M の濃度の溶液中でのアノード分極試験を行った。地中深くの低酸素雰囲気とするためアルゴンガスで 2 時間以上バブリングを行った。電解セルに試験片、参照電極、白金電極をセットし、試験液を恒温槽にて 25 °C に維持した。2 時間の脱気時間経過後に -1200 mV vs. Ag/AgCl でカソード処理を実施した。次に 1 時間自然電位測定を行い、アノード側へ 10 mV/min の掃引速度で 500 mV vs. Ag/AgCl まで分極した。

Fig. 7 に受入材、FSW 継手 (650 rpm - 600 mm/min, 1250 rpm - 900 mm/min) のアノード分極曲線の結果を示す。受入材、FSW 継手を問わず活性型溶解型のアノード曲線を示した。これにより、FSW 継手は受入材と同程度程度の耐食性を有していることが分かった。

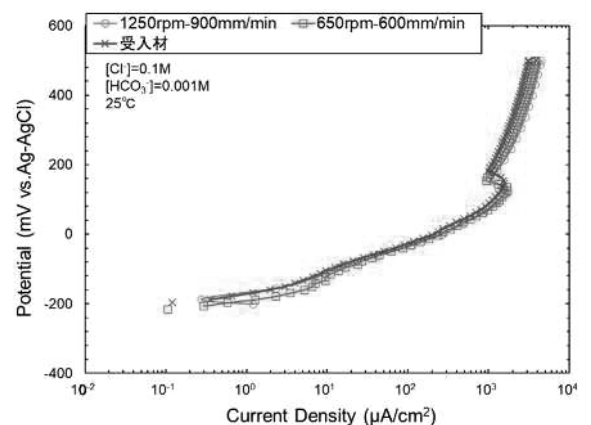


Fig. 7 FSW 継手のアノード分極試験結果

6. 結言

銅コーティング材の接合に適するツール材料や接合パラメータ（ツール回転速度、接合速度）の調査試験を計画し、コーティング材の厚さに相当する板厚 3 mm の純銅材に対して突合せ摩擦攪拌接合を、ツールの回転速度を 200~1250 rpm, 接合速度を 100~950 mm/min の範囲で行い、健全な継手を得ることができた。

作製した摩擦攪拌接合継手の機械的特性試験、耐食性試験を実施した。ビッカース硬さ試験結果において、回転ピッチが小さな条件では軟化が抑制されている傾向をつかんだ。また、650 rpm - 600 mm/min, 1250 rpm - 900 mm/min の継手に関して、引張試験における継手効率は母材比 80%以上を達成し、耐食性もほぼ受入材と同程度であることが分かった。

窒化珪素製ツールを用いた 15mm 厚鋼板の摩擦攪拌接合

龍谷大学 先端理工学部 機械工学・ロボティクス課程

森 正和

1. 緒言

摩擦攪拌接合(Friction Stir Welding : FSW)は、回転ツールと被接合材の間で生じる摩擦熱および加工発熱を用いて材料を軟化させ、ツール回転力により生じる塑性流動を利用して接合を達成する固相接合法である。産業応用の観点から、厚鋼板の接合への展開が期待されているが、厚鋼板の FSW に用いることが可能な PCBN 製ツールは非常に高価であり、適用可能な対象分野は大幅に限定される。よって、安価かつ長寿命な厚鋼板用の FSW ツールの開発が期待されている。

本研究では、比較的安価に製造可能な窒化珪素製ツールによる厚鋼板の FSW に関する知見を得ることを目的としている。先行研究にて、6 mm および 10 mm 厚の低炭素鋼および高炭素鋼の良好な継手を得られることが明らかになっている^[1]。さらなる厚鋼板への適用を目指して、15mm 厚の低炭素鋼の FSW を試みた。継手の断面観察を行い、継手の健全性を調査した。

2. 実験方法

供試材は、厚さ 15 mm の低炭素鋼である。FSW に用いたツール材質は、日本特殊陶業製の窒化珪素材 (SX9) である。接合条件は、接合速度 50 - 100 mm/min, ツール回転数 175 - 500 rpm, ツール前進角 0.5 - 3°の間で変化させた。接合中のツール負荷は、ツールトルクおよび Z 軸荷重にて評価した。接合実験後、ツール前進側のバリの高さ (排出量) および、接合部の表面欠陥の大きさを測定した。そして、接合部を切断して鏡面研磨を行ない、ビッカース硬度試験 (試験力 98.07 N, 保持時間 10 s) を実施した。また、鏡面研磨後にナイタルによるエッチングを行い、金属顕微鏡による微細組織観察を行った。

3. 実験結果および考察

ツール回転数および前進角を変化させたときの排出されたバリの高さを図 1 に示す。横軸はツール前進角、縦軸は排出されたバリの高さである。接合速度は 50 mm/min, ツール回転数は 200~500 rpm, ツール前進角は 1°~3°の間で変化させた。図 1 より、ツール回転数が小さく、かつツール前進角が 1°のときに、排出されたバリの高さが最も小さくなった。同時に、ツール回転数が小さく、かつツール前進角が小さくなるに伴って表面欠陥の大きさも小さくなる傾向を示した。

次に、接合速度 50 mm/min, ツール回転数 200 rpm, ツール前進角 1° にて FSW を行った試料の断面観察結果を図 2 に示す. 図 2 の赤枠の内側が接合部である. 観察結果から、接合部断面に欠陥は見られなかった. 本実験において、ツール前進角が 1° が最適であったのは、ツール形状の大型化や塑性流動を生じにくい鋼材を対象としていることなどに起因していると考えている.

次に、断面観察を行った試料と同一条件で FSW を行った試料の外観写真を図 3 に示す. 接合距離は 500 mm である. 排出されているバリは少なく、表面欠陥がないことが確認できる.

以上から、窒化珪素製ツールを用いて、15 mm 厚鋼板においてバリ排出の少ない無欠陥継手を得られることを明らかにした.

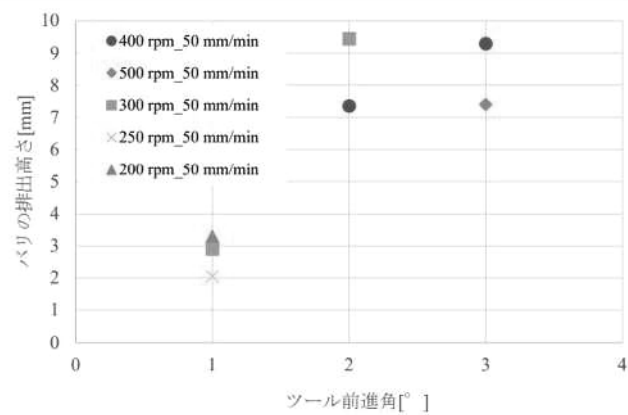


図 1 ツール回転数および前進角とバリの高さ

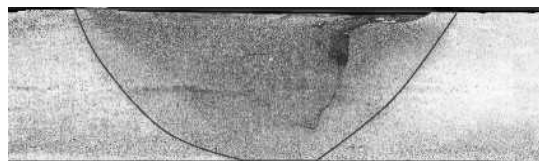


図 2 接合断面の観察結果

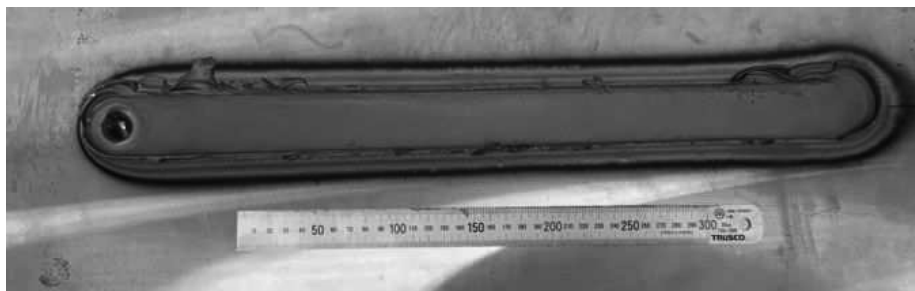


図 3 FSW (500 mm) した試料の外観写真

参考文献

[1] 森貞ら, 窒化珪素製ツールを用いた厚鋼板の摩擦攪拌接合, 2019 年溶接学会全国大会講演概要 (2019-4), p.154-155.

(共同研究分野：接合界面機構学分野)

バイオシリカ/ローズベンガル複合体による新規光抗菌剤の開発

関西大学化学生命工学部¹⁾, 北海道大学病院歯周・歯内療法科²⁾

川崎英也¹⁾, 森 七星¹⁾, 西田絵利香²⁾, 宮治裕史²⁾

1. 目的

歯周病は、わが国では成人の8割以上がかかっている国民的な慢性疾患の一つであり、歯を失う最大の原因でもある。さらに近年では、歯周病が心臓疾患、糖尿病などの全身疾患を誘発、悪化させることも明らかにされている。現在歯周病菌に対する除菌治療として抗菌薬が使用されているが、バイオフィルムに対する無効性や耐性菌の出現、アレルギーの問題があり、抗菌薬による歯周病除菌治療には限界が生じている。

近年、歯周病の新たな治療法として、「光線力学療法 (PDT)」が注目されている。PDTとは、光を照射した時だけ酸素を選択的に活性化できる有機光感応剤 (メチレンブルーなど) により発生する活性酸素 (1O_2 , 一重項酸素) の強力な酸化力で、歯周病に関連した種々の病原菌を光殺菌する方法である (図 1)。しかし有機光感応剤は、光安定性が低い、毒性が高い、容易に会合体 (ダイマー) を形成し 1O_2 生成能が失活するという重大な欠点があった。

稲作の副産物として発生するもみ殻から生成したバイオシリカは多孔質で生体安全性が高く、強力な物質吸着能や抗菌能があると報告されている。我々はバイオシリカと有機光感応剤を複合化させることで、有機光感応剤の安定性が向上し、ダイマー形成抑制による 1O_2 生成の高効率化が得られるのではないかと考えた。本研究では食用色素に用いられており安全性の高い有機光増感剤 (ローズベンガル, RB) とバイオシリカとの複合体を創製し、PDT における 1O_2 生成について検討した。

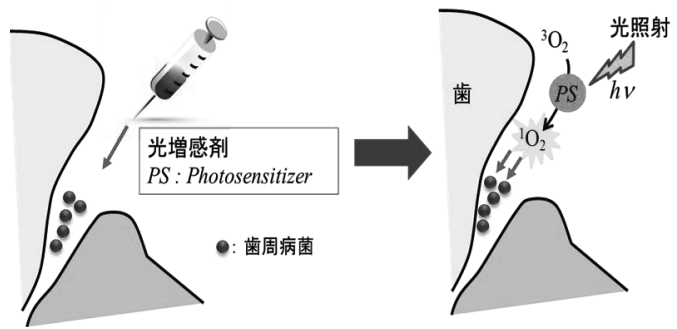


図 1 歯周病における PDT の概念図

2. バイオシリカと合成シリカの毒性評価の比較

バイオシリカ (1mg/mL) と合成シリカ (市販, CS-7) (1mg/mL) の細胞毒性を比較した。バイオシリカの方が合成シリカに比べて、細胞毒性が低いことが示された (図 2)。一般的に結晶性シリカは毒性が高くアモルファスシリカの毒性は低いとされている。そこでバイオシリカと合成シリカの X 線回折パターンを取得したが、両者ともアモルファスシリカ特有のブロードな回折パターンが見られ、違いが見られなかった。更に、拡散反射 IR スペクトルよりシリカ表面の水酸基の状態を調べた。その結果、シリカ表面に存在する水酸基 (—OH) の数がバイオシリカは合成シリカの約 2.6 倍であることが示唆された (図 3)。水和の存在が生体親和性発現のキーポイントになると親水性の高い水酸基 (—OH) が多いことで、バイオシリカの低毒性が発現していると考えられる。

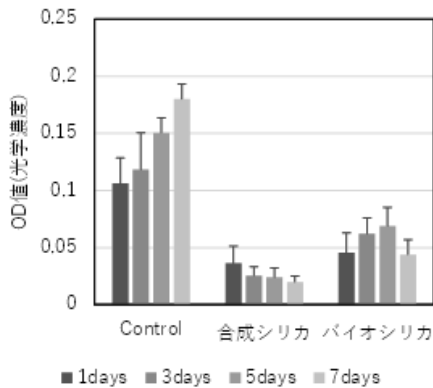


図 2 細胞毒性評価

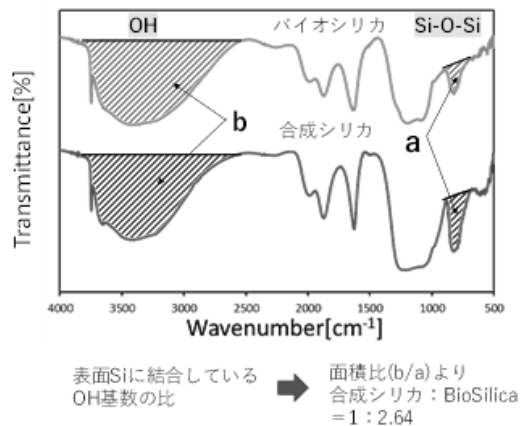


図 3 バイオシリカと合成シリカの拡散反射 IR

3. バイオシリカ/ローズベンガル複合体 (RB/PEI@BS) の合成

負表面電荷を有するバイオシリカと負電荷を有する RB は、その静電反発により、複合体形成は困難であった。バイオシリカのカチオン化 (ポリエチレンイミン PEI による正電荷の付与) とカチオン化バイオシリカと RB との複合化を行った (図4)。

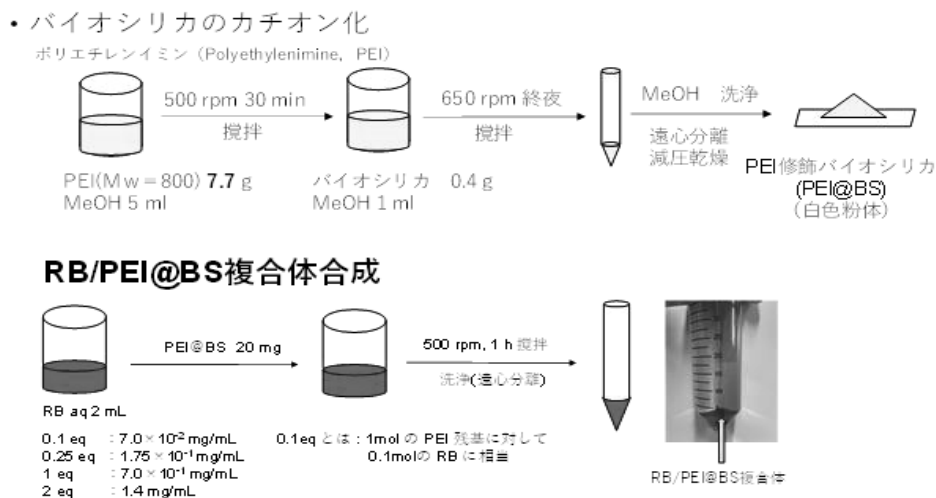


図4 バイオシリカ/ローズベンガル複合体 (RB/PEI@BS) の合成手順

4. バイオシリカ/ローズベンガル複合体の¹O₂生成能測定

複合体からの¹O₂の検出は、一重項酸素検出プローブ (ADBA) を用いて紫外可視吸光スペクトル測定の経時変化から同定した。¹O₂の生成速度 (min⁻¹) は、シリカ上の PEI と吸着した RB との比に強く依存することがわかった。0.1eq (PEI : RB = 10:1)において複合体の¹O₂生成能はRB単体の1.76倍であることが明らかになり、RB単体より増大することが示された (図5)。0.25 eq 以上では、シリカ表面に吸着した RB は会合し、複合体の¹O₂生成能はRB単体の0.1倍程度まで減少した。0.1eq ではRBは、会合せずにPEIを介してシリカ表面に吸着し、RBの分子回転などの分子運動が抑制されることにより、吸収した光エネルギーの熱的ロスが減少したと考えられる。その結果、吸収した光エネルギーを効率的に複合体の¹O₂生成に利用できた結果、複合体の¹O₂生成能が上昇したと考えられる。

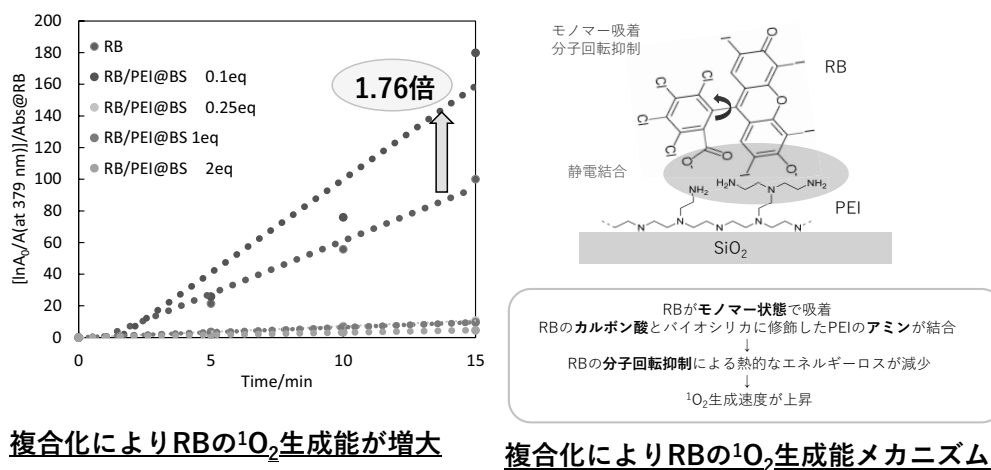


図5 バイオシリカ/ローズベンガル複合体の¹O₂生成能

5. 結論

シリカ/RB複合体はRBを吸着することで安定かつ高効率に¹O₂を生成できることが示された。今後、シリカ/RB複合体を用い生物学的な PDT 評価を行い、歯周病光治療利用への有効性を検討する予定である。

(共同研究分野：複合化機構学分野)

電気化学プローブ顕微鏡によるナノ電気化学解析の応用

所 属 東北大学材料科学高等研究所

氏 名 熊谷明哉

(以下 本文)

1.

本研究では、異種金属の接合界面における腐食反応をナノスケールで計測・解析するため、電気化学プローブ顕微鏡の液滴計測によるサブマイクロメートルスケール計測であるナノ電気化学反応計測の確立と検証を行った。ナノ電気化学計測を用いた検証には、リチウムイオン電池電極表面でのイオン脱挿入反応、電極表面の反応性を示すメディエータ反応、水素発生反応計測を通してナノ電気化学解析の電気化学反応一般への汎用性を検証し、金属の腐食反応へと応用した。その際に腐食反応計測にて必要となる計測系の評価や合金表面のナノスケール腐食反応計測条件の検討も行った。接合界面における電位差や腐食反応の定量計測・可視化にて腐食速度などの界面の腐食現象を解明につなげる。

2. 研究方法

近年、機能性材料作製は原子・ナノレベルで精緻に制御可能となり、その材料表面で起こる反応機構は複雑さをましている。機能性材料の評価解析も同様に、従来のバルク体を用いた反応解析にとどまらず、材料内の粒界領域や表面結晶方位、異種元素の接合界面など各要因と機能性評価を結び付け、その反応メカニズムやプロセスを理解することが重要となっている。特に、リチウムイオン電池電極におけるリチウムイオンの脱離挿入反応や水の電気分解を利用する水素発生電極触媒反応、金属酸化による腐食反応など電気化学反応が関与する機能性材料は、適切な空間スケールにて評価する分析・解析技術が重要となる。電気化学プローブ顕微鏡は高空間分解能にて電気化学反応を計測する走査型プローブ顕微鏡の一種であり、超高真空下にて試料-探針間を流れるトンネル電流を計測する走査型トンネル顕微鏡などの電子物性計測と異なり、電気化学反応に起因する応答電流を直接検出する。電気化学プローブ顕微鏡は、1989年に米テキサス大学の Bard 教授らのグループにより走査型電気化学顕微鏡(Scanning electrochemical microscope: SECM)として開発され、半径数マイクロメートル(近年では先鋭化されナノメートルスケールで制御される)ほどの金属細線をガラスなどの絶縁体で封止したディスク型微小電極を顕微鏡の探針として用いる。このマイクロ・ナノ電極プローブを電解液に浸漬させた試料表面に近接させ、プローブ-探針間で起こる酸化還元電流を計測する¹⁾。その後、この電気化学プローブ技術は、イオン電流を検出する走査型イオンコンダクタンス顕微鏡(Scanning ion conductance microscope: SICM)や走査型電気化学セル顕微鏡(Scanning electrochemical cell microscope: SECCM)の開発につながり、材料科学から生体試料の計測まで現在では用途に合わせ多様な分野に応用されている²⁾。近年、SECCMの空間分解能を高め、ナノメートルスケールの空間分解能とサブ pA の高感度電流計測を可能とするナノ電気化学セル顕微鏡を開発した³⁾。高空

間分解能化と高感度電流計測は、従来の θ 型のガラスピペットに替わり⁴⁾、単一開口を持つピペットを先鋭化し高感度電流アンプを 0.2 pA 程度のノイズ環境下での計測を実現した。(Fig. 1.) また、この装置は測定環境に合わせてグローブボックス内などの測定環境を制御した計測も可能となっている。

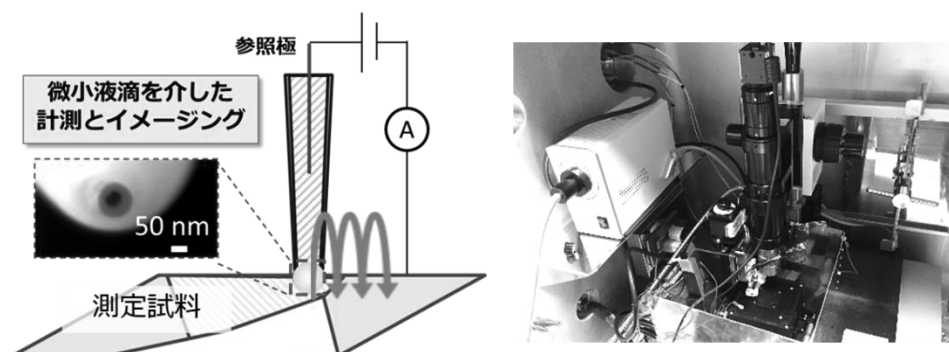


Fig. 1. ナノ電気化学セル顕微鏡の測定概略図(左)とグローブボックス内への設置(右)

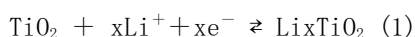
本研究では、結晶方位や合金組成を制御した異種金属界面、特に粒界・異相界面における腐食反応機構を電子・イオンの両反応を微視的領域にて検証し、バルク体計測にて報告されている固溶元素種による耐腐食性が低下について、原子・ナノレベルでの微視的な空間スケールにおけるマクロな腐食現象を誘発する因子の特定を目的とし、ナノ電気化学セル顕微鏡によりチタン(Ti)系合金やコバルト(Co)の腐食反応機構を検証した。はじめに、リチウムイオン電池の負極材料として用いられる酸化チタン(TiO_2)表面でのイオン脱挿入反応やグラファイト電極の酸化還元種であるメディエータの酸化還元反応、二硫化モリブデン(MoS_2)膜表面での水素発生反応のナノ電気化学解析を行い電気化学プローブ顕微鏡の汎用性を検証した。その後、Ti系合金の腐食反応をナノ電気化学解析にて検証することで耐腐食性を評価した。

3. 結果

ナノ電気化学セル顕微鏡は、探針にガラスキャピラリーを先鋭化した開口径(数 μm から 30 nm 程度の精度で制御可能)を持つガラスナノピペットを用いる。その探針に測定用の電解液と参照電極を挿入し、一定電位を印加しつつ試料表面に近づけ、試料表面-探針間に微小液滴を形成させる。液滴形成時に流れる容量電流を検知し、探針位置を静止・制御することで探針の距離制御を行う。また、形成された微小液滴は、疑似的な 2 極式の電気化学セル構造を模擬しており、このピペット開口径に依存した液滴を介し電気化学計測を行うことで空間分解能を持つ電気化学計測が可能となる。本測定は、形成された液滴が数アトリットル程度のものであり、電気化学計測時に考慮の必要な容量電流が極めて小さいため、通常の 3 極式の電気化学測定(Fig. 1(b))を用いる必要性がなく、計測速度も 100 V/s の掃引速度と通常と比較し千倍以上の速度で計測可能である。本研究では、はじめに TiO_2 へのリチウムイオン脱離挿入反応とグラファイト表面のルテニウム錯体イオンの酸化還元反応及び MoS_2 薄膜の水素発生反応をナノ電気化学解析にて

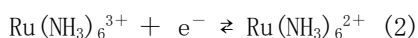
計測した。顕微鏡の探針には、ボロシリケートガラスのキャピラリーをCO₂レーザープレー(model P2000, Sutter Instruments)により先尖化した開口径:70 nm程度のピペットを用いた-Fig. 2(a)。ピペットに充填する電解液と参照極には、TiO₂試料の場合はリチウム塩LiPF₆が1 M溶解した電解液(エチレンカーボネート:ジエチルカーボネート:ジメチルカーボネート=1:1:1v/v%)と参照電極にはLiを充填し、グラファイト試料の場合はメディエータであるRu(NH₃)₆Cl₃の濃度が5 mMとなるよう調整した電解液と参照極にはAg/AgClを充填し、MoS₂試料の場合は0.5M H₂SO₄とパラジウムを用いた。探針の試料へのアプローチは、それぞれ順にリチウムイオンが挿入する電位:1.2 V(vs. Li/Li⁺)、はルテニウムイオンが還元する電位:-450 mV(vs. Ag/AgCl)、水素発生が起こる電位:-1.4 Vを印加し液滴の形成を行った。このメニスカスを介して、電気化学測定としてサイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry: CV)(掃引速度:100 mV/s)リニアスイープボルタンメトリー(Linear Sweep Voltammetry: LSV)(掃引速度:100 mV/s)を行い、各電極試料表面における電気化学解析を行った。更に、耐腐食性を評価するために探針に10 mMのKNO₃電解液とAg/AgCl参照極を充填し、印加電圧:-1.1 V(vs. Ag/AgCl)にて試料表面に液滴を形成し、LSV(掃引速度:100 mV/s)にて評価した。

はじめに、リチウムイオン電池の負極材料であるTiO₂を用いて、試料材料表面でおこるイオン脱離挿入反応をナノ電気化学セル顕微鏡で評価した。この測定に利用したリチウムイオンの挿入・脱離の反応式を(1)に示す。



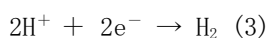
ナノピペットを電極に接触させた状態にて、CV測定を行うとFig. 2(a)に示すリチウムイオンの挿入脱離反応が起こる。掃引を3.0 V(vs. Li/Li⁺)から1.0 Vを行った際は、リチウムイオンがTiO₂内に挿入され、その後、1.0 Vから3.0 Vに掃引すると挿入されたリチウムの脱離が起こり、それにとまなう電流応答が、各々1.2 V、2.0 V付近にて観測された。リチウムイオンの脱離挿入に起因するこの様な応答は正極材料を計測した際にも観測されている^{3,4)}。

続いて、グラファイト電極表面で起こるメディエータの酸化還元反応を検証した。電極の反応性を示す指針として、電解液に含まれるRu(NH₃)₆^{3+/2+}の酸化還元反応(2)を利用した。



メニスカス形成時に探針を試料表面で固定し LSV 測定を行った結果とそのデータの近似線をFig. 2(b)に示す。0 V(vs. Ag/AgCl)からカソード方向に電位を掃引した際にすると、-200 mV程度からルテニウム錯体イオンの3価から2価への還元反応の開始が検出されており、過去の文献のデータと一致している^{3b)}。また、還元反応開始後の電流値のノイズは、グラファイト表面における反応性の低いベール面での計測によってみられる傾向であった。

更に、MoS₂膜における水素発生反応をLSV測定にて解析した。電極触媒能である水素発生反応を示す指針には水の電気分解(3)を利用した。



得られたLSV解析結果をFig. 2(b)に示す。印加電圧を0 V(vs. Pd)から卑に掃引すると約-0.8 V付近から水素発生反応に起因する電流応答の増加が計測された。この結果は、原子膜であるグ

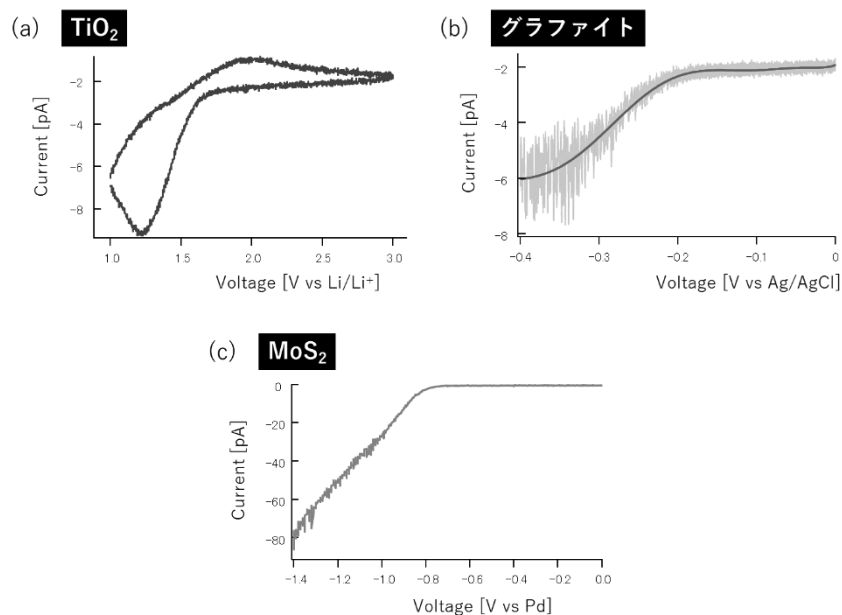


Fig. 2 ナノ電気化学セル顕微鏡を用いた CV 及び LSV 測定結果（掃引速度：100 mV/s）：
 (a)TiO₂におけるリチウムイオン挿入脱離反応、(b)グラファイト表面におけるメディエータの酸化還元反応、(c)MoS₂膜における水素発生反応

ラフェンや MoS₂ 単原子膜の結果と良く一致している⁴⁾。これらの結果から、電気化学プローブ顕微鏡を用いることで、試料表面で起こる様々な電気化学反応をナノスケールにて解析することが可能となる。

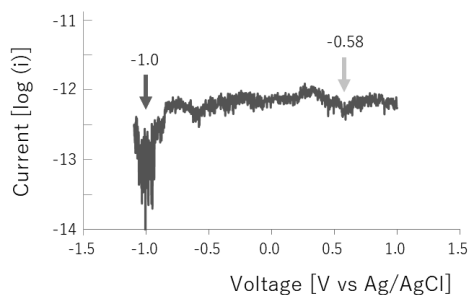


Fig. 3 Ti 系合金表面におけるナノ電気化学セル顕微鏡のナノピペット（開口径：70 nm、電解液：10 mM KNO₃、参照電極：Ag/AgCl）を用いた LSV 測定結果

次に、合金表面の腐食反応機構を電気化学プローブ顕微鏡にてナノスケール解析を行うため、Ti 系合金を用いて LSV 計測にて検証した (Fig. 3)。Ti 系合金試料では、約-1.0 V(vs Ag/AgCl)と-0.58 V(vs Ag/AgCl)付近に反応ピークが観測された。前者は、Ti 金属固有の反応ピークであり、後者は合金試料における反応ピークであり、固溶原子種により反応性が異なることが示唆された。合金表面の耐腐食反応に関するナノ電気化学解析手法はまだ報告がなく、今後は、本反応が固溶濃度差や結晶方位、粒界における反応性による影響を明確にさせるため、電子が関与する

腐食反応機構の検証にケルビンプローブ顕微鏡を用いた電位分布計測、イメージング解析⁴⁾を駆使し、腐食反応機構を微視的に解析していく予定である。

5. 結論

本件では、ナノ電気化学セル顕微鏡の計測により、電気化学反応一般への汎用性を検証し、更に合金内における腐食反応機構の微視的な計測を行った。その結果、合金表面において純金属のみでは見られない腐食反応に伴う反応性の観測に成功した。今後は、ナノ電気化学セル顕微鏡の走査を行い、固溶濃度差や結晶方位、粒界における反応性の検証を他の分析手法と比較することにより、優れた腐食耐性を有する合金の作製とそのメカニズム理解を目指す。

6. 参考文献

- 1) A. J. Bard et al., *Analytical Chemistry* 61, 132 (1989).
- 2) (a) Y. Takahashi et al., *Analytical Chemistry* 87, 3484 (1989). (b) A. Kumatani et al., *Current Opinion in Electrochemistry* 22, 228 (2020).
- 3) (a) Y. Takahashi et al., *Nature Communications*, 5:5450, 2014. (b) A. Kumatani et al., *Hyomen Kagaku* 37, 494 (2016).
- 4) A. Kumatani et al., *Surface and Interface Analysis* 51, 27-30 (2019).
- 5) (a) A. Kumatani et al., *Advanced Science* 6, 1900119 (2019). (b) Y. Takahashi et al., *Angewandte Chemie Int. Ed.* 132, 3629 (2020).
- 6) (a) H. Fukada et al., *Corrosion Science*, 52, 3917 (2010). (b) J. Umeda et al., *Materials Chemistry and Physics*, 179, 5 (2016).

(共同研究分野：複合化機構学分野)

その場合成法により作製した CNT 分散 Al-Al₃Zr 複合材の摩擦摩耗特性

東京大学 政策ビジョン研究センター 古月文志

1. 緒言

アルミニウム(Al)は、密度が鉄の約 1/3 と軽量であり、比強度に優れるため、自動車や航空機部品をはじめ多くの製品に用いられている。また、加工性や電気および熱伝導性においても優位な性質を示す。その一方、Al は活性金属であり、また比較的軟らかいことから相手材との摺動環境において凝着現象や摩耗損傷を引き起こし易く、その摩擦摩耗特性は鉄鋼材料と比較して劣る。そのため、環境負荷やエネルギー面での損失を軽減する観点からも Al 合金の摩擦摩耗特性の改善が強く要求されている。一般に、摩擦摩耗特性の向上には大きく分けて 2 つの方法があり、一つは表面改質により素地を保護する方法、もう一つは素地の摩擦摩耗特性を改善する方法である。本研究では、後者の材料設計指針に注目し、Al 素地中に Al₃Zr 硬質粒子を分散させることで Al と相手材との直接接触を防ぎ、同時に固体自己潤滑剤としての役割を持つカーボンナノチューブ(CNT)を分散する。Al とジルコニウム(Zr)の金属間化合物である Al₃Zr をその場合成することで Al 素地との強固な結合を図り、Al₃Zr 粒子の脱落によるアブレシブ摩耗の増加を防ぐ[1]。また、CNT は相手材との接触において、チューブ形状に起因するナノベアリング効果や炭素由来の優れた自己潤滑性能を有するため、CNTをAl材料中に均一分散することで、耐摩耗性の向上と母材の硬度化により摩擦摩耗特性の改善を試みる。

そこで先ず、粉末冶金法に基づくその場合成法による Al-CNT-Al₃Zr 複合材の作製が可能であることを実証するために、焼結過程での Al₃Zr 化合物の完全合成反応と、ナノベアリング効果をもつ CNT と Al との反応抑制を両立できる焼結条件の適正化を行う。次に、作製した Al-CNT-Al₃Zr 複合材に対して、境界潤滑環境下で摩擦摩耗試験を行い、摩擦係数の推移と摩耗損傷量の評価を通じて、摩擦摩耗機構を解明することでトライボロジー特性の向上に対する Al-CNT-Al₃Zr 複合材の有効性を実証することを主たる目的とする。

2. 実験方法

摩擦摩耗試験に用いる Al-1.0 wt.%CNT-10 wt.%ZrH₂ 押出材の作製、原料粉末として純 Al 粉末(純度 99.9%, 株高純度化学研究所製)と、活性な純 Zr 粒子に代わって比較的安定な水素化ジルコニウム(ZrH₂)粒子(純度 97.6%, 三津和化学薬品(株)製)および 5 wt.%多層 CNT(直径 20~50 nm, 長さ 0.5~1.0 μm, NC7000, Nanocyl)を含む両性イオン界面活性剤入り分散水溶液を用いた。混合の際に純 Al 粉末が粉碎して、新生面が酸化することによる酸素量の増加を防ぐため、アルゴン(Ar)ガス雰囲気下で粉末混合を行った。まず、CNT の凝集を解消するために、純 Al 粉末に対して 1.0 wt.%の 5 wt.%多層 CNT 水溶液を 250 ml のエタノール溶液に添加し、超音波振動を施す。そして、純 Al 粉末の CNT 付着率向上のため、ジルコニア製ポットに、純 Al 粉末に対して Φ10 mm のジルコニアボールを重量比 5 の割合で加え、遊星ボールミル(回転数 200 rpm, 21.6 ks)を用いて扁平処理した。その際、純 Al 粉末の冷間圧接を防ぐために、プロセス制御剤としてエタノールを 1.0 wt.%添加した。作製した CNT 分散エタノール溶液に純 Al 扁平粉末を添加し、湿式混合後、乾燥・粉体化処理を施すことで Al-CNT 粉末を作製した。プラスチック製ポットに、Al-CNT 粉末に対して ZrH₂ 粒子を 10 wt.%添加し、Φ10 mm のジルコニアボールを重量比 5 の割合で加え、卓上ボールミル(回転数 90 rpm, 10.8 ks)によって混合した。Al-CNT-ZrH₂ 混合粉末に対し、放電プラズマ焼結装置(SPS)を用いて固相焼結(温度 893 K, 圧力 30 MPa, 保持時間 10.8 ks)を施した。最後に、空孔率による差異を軽減するため、試料を Ar 雰囲気下で昇温速度 2 K/s で 773 K まで加熱し 300 s 保持した後に、2000 kN 油圧駆動式成型機(押出比 18.5, 押出ラム速度 3 mm/s)で熱間押出加工を行った。密度測定を行ったところ、押出加工を施していない試料の相対密度は 97.8 %程度であったのに対し、押出加工後の試料では 99.5 %程度と大幅な密度向上が確認できたため、SEM 観察結果も踏まえ、押出加工を施した材料では摩擦摩耗特性に対する空孔の影響は無視できるものとする。また、比較材として純 Al 材および Al-ZrH₂ 複合材を同様の手法で作製した。

ZrH₂ の分解と Al₃Zr の完全生成反応および CNT の炭素構造変化の有無を調査するために、組織観察には走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、X 線回折装置(XRD)およびラマン分光分析法装置を用いた構造解析も実施した。作製した試料の摩擦摩耗特性を評価すべく、ピンオンディスク試験機を用いて潤滑環境下で摩擦摩耗試験を行った。ピン試験片には作製した Al 材料を用い、相手ディスク試験片には SUS304 鋼を用いた。潤滑剤にはエンジンオイル(SAE30, Mobil)を使用し、試験条件は速度 200 mm/s, 負荷荷重 4.9 N とした。得られた摩擦力から摩擦係数を算出するとともに、ピン試験片の摺動痕幅を測定することで摩耗量を評価した。また、SEM 観察および SEM-EDS を用いて摩擦摩耗試験後の摺動面およびピン試験片の解析を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 Al-CNT-Al₃Zr 複合焼結材における Al₃Zr 完全生成および CNT の反応挙動

その場合成法により Al-ZrH₂ 混合粉末から Al-Al₃Zr 複合材を作製する過程において、ZrH₂ 粒子の熱分解および Al₃Zr 完全生成の反応を調査した。Fig. 1 に示す XRD 解析の結果より、(c) 893 K-10.8 ks で ZrH₂ のピークが無くな

り, Al_3Zr が完全合成された. また, その場合成法により Al-CNT 混合粉末から Al-CNT 複合材を作製する過程において, CNT の炭素構造変化を調査するために, Al_3Zr 粒子が完全合成する焼結条件(c)893 K-10.8 ks においてラマン分光分析法を行った. 結果, 多層 CNT の特有な D バンドおよび G バンドに位置するスペクトルが検出された. これに対して, 2箇所での測定で D バンドおよび G バンドの強度が小さくなり, Al_4C_3 のスペクトルが大きく検出された. また, TEMを用いて CNT の炭素構造を観察した結果, CNT は局所的に Al と反応して Al_4C_3 を生成するが, 大半はその炭素構造を維持することが明らかとなった.

3.2 Al-CNT- Al_3Zr 複合材の摩擦摩耗挙動

Al-CNT- Al_3Zr 複合材に対して, ピンオンディスク試験により摩擦摩耗特性を評価した. 荷重 4.9 N を付与して試験を行った場合の摩擦係数の時間変化を Fig. 2 に示す. 純 Al に比べ, ZrH_2 粒子を添加した試料では摩擦係数の変動幅が小さく, 値自体も低く推移していることが確認できた. 特に CNT を添加した試料では初期馴染みでの変動率が(b)と比較して大きく低減した. 摩耗量に関しても, Al-1.0wt.%CNT-10 wt.% ZrH_2 ピン試験片の摩耗面半径より算出した摩耗量は, 純 Al 材の 1/1000 程度と大幅に減少した. 次に, 摩擦摩耗試験後の相手ディスク材摺動面を観察した写真を Fig. 3 に示す. (a)純 Al を用いた場合は大きな摺動幅を呈し, 広範囲に渡って Al が凝着することが確認できた. 一方, (b)では, 摺動幅が減少し, Al の凝着量が抑制される. この結果から, 硬質な Al_3Zr 粒子が主に相手材との接触を担っており, Al 素地と相手材の直接接触が抑制されたことが示唆された. また, (c)では Al の凝着量はさらに抑制され, アブレシブ摩耗が軽減された. これは, CNT が相手材との間で油膜を形成し, Al 材料の接触を低減していると考えられる. さらに, ディスクの表面粗さ測定および 3D 測定から, 相手材に対する攻撃性が低減したことが確認できた. 次に, 摩擦摩耗試験後のピン試験片摺動面の観察結果を Fig. 4 示す. (b)では相手材との接触により, Al_3Zr 粒子が変形・展延している. 一方, (c)では, CNT のベアリング効果および自身の自己潤滑性能によって, Al_3Zr 粒子の過度な損傷が軽減され, Al 素地中に適度に Al_3Zr 粒子が分散した状態を維持する.

以上の結果より, 本研究で作製した Al-CNT- Al_3Zr 複合材の摩擦摩耗挙動に関して, 先ず, 摩耗の初期段階で硬質 Al_3Zr 粒子が突出して Al 素地と相手材との直接接触を防ぐことで, Al の凝着摩耗が抑制されたと考えられる. さらに, CNT が相手材との間でナノベアリング効果を発揮し, かつ, 界面に油膜を形成することで Al_3Zr 粒子の変形を低減する. その結果, Al_3Zr 粒子間に潤滑油が安定して保持され, アブレシブ摩耗が低減したと考える

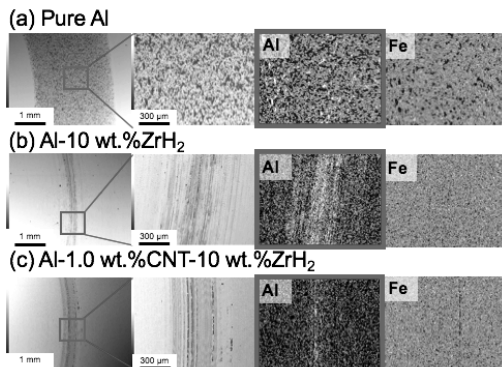


Fig. 3 SEM-EDS analysis on wear track of SUS304 steel using pure Al (a), Al-10 wt.% ZrH_2 (b) and Al-1.0 wt.%CNT-10 wt.% ZrH_2 (c) pin specimens.

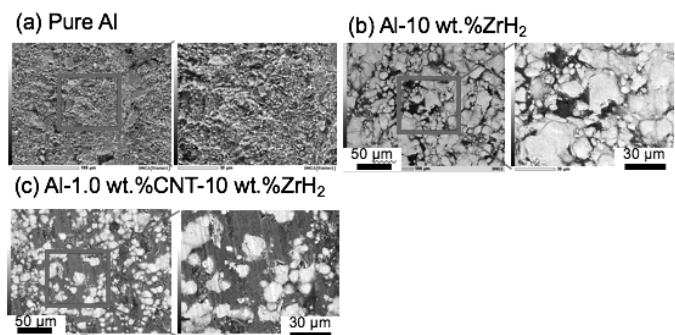


Fig. 4 SEM observation images of pure Al (a), Al-10 wt.% ZrH_2 (b) and Al-1.0 wt.%CNT-10 wt.% ZrH_2 (c) pin specimens.

4. 結言

純 Al 粉末と ZrH_2 粒子および CNT を出発原料に用いて, その場合成法により Al 素地中に Al_3Zr 粒子と CNT が均一に分散した複合材料を作製した. 硬質な Al_3Zr 粒子および固体自己潤滑剤の役割を持つ CNT の均一分散により Al 素地の凝着現象および相手材へのアブレシブ摩耗を抑制し, 摩擦係数は低位安定化することを実証した.

参考文献

[1] 栗田洋敬 他: 過共晶 Al-Si 合金の摩擦摩耗特性に及ぼす表面形態の影響, 日本金属学会誌, 68 (2004) 1-7.

(共同研究分野: 複合化機構学分野)

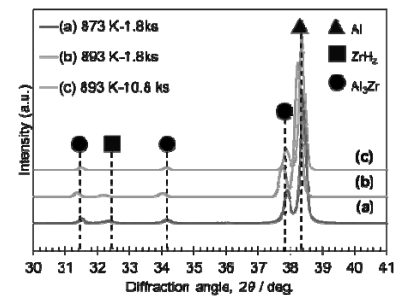


Fig. 1 XRD profiles of Al-10 wt.% ZrH_2 SPSe materials at 873 K-1.8 ks (a), 893 K-1.8 ks (b) and 893 K-10.8 ks (c).

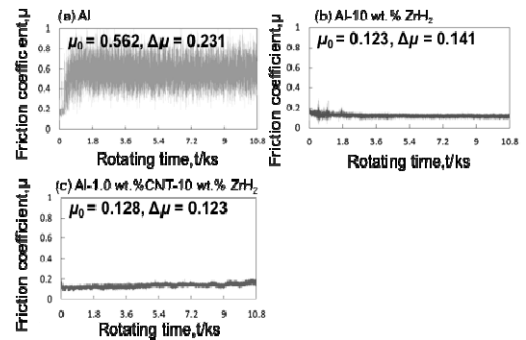


Fig. 2 Changes in friction coefficient in use of pure Al (a), Al-10 wt.% ZrH_2 (b) and Al-1.0 wt.%CNT-10 wt.% ZrH_2 (c) pin specimens.

東海大学大学院工学研究科機械工学専攻 太田高裕, Ha Jiaxin
大阪大学・接合科学研究所 麻 寧緒

1. 諸言

ショットピーニングは金属部材の疲労強度向上するため、航空機産業や自動車産業で広く用いられている。空気式ショットピーニングの施工は、ショット径、ショット材質、空気圧、およびカバレッジなどで管理される。ショットピーニングの重要な物理的因子としてショット速度があるが、ショット速度を直接計測した例は少ない^{1,2)}。本研究では、高速カメラと Particle Image Velocimetry (PIV) を用いて、ショット速度を直接計測した。また、ショット速度と残留応力分布の関係を有限要素解析 (FEA : Finite Element Analysis) で明らかにした^{1,2)}。

2. 実験方法

実験には直圧式ショットピーニング装置を用いた。ショットは ASR170 (平均粒径: 0.5 mm, 材質: 低合金鋼) である。空気圧を 0.14~0.35 MPa でショットを投射した。ショット速度の計測では試験片を設置しなかった。高速度カメラはナックイメージテクノロジー社の MEMRECAM ACS-1 を用いた。シャッタ速度は 1/250,000 秒、フレーム速度は 50,000 fps である。解像度は 1028 × 720 ピクセルでノズルから約 150 mm の範囲を撮影した。PIV でのショットの移動量の推定には FFT を用いた。検査窓は 24×24 ピクセルである。50 ペアの画像解析を行い、ショット速度を求めた。

試験片としてアルミニウム合金 A7075 の板を用いた。寸法は長さ 76 mm×幅 19 mm×板厚 10mm である。空気圧を 0.14, 0.25, 0.35 MPa で試験を行った。ノズルから試験片までの距離 (スタンドオフ距離) は 140mm で、ピーニング時間はカバレッジが 100%となる 80 秒とした。ショットピーニング後にパルステック社の μ -X360 を用いて、X 線回折法で残留応力を求めた。用いた特性 X 線は Cr の K_{α} 線で、アルミニウムの (211) 面のピークで計測した。板厚内の残留応力を計測する場合は表面より順次除去して計測した。

3. 実験結果

Fig. 1 に高速度カメラで撮影したショットの飛翔状況を示す。エア圧は 0.30 MPa である。ショットはノズルから噴射後にわずかに拡がりながら、飛翔する。ショット速度を PIV で計測した結果を Fig. 2 に示す。ショットはノズルから投射後に高压エアで加速され、のずるから 80 mm 程度で定常状態となる。エア圧が増加すると定常ショット速度も増加する。

Fig. 3 には板厚内の残留応力計測結果を示す。表面付近は小さな圧縮応力で板厚内部で最大圧縮応力となる。最大圧縮応力はエア圧が高いほど大きく、圧縮残留応力が導入される深さも深くなる。

4. 有限要素解析 (FEA) 方法

FEA モデルを Fig. 4 に示す。材料は A7075-T6 であり、弾塑性体でモデル化した。ヤング率は 70 GPa, ポアソン比は 0.3 で、硬化則は複合硬化則を用いた。応力-ひずみ曲線は Fig. 4 に示す通りで、

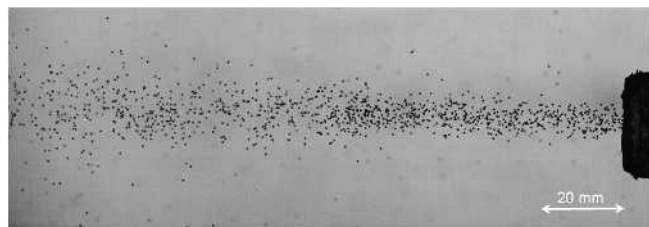


Fig. 1 Shot flow image¹⁾

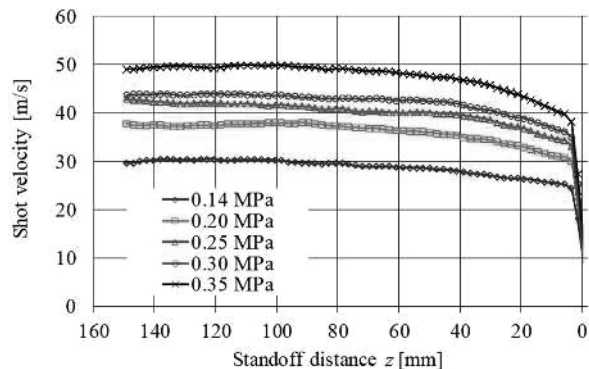


Fig. 2 Change in shot velocity along the centerline of the shot flow¹⁾

実験結果にフィッティングするように設定した。材料の $1.5 \times 1.5 \text{ mm}$ の範囲に 50 個のショットがランダムに衝突するように設定した。ショットは弾性体でヤング率 210 GPa 、ポアソン比 0.3 とした。ショットには Fig. 2 に示した実験で計測した速度を初期速度として、 0.14 MPa では 30.7 m/s 、 0.25 MPa では 42.1 m/s を与えた。解析コードは LS-DYNA であり、ショットの衝突過程は動的陽解法で解析した。動的陽解法では応力は振動しており、静的な応力分布が計算できないため、動的陽解法で求めた応力とひずみを用いて、静的陰解法で残留応力分布を解析した。

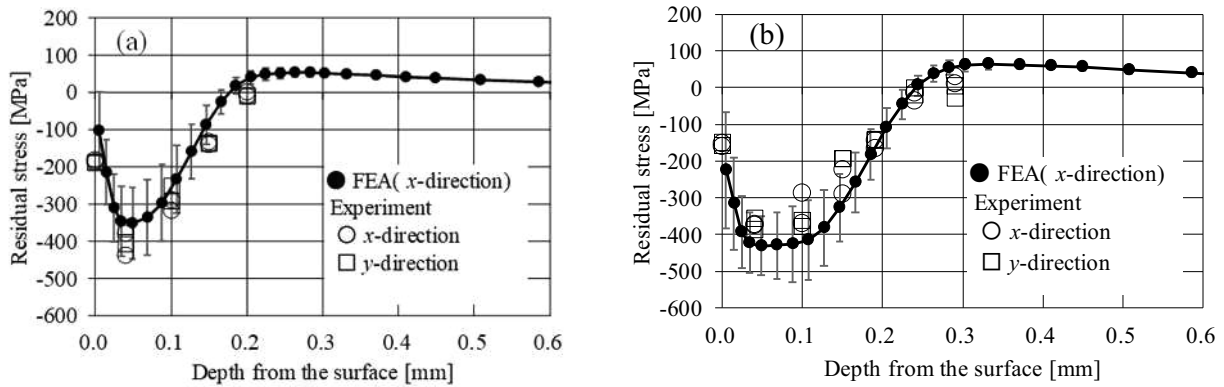


Fig. 3 Experimental results and FEA results for the residual stress distributions (plots: average stress, error bar: standard deviation of stress of each element in FEA): (a) 0.14 MPa , (b) 0.25 MPa ¹⁾

5. FEA 結果

Fig. 3 に残留応力分布の解析結果を示す。ピーニングエリアではショットピーニングの残留応力は圧縮応力から引張応力まで分布している。プロットはピーニングエリアで表面から同じ深さにある 2304 要素の応力の平均値であり、エラーバーは標準偏差を示している。解析では x 方向と y 方向応力はほぼ等しいので、 x 方向応力をプロットした。

Fig. 3 に示すように、FEA 結果と実験結果はエア圧 0.14 MPa および 0.25 MPa で一致することを確認した。本研究の解析モデルとショット速度計測方法を組み合わせることで、ショットピーニングにおけるエア圧の残留応力分布を予測できることを確認した。

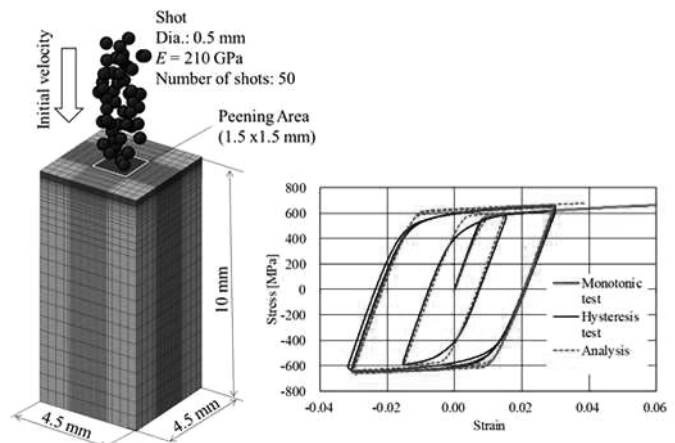


Fig. 4 FEA model¹⁾

6. 結言

ショットピーニングの重要な物理的因子であるショット速度を直接計測するとともに、複合硬化則を用いた FEA モデルを用いることで、残留応力分布を予測できることを確認した。

[参考文献]

- 1) T. Ohta, S. Tsutsumi, N. Ma : Direct measurement of shot velocity and numerical analysis of residual stress from pneumatic shot peening, *Surfaces and Interfaces*, 22 (2021), 100827
- 2) T. Ohta, N. Ma : Shot velocity measurement using particle image velocimetry and a numerical analysis of the residual stress in fine particle shot peening, *Journal of Manufacturing Processes*, 58(2020), 1138-1149

(接合構造化解析学分野)

長崎総合科学大学 岡田公一, 木村俊介, 木村敏之
大阪大学・接合科学研究所 麻 寧緒

1. 諸言

高張力鋼板溶接継手部の疲労強度向上対策として、種々の方策が考えられて来た。その中で、低変態温度(Low Transformation Temperature: L.T.T.)溶接材料使用による引張残留応力低減は、疲労強度向上の抜本的対策として有効であることは20数年前から認識され、種々検討が試みられてきた。筆者らのこれまでの研究成果として、船体用高張力鋼板製の主板に、スチフナ材を隅肉溶接し、そのスチフナ材先端角回し溶接部に、L.T.T.溶接材料(10Cr10Ni系ソリッドワイヤ)で、長さ約40mmの伸長ビードを80%Ar20%CO₂ガスでMAG溶接した場合、角回し溶接継手部の疲労寿命が延伸することが明らかになった¹⁾。本研究では、船舶の修繕の現場等で実用できるよう、各種溶接姿勢にて16Cr8Ni系フラックス入りワイヤ(記号:LTTB)を100%CO₂ガスで炭酸ガスアーク溶接した伸長ビード角回し溶接継手部の疲労寿命延伸効果について検討した。

2. 疲労試験

2.1 疲労試験片

板厚20mmおよび16mmの船体用高張力鋼板(AH36)を使用した主板とスチフナ材を、Conv. WireのMAG溶接(下向姿勢)で、極普通に、直線部の隅肉溶接と、角回し溶接した試験片(タイプA)を基本とし、各溶接姿勢にてLTTBを用いて100%CO₂ガスで炭酸ガスアーク溶接し、伸長ビード角回し溶接継手試験片として供試した。供試した伸長ビード角回し溶接継手試験片の形状・寸法をFig.1に示す。また、各種姿勢溶接で施工された角回し溶接継手部の伸長ビード溶接の例をFig.2に示す。

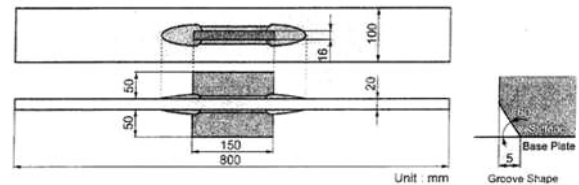


Fig.1 Shape and size of boxing fillet welded joint specimen

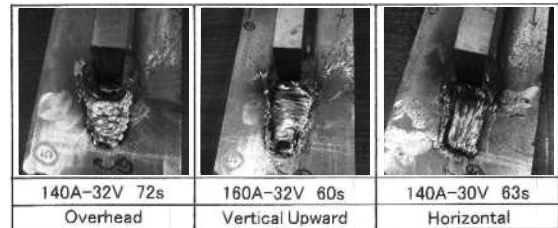


Fig.2 Example of boxing weld·elongated bead weld for every welding position

2.2 疲労試験結果

下向姿勢[記号: AFR(LTTB)-5-F]・上向姿勢[記号: AFR(LTTB)-6-O/H および 11-O/H]・立向上進姿勢[記号: AFR(LTTB)-8-V/U]・横向姿勢[記号: AFR(LTTB)-9-H]で溶接・製作された合計5体を供試し、長崎総合科学大学の500kN電気油圧式疲労試験機で疲労試験を実施した。なお、疲労試験条件は、室温、大気中、軸力、引張り、荷重一定条件[応力比R=0]、荷重繰返し速度5Hz、荷重波形は正弦波、応力範囲(σ_R)は150N/mm²で、試験片が破断するまで疲労試験を実施した。

疲労試験結果をFig.3に示す。Fig.3中に記した試験片番号の最後の文字は、溶接の姿勢を示している。すなわち、

F : 下向姿勢溶接, O/H : 上向姿勢溶接
V/U : 立向上進姿勢溶接, H : 横向姿勢溶接

などである。さらに、タイプAの疲労試験結果を基準に、各姿勢で溶接した試験片の疲労試験結果を評価した。疲労試験結果は、下向姿勢溶接で、タイプAの寿命の10.5倍以上に延伸した。さらに、上向姿勢溶接で約3.9~4.3倍に、立向上進姿勢溶接で約7.7倍に、横向姿勢溶接で約6.6倍に延伸した。

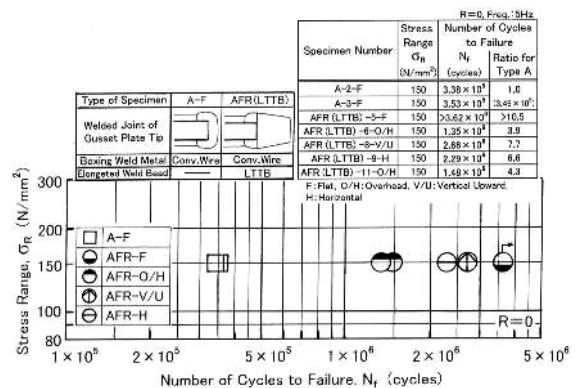
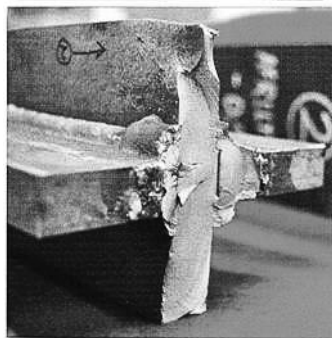
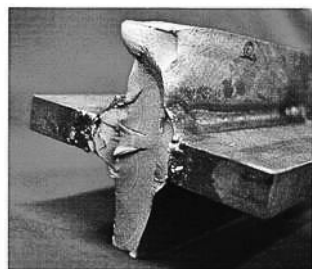


Fig.3 Fatigue test results (σ_R - N_f diagram)

なお、疲労試験による破断面および疲労亀裂進展状況の代表例を、Fig.4～Fig.6 に示す。



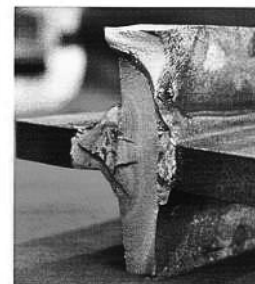
[Overhead: AFR (LTTB)-6-O/H]
(150 N/mm², 1.35 × 10⁶ cycles)

Fig.4 Fracture surface and pass after fatigue test
(Overhead position welding)



[Vertical Upward: AFR (LTTB)-8-V/U]
(150 N/mm², 2.66 × 10⁶ cycles)

Fig.5 Fracture surface and pass after fatigue test
(Vertical upward position welding)



[Horizontal: AFR (LTTB)-9-H]
(150 N/mm², 2.29 × 10⁶ cycles)

Fig.6 Fracture surface and pass after fatigue test
(Horizontal position welding)

Fig.4 は上向姿勢溶接で施工された試験片であるが、角回し溶接部溶接金属のルート部から溶接金属に発生した疲労亀裂が、スチフナ材両面の隅肉溶接金属から、2箇所ほぼ同時に主板に進展している。さらに、主板に進展した2個の疲労亀裂が合体して成長し、試験片を破断させている。

Fig.5 は立向上進姿勢溶接で施工された試験片である。角回し溶接部近くの主板とスチフナ材との隅肉溶接金属に発生した疲労亀裂が、主板とスチフナ材両方に、しかも対角線上の2箇所進展している。2箇所の疲労亀裂はそれぞれ成長し、やがて合体して試験片を破断させている。疲労亀裂がスチフナ材の中を、かなり長く進展したことが、疲労寿命延伸に大きく影響したものと考えられる。

Fig.6 は横向姿勢溶接で施工された試験片である。Fig.4 に示した、上向姿勢溶接で施工された試験片と同様、角回し溶接部の溶接金属に発生した疲労亀裂が、2箇所から主板に進展して、主板の中で成長・合体してさらに成長し、試験片を破断させている。スチフナ材中にも疲労亀裂の進展が認められるが、さらに長くスチフナ材中を進展させることが出来れば、疲労寿命はさらに延伸したものと推察される。

3. 結言

本研究では、全姿勢溶接が可能な、LTTB (16Cr8Ni 系フラックス入りワイヤ, 100%CO₂ ガス使用) で炭酸ガスアーク溶接した、伸長ビード角回し溶接継手部の疲労寿命延伸効果を明らかにした。また、発生した疲労亀裂がスチフナ材中を出来るだけ長く進展するような径路をたどれるように、溶接金属を主板とスチフナ材両方に、十分溶け込ませることが、疲労寿命延伸を実現するポイントであると考えられる。

参考文献

- 1) C. Shiga, H. Murakawa, K. Hiraoka, N. Osawa, H. Yajima, T. Tanino, S. Tsutsumi, T. Fukui, et al. : “Elongated bead weld method for improvement of fatigue properties in welded joints of ship hull structures using low transformation temperature welding materials”, Welding in the World, Volume 61, Number 4 (2017), pp.769—788.

(接合構造化解析学分野)

1. 緒言

本研究では、四次元可視化 CAE システムの基盤となる高速な非線形有限要素法解析手法およびソルバーを開発した。開発した解析手法・ソルバーを用いて約 100 万自由度規模の大変形弾塑性解析を実施し、性能を調査した。

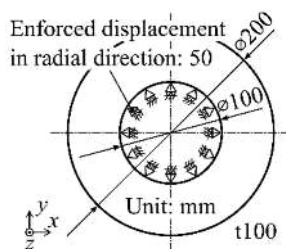
2. 準 Newton 法に基づく並列非線形有限要素法と分散メモリ型並列計算機向け実装

本研究では準 Newton 法に注目した。準 Newton 法に基づく非線形有限要素法は 1980 年頃に盛んに研究されていたが（たとえば [1]）、今日ではほとんど使用されていない。本研究では準 Newton 法に基づき、近代的な並列非線形有限要素法の解析手法・ソルバーを開発した。開発した解析手法・ソルバーを構成する要素技術は、準 Newton 法の一つである記憶制限 BFGS 法、分散メモリ型並列計算機向けの実装、近代的な有限ひずみ弾塑性モデルの使用である。詳しくは著者らの文献 [2] を参照されたい。

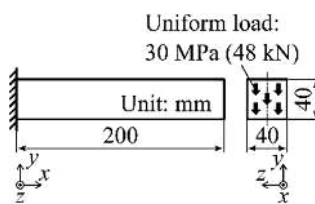
3. 約 100 万自由度規模の大変形弾塑性問題の解析例

開発した解析

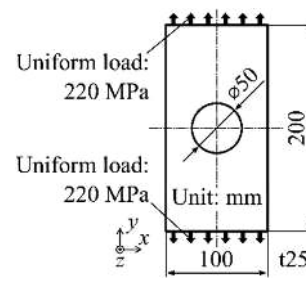
手法・ソルバーの性能を調査するため、約 100 万自由度規模の大変形弾塑性解析を実施した。解析した問題は (a) 円筒、(b) 片持ちはり、(c) 円孔平板の 3 個である。3 個の問題の寸法と境界条件を図 1 に示す。これらの有限要素法解析モデルを図 2 に示す。全体図はメッシュの線で塗りつぶさため、拡大図



(a) 円筒

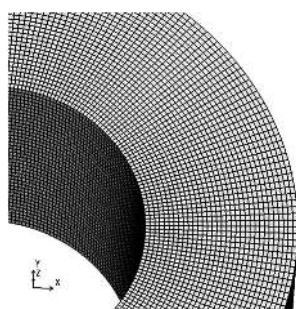


(b) 片持ちはり

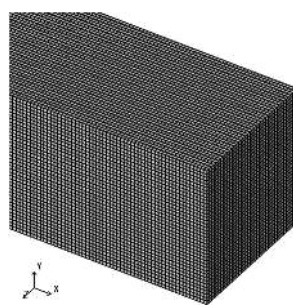


(c) 円孔平板

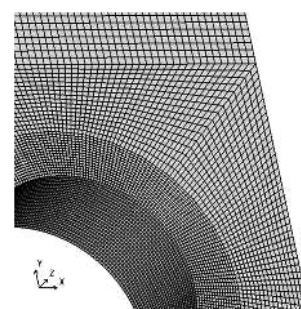
図 1) 寸法と境界条件



(a) 円筒



(b) 片持ちはり



(c) 円孔平板

図 2) 有限要素法解析モデル

を示す。(a) 円筒の要素数は 327,680、節点数は 346,368、自由度数は 1,039,104 である。(b) 片持ちはりの要素数は 320,000、節点数は 337,881、自由度数は 1,013,643 である。(c) 円孔平板の要素数は 307,200、節点数は 327,808、自由度数は 983,424 である。増分ステップ数は順に 30、50、50 とした。並列プロセス数は 48 に設定した。使用した計算機は、8 台のノードが 10 ギガビットイーサネットで接続された PC クラスタである。各ノードは、6 コアの CPU である Intel Core i7-8700 と DDR4-2666 メモリ 64 GB を搭載している。

解析結果の変形と相当塑性ひずみ分布を図3に示す。いずれの解析結果も大きく変形しており、また、20%以上の大きい相当塑性ひずみを伴っていることがわかる。表1に



図3) 解析結果の変形と相当塑性ひずみ分布

Newton-Raphson 法（従来手法）と記憶制限 BFGS 法（本手法）の計算時間を示す。Newton-Raphson 法に対する記憶制限 BFGS 法の高速度率は順に 39.0 倍、35.9 倍、37.4 倍であった。Newton-Raphson 法では計算時間の 97~98% が係数行列分解に費やされていることに対し、記憶制限 BFGS 法では 18~42% に減少している。代わりに、前進・後退代入の割合が 43~66%、残差ベクトル計算の割合が 10~14% に増大している。記憶制限 BFGS 法では Newton-Raphson 法よりも係数行列作成・分解の回数が少ないため、以上の結果が得られた。

表1) 総計算時間と処理ごとの計算時間

Newton-Raphson 法	(a) 円筒		(b) 片持ちはり		(c) 円孔平板	
係数行列作成	201 s	(2%)	420 s	(1%)	379 s	(2%)
係数行列分解	10,805 s	(98%)	29,427 s	(98%)	16,082 s	(97%)
前進・後退代入	25 s	(0%)	68 s	(0%)	46 s	(0%)
残差ベクトル計算	7 s	(0%)	13 s	(0%)	12 s	(0%)
その他	8 s	(0%)	10 s	(0%)	17 s	(0%)
合計	11,046 s	(100%)	29,938 s	(100%)	16,517 s	(100%)
記憶制限 BFGS 法	(a) 円筒		(b) 片持ちはり		(c) 円孔平板	
係数行列作成	2 s	(1%)	2 s	(0%)	2 s	(0%)
係数行列分解	119 s	(42%)	148 s	(18%)	88 s	(20%)
前進・後退代入	123 s	(43%)	553 s	(66%)	269 s	(61%)
残差ベクトル計算	28 s	(10%)	94 s	(11%)	61 s	(14%)
その他	11 s	(4%)	36 s	(4%)	22 s	(5%)
合計	283 s	(100%)	833 s	(100%)	442 s	(100%)

4. 結言

準 Newton 法に基づく近代的な並列非線形有限要素法の解析手法・ソルバーを開発し、約 100 万自由度規模の大変形弾塑性解析を実施した。開発した解析手法・ソルバーは約 40 倍の高速化を達成した。さらに、計算時間の内訳を調査し、係数行列分解、前進・後退代入、残差ベクトル計算の 3 者の高速化への寄与を定量的に示した。

参考文献

- [1] Matthies, H., Strang, G. The solution of nonlinear finite element equations. *Int. J. Numer. Methods Eng.*, 14 (11), 1613–1626, 1979.
- [2] Yusa, Y., Miyauchi, S., Okada, H. Performance investigation of quasi-Newton-based parallel nonlinear FEM for large-deformation elastic–plastic analysis over 100 thousand degrees of freedom. *Mech. Eng. J.*, 8 (3), 21-00053, 1–17, 2021.

(共同研究分野：接合構造化解析学分野)

1. 目的

炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料（SiC/SiC 複合材料）は SiC の優れた特性（耐熱性、耐化学安定性、耐照射特性等）を活かしつつ、SiC 繊維の長繊維強化により高靱化させることで、構造材料としての信頼性を向上させた材料であり、先進エネルギー分野や航空宇宙分野における高温構造材料としての応用が期待されている。SiC/SiC 複合材料の接合技術の確立は実用化の上での 1 つの鍵であり、中でも金属材料との異材接合技術は使用用途を拡大する上で特に重要である。一方で、福島第一原子力発電所の事故以降、軽水炉の安全性の向上が強く求められており、事故耐性燃料（Accident Tolerant Fuel : ATF）に関連した研究開発が国内外で積極的に行われている。数ある ATF 概念の中でも燃料被覆管素材として SiC/SiC 複合材料を用いる概念は有力な候補の 1 つである。SiC/SiC 被覆管の研究開発において、研究炉を含む原子炉内での中性子照射試験は必要不可欠であり、試験の実施にあたっては端栓封止技術や照射リグとの接合技術の確立が重要となる。しかしながら、セラミックス材料の端栓封止技術は未だ研究段階にあるため、現状における原子炉内照射試験の実施にあたっては、SiC/SiC 被覆管の端部にジルカロイ管等の現行金属材料を接合した接合体の作製が求められる。接合においては核分裂生成物を外部に放出しないための十分な気密性と強度特性を有し、かつ核燃料を装荷した状態等の制約のある条件下で応用可能であることが重要となる。

本研究ではレーザーによる局所加熱を用いたセラミック-金属材料の直接接合技術に着目した。局所加熱が可能なファイバーレーザーを用いた接合法は、母材の熱影響領域を抑えられ、円管形状への適用も可能であることから、ATF 製造技術へ応用できる可能性がある。昨年度までに SiC/SiC 被覆管側のジルカロイ管との接続部の形状に関して検討を行い、金属粉末充填のための溝形状として片側カギ型溝形状の有効性を明らかにした。しかし、接合部の気密性は不十分であり、改善策の 1 つとして充填粉末の検討が考えられた。本研究ではレーザー局所加熱を用いたセラミック-金属材料の直接接合技術の開発を目的とし、今年度は充填する金属粉末に着目し、板状試験体を用いた基礎的な接合試験を実施した。

2. 実験方法

本研究では高密度を有する NITE（Nano-Infiltration and Transient Eutectic-phase）法により作製した SiC/SiC 板とジルカロイ板を供試材として用いた。各板のサイズは 40L×40W mm であり、SiC/SiC の板厚は 1 mm、ジルカロイの板厚は 0.9 mm である。SiC/SiC 板の中央に機械加工により、昨年度の研究において有効性が示された片側カギ型形状の溝を施した。この溝に金属粉末を充填後、ジルカロイ板を重ねて試験体とした。ジルカロイ板表面には SiC/SiC 板の溝部と対応するようにケガキ線を施し、レーザー照射試験時のガイド線とした。充填する金属粉末は、反応性の高い活性金属であり、Zr と全率固溶体を形成する純チタン（Ti）粉末を用いた。加えて、SiC/SiC との接合を促進するために Ti-Zr-Cu 系ロウ材粉末の添加も検討した。接合試験としては、

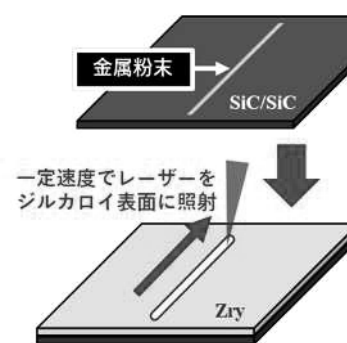


図 1 板材を用いた接合試験概略図

図 1 に示すように溝に沿ってジルカロイ表面にレーザーを照射した。レーザー照射条件として、レーザー出力は 450、500 W、パス数は 4 回、照射速度は 3.5、10 mm/s を検討した。照射試験後、試験体を樹脂に埋め込み、レーザー照射線に垂直に切断・研磨をし、FE-SEM 及び EDS により接合部の微細組織観察・元素分析を行った。

3. 研究結果

まずレーザー照射条件の検討を行った。450 W、10 mm/s の場合には、充填粉末によらず、レーザー照射後にジルカロイ板と SiC/SiC 板は剥離し、金属粉末も未溶融であった。一方で、500 W、3.5 mm/s の照射条件においては、両充填粉末試験体共に、レーザー照射後にジルカロイ板と SiC/SiC 板は接合されていた。図 2 に 500W、3.5mm/s でレーザー照射した各試験体の接合部断面の SEM による微細組織観察結果を示す。Ti 粉末のみ試験体、Ti+ロウ材試験体共に、溝には粉末が溶融した相が形成されている。反射電子像 (BEI) から、形成した組織にはコントラストの異なる3つの相 (A, B, C) が観察された。Ti 粉末のみ試験体では、図 2 (a) に示すような粉末溶融相と SiC/SiC との間には全面的にギャップが存在する箇所が存在した。一方、図 2 (b) に示すように、Ti 粉末+ロウ材試験体では、粉末溶融相と SiC/SiC は部分的ではあるものの、ギャップなく接合されており、比較的良好な接合性が伺える。粉末溶融相をより詳細に評価する為、SEM/EDS による元素分析を行った。図 3 に Ti 粉末+ロウ材試験体の接合部断面の EDS による元素分析結果を示す。各相としては、A 相は Zr 相 (母材)、B 相は Zr-Ti 固溶体+Cu 相、C 相は Ti (rich)-Zr 固溶体+Cu 相であると考えられる。従来の Ti 粉末のみの試験体で形成されていた Zr-Ti 固溶体相が、Ti 粉末+ロウ材の混合粉末でも形成されることが示唆されたため、Ti 粉末+ロウ材の混合粉末は新たな充填粉末として期待できる。今後は Ti 粉末+ロウ材の混合粉末を円管形状の試験体に適用し、接合試験を実施する予定である。

4. 結論

本研究ではファイバーレーザーによる局所加熱を用いたセラミック-金属材料の直接接合技術の開発として、SiC/SiC 複合材料とジルカロイの異材接合を対象とした検討を行った。今年度は充填する金属粉末に着目し、板状試験体を用いた基礎的な接合試験を実施した。充填粉末としては、これまでの Ti 粉末のみに加え、Ti 粉末と Ti-Zr-Cu 系ロウ材の混合粉末も新たに検討した。接合試験の結果、レーザー照射条件 500 W、3.5 mm/s の場合、SiC/SiC 板とジルカロイ板の接合が可能であった。接合部断面の SEM 観察結果から、充填粉末によらず、形成する粉末溶融相は組成の異なる3つの相から構成されることがわかった。また、Ti 粉末+ロウ材の混合粉末試験体においては、粉末溶融相と SiC/SiC の比較的良好な接合性も示唆された。本接合法においては Zr-Ti 固溶体相の形成が重要となるが、新たに検討した Ti 粉末+ロウ材の混合粉末試験体でも、Zr-Ti 固溶体相の形成が観察されたことから、Ti 粉末+ロウ材の混合粉末が新たな充填粉末として見出された。

(共同研究分野：接合構造化解析学分野)

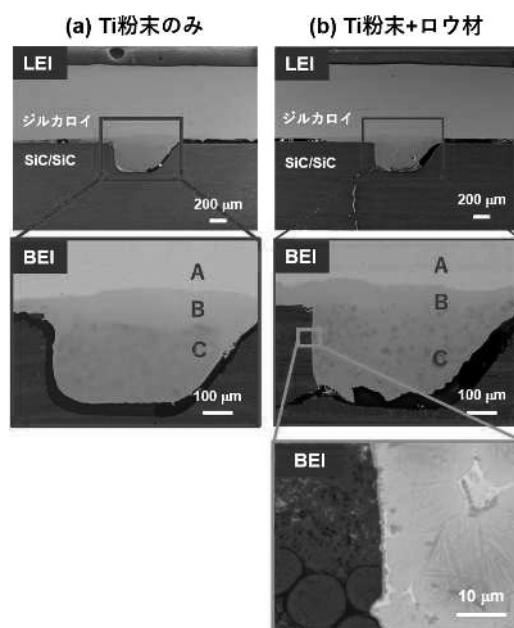


図 2 接合部断面の微細組織観察結果

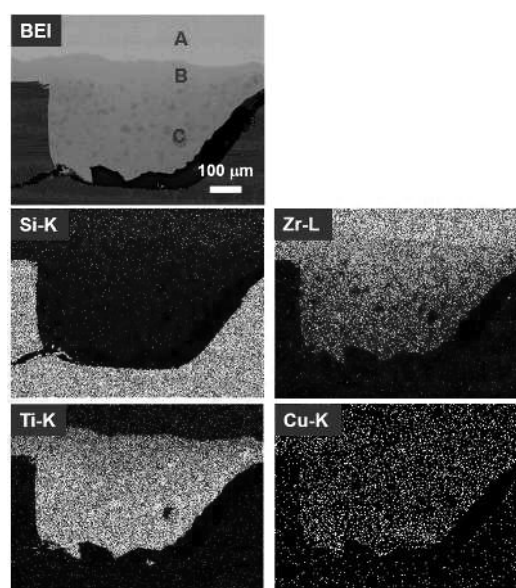


図 3 Ti 粉末+ロウ材試験体の接合部断面の EDS による元素分析結果

1. 緒言

自動車車体用の鋼製プレス部品の接合においては抵抗溶接が一般的に用いられているが、車体軽量化のためにアルミニウム合金板や高張力鋼板のような高比強度材料の利用が拡大してきている。これら異種材の接合ではセルフピアスリベットが使われており、リベットのコストが増加するためにリベットなし接合法の開発が望まれている¹⁾。クリンチングは板材の変形のみで接合できるが、接合強度が大きくなく²⁾接合強度や剛性を向上させるために接着剤が併用されることがある。接着剤により接合挙動が変化し、接合時の破断、接合された板間に隙間が生じて接着剤の強度が得られないことがあり³⁾、高強度を安定的に得る接合条件の解明が求められている。

本研究では、接着剤を用いたアルミニウム合金板と高張力めっき鋼板のメカニカルクリンチングの接合性に及ぼす鋼板強度、および、接合条件について調査した。

2. 高張力鋼板とアルミニウム合金板の接着剤を併用した接合の条件

熱により硬化させる接着剤の併用を想定するとプレス加工された板に接着剤を塗布し、メカニカルクリンチングして組み立てられ、加熱を伴う塗装工程にて硬化されるプロセスとなる。接着剤を用いたメカニカルクリンチングを図1(a)に示す。板間に接着剤を有する板材が板押えとダイによって加圧・保持され、そこへパンチを押し込み、パンチ底とダイ底で圧縮されて材料が半径方向へ流れ、板間の引っかかりであるインターロックを形成する。板間の接着剤は加圧により流動し、接合挙動の変化が生じる。接合条件は図1(b)に示すように板材は強度及び板厚の異なる高張力鋼板を上板とし、1.5mm厚さのアルミニウム合金板 A5052-H34 を下板とした。いずれの組み合わせにおいても予め接着剤なしで接合できる直径 $d = 10 \text{ mm}$ で 1.5 mm 深さのダイを用いて 5.2 mm 直径のパンチを 30 mm 角の板材に 3.6 mm まで押し込んだ。接着剤は加熱硬化性エポキシ樹脂（セメダイン製 EP138）であり、質量 0.14 g で板間に塗布して接合後に塗装工程を想定して 150°C で 20 分加熱して硬化させた。板押え力 P 、成形速度 v を変化させて接合性を調べた。

3. 接合時の割れに及ぼす板押え力とパンチ速度の影響

1.2mm 厚さの各種鋼板、 $d = 10 \text{ mm}$ 、 $v = 26 \text{ mm/s}$ 、 $P = 5 \text{ kN}$ における接合された断面を図2に示す。いずれも接着剤なしでは良好に接合ができていたが、接着剤ありでは 590MPa 級鋼板では接合できているが、780MPa 級鋼板以上の接合部に割れが生じている。界面の接着剤によって上板の変形が増加し、高強度な鋼板では延性が不足して破壊が生じたようである。

1.2mm 厚さの各鋼板における接合性に及ぼす成形速度と板押え力の影響を図3にまとめる。980MPa 級鋼板においては成形速度と板押え力の変更では接合できなかったためにダイ直径を増やして、上板最小厚さを大きくでき

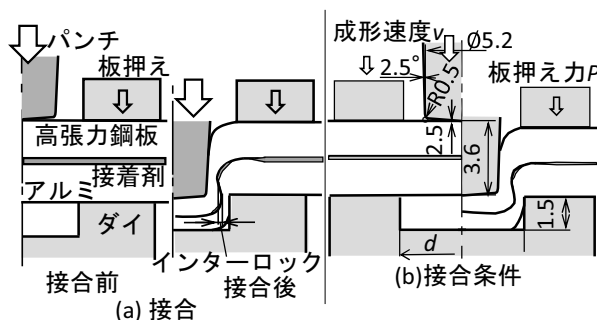


図1 接着剤を用いたメカニカルクリンチング

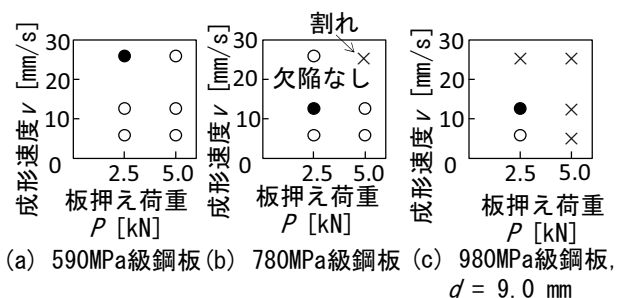


図3 1.2mm厚さの各鋼板における接合性に及ぼす成形速度と板押え力の影響

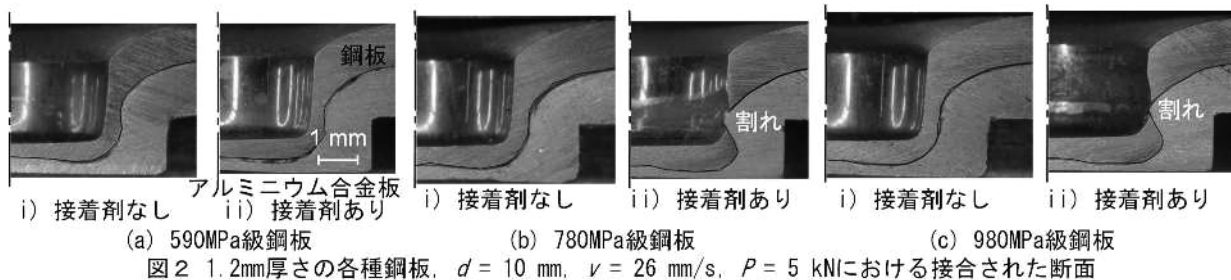


図2 1.2mm厚さの各種鋼板, $d = 10 \text{ mm}$, $v = 26 \text{ mm/s}$, $P = 5 \text{ kN}$ における接合された断面

る条件に変更した。590MPa 級鋼板では接着剤なしと同じ様に接合できたが、鋼板の引張強さとともに接合できる範囲が狭くなっている。以後、塗りつぶした条件で接合された板形状と接合強度試験を行った。

4. 接合部の強度

引張せん断試験を行って接合部の荷重を測定した。引張せん断試験の試験片は 30 mm 幅×100 mm 長さであり、30 mm を重ねて接着剤を板間に塗布し、中央 1 点で接合して硬化させた。引張速度は 10 mm/s であり、比較のために接着剤のみも試験した。

1.2mm 厚さの各鋼板強度における接合部の引張せん断荷重-ストローク線図を図 4 に示す。590MPa 級鋼板と 780MPa 級鋼板の組み合わせでは、高い荷重が出ているが、980MPa 級鋼板では低くなっている。

図 5 は、板材の形状変化を明確にするために 100mm×30mm と大きくした試験片の形状である。図 5 (b) に示したように 980MPa 級鋼板では接合により生じた上下の板の形状の開きが 590MPa (図 5 (a)) よりも大きくなっており、このために接着剤の有効な面積が減じて図 4 の荷重が低下したと考えられる。

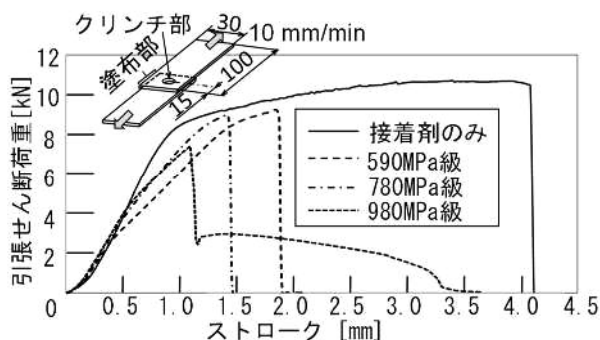


図4 1.2mm厚さの各鋼板強度における接合部の引張せん断荷重-ストローク線図

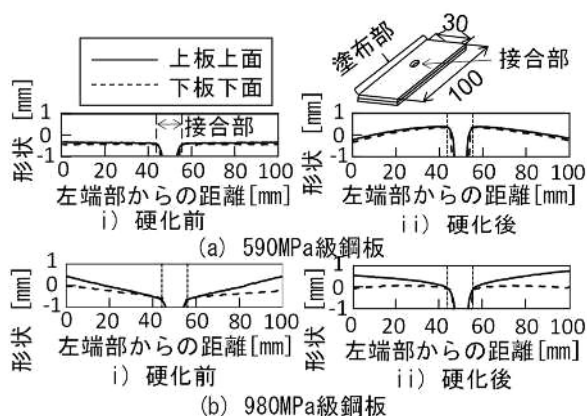


図5 接合された板材の上板上面と下板下面の形状

5. 結言

本研究では、接着剤を用いた各強度の鋼板とアルミニウム合金板のメカニカルクリンチングの接合性について実験的に調査し、以下の知見を得た。

- 1) 590MPa 級鋼板では接着剤なしと同じ様に接合できたが、780MPa 級と 980MPa 級鋼板の組み合わせでは、成形速度と板押え力を低減させて接合できた。
- 2) 接合された 980MPa 級鋼板の組み合わせにおいては、接合により板間の隙間が大きくなって有効な接着面積が減って接合強度が減少したようであった。

参考文献

- 1) J. Varis: J. Mater. Process. Technol., **172-1** (2006), 130-138.
- 2) 安部ほか: 塑性と加工, **51-589** (2010), 141-145.
- 3) 安部ほか: 素形材, **61-9** (2020), 23-30

(接合構造化解析学分野)

1. 緒言

機械・構造物の損傷の多くは疲労に起因しているといわれており、疲労破壊は疲労亀裂の発生と伝播に分けて議論される。著者らは繰返し弾塑性解析を用いた局所ひずみに基づく疲労亀裂発生寿命評価手法を提案してきた。本研究では、材料の繰返し弾塑性応答を再現できる疲労 SS モデル¹⁾を用いた解析をもとに、疲労亀裂の進展速度および亀裂形状を予測可能な手法を提案し、実験結果との比較を通じてその予測精度等に関して考察を行った。

2. 実験概要

SENT 試験片 (Fig. 3, 材料: SM490B) に対して疲労亀裂伝播試験を実施した。試験条件は公称応力 $\sigma = 110$ MPa, 応力比 $R = 0.1$ の荷重を載荷した。疲労亀裂伝播試験実施中にデジタル画像相関法 (DIC) および高速度カメラを用いて深さ方向の亀裂長さ・ひずみ挙動の計測, およびノッチルート部の亀裂進展挙動を計測した。ノッチ底に複数の亀裂が発生していることが確認できた (Fig. 4)。また, DIC により計測した最大主ひずみ分布を Fig. 1 に示す。ノッチ周辺にひずみが集中していることが確認できる。Fig. 7 に得られた亀裂長さと繰返し数の関係を示す。4 万 4 千サイクル時に DIC により板表面部への亀裂貫通が確認された。

3. 疲労亀裂伝播寿命評価手法

本研究では、疲労亀裂伝播を亀裂発生の連続として

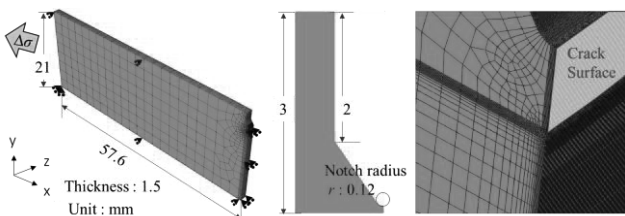


Fig. 3 解析モデル形状 (1/4 モデル)

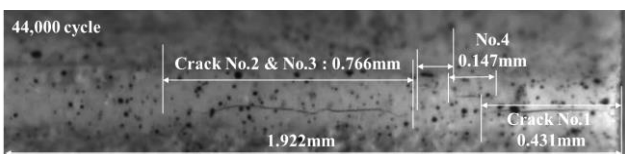


Fig. 4 高速度カメラで撮影された複数の亀裂 (右端: DIC により計測した板表面側)

疲労亀裂伝播速度 da/dN を定義する²⁾。繰返し弾塑性解析によって得られるひずみ範囲 $\Delta \epsilon_t$ および平均応力 σ'_m を疲労亀裂発生寿命評価式³⁾に代入し発生寿命 N_c を算出し、その間に亀裂が Δa 進展するとして亀裂伝播速度を $da/dN = \Delta a / N_c$ より算出する。 Δa は亀裂伝播速度を決める材料定数であり, $\Delta a = 5.35 \mu\text{m}$ とした。亀裂面形状は円の一部として仮定する。特定の亀裂形状における繰返し弾塑性解析を実施し、疲労亀裂伝播速度の亀裂幅方向分布を算出し、二次関数による近似を行う。端部の 2 点およびその間の最大または最小となる 1 点の合計 3 点を円の法線方向に一定距離進展させ、次の亀裂形状を決定する。上記の手順を繰返し行い、得られた亀裂進展速度を積分することにより疲労亀裂伝播寿命を算出する。

4. 解析条件および解析結果

Fig. 3 に作成した FE モデル (1/4) 例を示す。荷重条件は実験と同様とし、端部に 10 回載荷した。亀裂先端近傍には、1 辺 $5 \mu\text{m}$ の立方体によるメッシュ分割を行った。亀裂面の変位拘束を開放することにより疲労亀裂進展を表現した。Fig. 2 に設定した亀裂形状を示す。実験で計測された破断寿命の約 50% を占める亀裂長さ 1mm までの寿命評価を対象とする。まず、疲労亀裂発生寿命評価を行い、予測された亀裂発生位置に半径 0.05 mm の半円の単一の初期亀裂を導入し、提案した

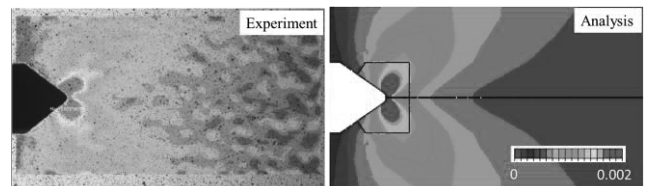


Fig. 1 最大荷重時の最大主ひずみ分布

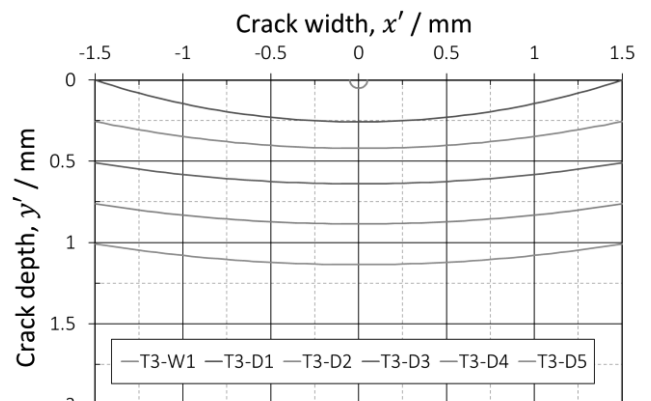


Fig. 2 亀裂形状およびモデル名

評価手法を用いて伝播寿命評価を行った。材料モデルには疲労 SS モデルを用いた。本研究では SM490 材の繰返し軟化後の応力ひずみ応答に対して同定した材料定数を用いた³⁾。

疲労亀裂発生寿命評価結果 (T3-0) について述べる。Fig. 1 に板表面部における最大荷重時の最大主ひずみ分布を示す。最大主ひずみ分布が概ね一致し、実験の挙動が再現できたと言える。Fig. 5 に繰返し弾塑性解析によって得られた累積相当塑性ひずみの分布を示す。ノッチ底に広く累積相当塑性ひずみが分布していることが確認できる。板厚中心部においてその値が最大となり疲労亀裂発生が予想された。亀裂伝播解析においては、亀裂縁前縁およびノッチ底周辺に塑性ひずみが集中していることが見て取れる。また、亀裂が大きくなるにつれて塑性ひずみが増加していることが分かる。

Fig. 6 に da/dN の亀裂縁に沿った幅方向分布を示す。T3-W1 および T3-D1 では表面から離れるに従い伝播速度が小さくなるが、亀裂長さが大きくなると伝播速度は幅方向において概ね一定の値となる傾向が見て取れる。また、板表面極近傍では伝播速度が周囲と大きく異なる結果を得た。解析を行った亀裂形状の瞬間において板表面の極近傍のみ亀裂進展速度が大きく異なるとしても、周囲の亀裂進展速度の影響を受け、次のサイクルで亀裂は速く（または遅く）進展するはずだと考え、伝播速度の分布を 2 次関数近似し平滑化した。Fig. 7 に得られた伝播速度を積分することにより得られる亀裂長さと繰返し数の関係を示す。なお、伝播寿

命の算出には、板表面部の疲労亀裂伝播速度を用いた。また、解析では板厚中心部に単一の疲労亀裂が発生すると想定したが、実験では板表面近くで発生した疲労亀裂が表面に貫通したことが確認された。発生した亀裂が板表面に近いほど、少ない繰返し数で板表面に達することが考えられる。そこで、板厚中心で発生した亀裂の伝播速度のまま実験で確認された初期亀裂から板表面までの距離を進展するとした(■印)。これより、解析を行った亀裂長さ 1mm における疲労寿命の解析と実験結果の誤差は 2.82 % となり、精度よく実験結果を再現できた。

5. 結論

本研究ではノッチから発生・伝播する疲労亀裂に対して実験およびそれを模擬した解析により検討を行った。SENT 試験片の実験ではノッチ底に複数の亀裂を確認した。解析では、実験結果を精度よく評価できることを確認した。

参考文献

- 1) Tsutsumi, S, Fincato, R. : Cyclic plasticity model for fatigue with softening behavior below macroscopic yielding, *Materials and Design*, 165, 107573, 2019.
- 2) 堤成一郎, 長濱啓和, Fincato, R. : 局所弾塑性応答に基づく鋼材の疲労亀裂発生および伝播寿命評価, *土木学会論文集 A2*, 75 巻, 2 号, pp.I_445-I_453, 2019.
- 3) 堤成一郎, 長濱啓和, 清川裕樹, Fincato, R. : 局所弾塑性応答に基づく鋼材の疲労亀裂伝播寿命評価 - 応力集中場に存在する表面亀裂の進展特性 -, *土木学会論文集 A2*, 76 巻, 2 号, pp.I_399-I_410, 2020.

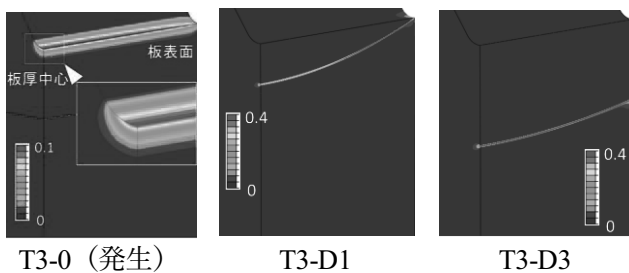


Fig. 5 累積相当塑性ひずみの分布例

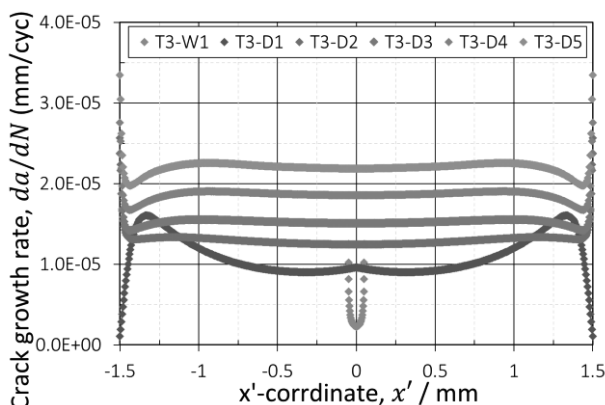


Fig. 6 疲労亀裂伝播速度の幅方向分布 ($x' = 0$ で対称)

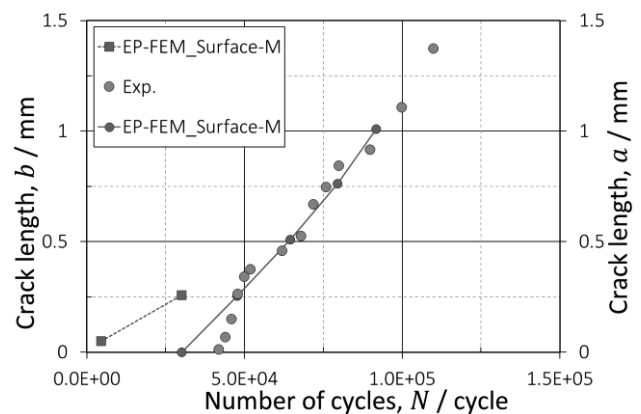


Fig. 7 疲労亀裂伝播寿命算出結果

■印：幅方向亀裂長 b , ●印：深さ方向亀裂長 a

(共同研究分野：接合設計学分野)

軟・硬質介在物による応力集中と局所すべり促進に及ぼす結晶弾性異方性の影響

立命館大学 酒井 達雄

阪大接合研 堤 成一郎, フィンカトリカルド

1. Introduction

The phenomenon of interior crack formation in high cycle HCF or in very high cycle fatigue VHCF is mostly caused by the presence of impurities and defects with different mechanical properties, shapes, dimension, etc. Among all the factors that contribute to alter the stress field in the matrix material in the surrounding of defects, the difference of Young's moduli represents a key aspect. In the present work the roles of the elastic anisotropy and of the crystallographic orientation are investigated in relation to the local slip formation. The authors have attempted to review the general effects of typical high strength steel impurities (aluminum oxide Al_2O_3 and manganese sulphide MnS) included in a polycrystal ferritic matrix. A particular attention was also dedicated on the role played by the interface bond between the matrix and the inclusion in the local slip formation.

2. Numerical Analysis

The purpose of the paper is to investigate the slip formation around inclusions. Even if the shape of the inclusion represents a fundamental aspect for the stress localization a single spherical inclusion surrounded by a cylindrical body has been considered in the present work. Alternatively, the inclusion is considered as an aluminum oxide Al_2O_3 ('hard' inclusion) or manganese sulphide MnS ('soft' inclusion) defect, modeled with linear elasticity. The BCC ferritic matrix is modeled with crystal plasticity and elastic anisotropy, varying the orientation of the crystallographic structure respect to the loading direction. In detail, ten random crystallographic orientations were considered by means of sets of different Euler's angles assumed according to the Bunge definition (i.e. Z1XZ2 convention). Since the goal of the work is to evaluate the formation of crystallographic slips in the surrounding of defects, a perfect plastic behaviour is assumed for the ferrite.

The ratio between the sphere and the cylinder is 0.2, no parametric study was conducted to investigate the role of the inclusion volume fraction. The cylindrical body is isostatically constraint. The bottom is constrained against vertical displacements (i.e. along y axis) and the central node is pinned to prevent translations along the x and z directions and rotations. A prescribed vertical displacement is applied at the top along the y axis up to 25% nominal strain. The lateral surfaces are free to deform.

Two alternatives ways have been investigated to model the interface I between the inclusion and the surrounding matrix: perfect bond (i.e. 'bond' hereafter) by means of rigid links and complete debond (i.e. 'no bond' hereafter) with a friction coefficient μ of 0.1. Additional information on the assumption and the modeling choices can be found in [1].

3. Results and Discussion

Fig. 1a and b show the nominal stress and strain curves obtained for the different sets of angles and a homogeneous cylindrical body without inclusions. The green and red markers indicate the nominal stress and strain level at formation of the first plastic slip in case of MnS or Al_2O_3 defects, respectively. It should be noted that the markers do not perfectly overlap to the black solid lines since the nominal curves have been obtained without the inclusion of a defect. However, plotting the nominal stress and strain curves for all the cases (i.e. with and without inclusions) would have made the graph difficult to read. Moreover, since the defect volume fraction is limited, the difference in the global elastic response of the body is relatively small. Fig. 1c and d summarizes the results displaying the nominal stress at which the first plastic slip occurs, normalized against the nominal stress at the first plastic slip for an isotropic ferritic matrix. Moreover, two additional crystallographic orientations are reported: the local BCC axes aligned with the reference system axes ($0^\circ, 0^\circ, 0^\circ$) and the cubic diagonal of the BCC structure aligned with the pulling direction ($35.26^\circ, 45^\circ, 0^\circ$). The results in Fig. 1c and d are ordered considering increasing values of the elastic stiffness from the left to the right.

From Fig. 1a and c it can be concluded that in case of a perfect bond between the defect and the matrix, the ‘hard’ Al_2O_3 defect is more harmful when the orientation of the crystallographic structure, compared with pulling direction, results in the less stiff elastic response of the ferrite. On the contrary, for increasing values of the elastic stiffness the role of the soft and hard inclusion is inverted, being the MnS defect the more harmful. Therefore, the role of the crystallographic orientation and the difference in Young moduli play a fundamental role in the generation of irreversible deformations if a perfect bond is considered.

The relation between the orientation and type of inclusion cannot be observed if a complete debond is accounted for, where the nominal stress for the plastic slip formation is always lower in case of an aluminum oxide defect. It should be also pointed out that the differences in nominal stress at the plastic slip formation between soft and hard inclusions becomes less evident in the ‘no bond’ case. The earliest plastic slip in the ‘no bond’ case takes place when the cubic diagonal is aligned with the pulling direction. This aspect highlights the importance of accounting for the relative orientation of the crystallographic structure against the loading direction and for elastic anisotropy, which can be considered as major factors in local yielding of the material.

Overall the ‘no bond’ case seems to give lower values of normalized nominal stresses compared with the ‘bond’ case. Future works will investigate if the complete debond case represents the worst scenario for the slip formation or if different values of the friction coefficient or a partial bond can result in generation of irreversible deformation at lower stress regime.

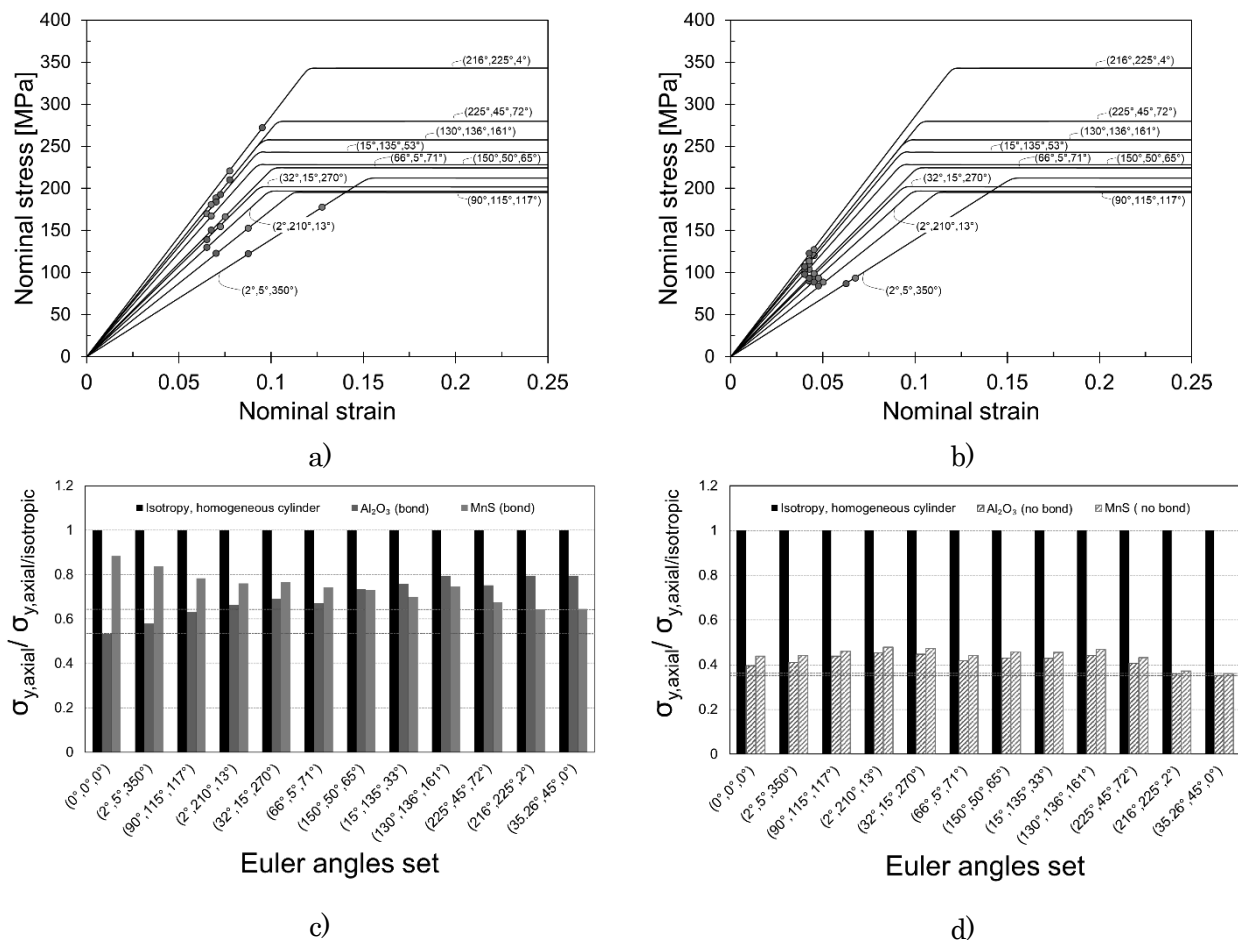


Fig. 1 Nominal stress and nominal strain curves for 10 sets of random Euler's a) bond b) no bond cases. Summary of the normalized nominal axial stress at the first plastic slip for 10 sets of random Euler's angles c) bond, d) no bond cases.

Reference

[1] Fincato R., Tsutsumi S., Sakai T., Terada K., Int. J. Fatigue. 2020; 134, 105518.

(共同研究分野：接合設計学分野)

1. 緒言

本研究では、高張力鋼での母材打撃HPの効果を明らかにするための基礎的研究として、高張力鋼と普通鋼の母材打撃HPによる表面残留応力、残留応力の深さ方向分布の違いを明らかにする。さらに、高張力鋼回し溶接試験体の疲労試験により、母材打撃HPを適用した場合と無施工の場合の疲労寿命の比較を行う事により、高張力鋼に対する母材打撃HPの効果を明らかにする。

2. 形状変化および残留応力分布

使用した鋼材は普通鋼が490N/mm²級鋼(SM490A)、高張力鋼が780 N/mm²級(HT780)である。試験体の写真を Fig.1 に示す。HP処理の施工回数も実験パラメータとし、1回から4回まで4種類の試験体を作成した。施工回数による凹み深さの違いを3Dマクロスコープで計測した結果を Table 1 に示す。全ての回数で、HT780の方が凹みが浅くなっており、4回施工の場合、SM490が0.201mmであったのに対し、HT780は0.093mmと半分程度の深さとなっている。これは高張力鋼の方が硬度が高いためであると考えられる。



Fig.1 Box-welded specimen

Table 1 Depth of dent due to HP (Unit: mm)

	1 time	2 times	3 times	4 times
SM490	0.070	0.055	0.141	0.201
HT780	0.017	0.042	0.063	0.093

3. 回し溶接部の疲労寿命

本研究で使用した試験体の形状・寸法を Fig. 2 に示す。試験体は9×150mmベースプレートに6mmのリブを780 N/mm²級鋼用ソリッドワイヤーを用いて脚長6mm(実測8mm)で回し溶接したものである。この試験体の回し溶接部近傍の母材部2ヶ所をフラックスチッパーにてHP処理した。

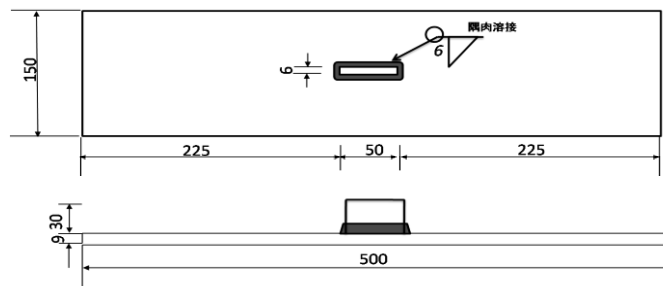


Fig.2 Box-welded specimen

疲労実験は100kN一軸疲労試験機に、曲げ疲労試験ジグを組合せて行った。試験体をリブのある側が引張となるように4点曲げ疲労試験に供した。加力ピンの間隔は450mmと250mmである。疲労試験の応力振幅は、母材打撃HP試験体が150MPaと200MPa、比較のための無処理試験体が150MPaと300MPaで、応力比はいずれも0.1とした。全ての試験体でき裂発生寿命を比較したものを Fig.3 に示す。破断寿命を比較したものを Fig. 4 に示す。試験体の破断寿命は片側20mmの部分までき裂が達し

た時点（11本目のグリッドが破断した時点）と定義した。ただし、母材打撃HP試験体はリブ側止端からき裂が発生したためクラックゲージの途中からき裂を感知する場合が見られた。この場合は、き裂がクラックゲージに到達した繰返し回数と後半のき裂進展スピードから11本目のグリッドが破断した時点と推定し、破断寿命とした。

破断寿命を応力振幅 150MPa で比較した場合、母材打撃HP試験体の疲労き裂発生寿命は無処理試験体に比べ、2~3倍に延びていることが分かる。応力振幅 200MPa でも同程度の効果があると推定される。また、疲労き裂発生寿命同様、HP処理したベースプレート側止端部で、き裂が発生していないため、破断寿命は、リブ側の止端部からき裂が発生したもののデータであるため、ベースプレート側止端部の寿命はより長いことが推測できる。

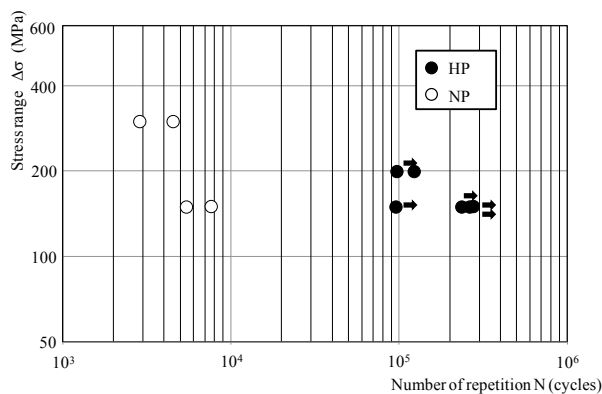


Fig. 3 S-N diagram (crack initiation lives)

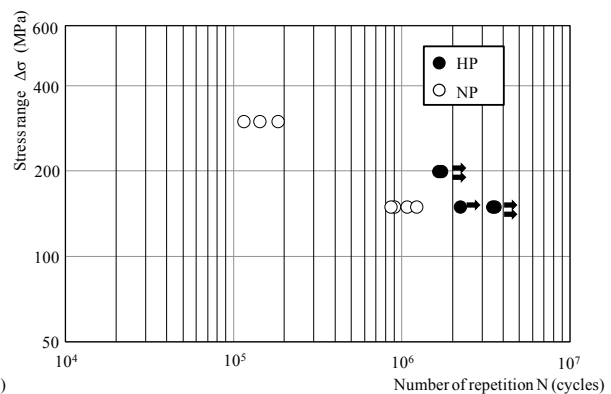


Fig. 4 S-N diagram (fracture lives)

この様に、定量的な把握は出来ていないが、HT780 に母材打撃HPを施した場合でも、普通鋼の場合同様、大きく疲労寿命が延びることが明らかとなった。

4. 結言

- (1) 母材打撃HPを施すことによって生成される表面残留応力分布には、HP処理の施工回数や鋼種は大きな影響を及ぼさない。
- (2) 母材打撃HPを施すことによって生成される残留応力の深さ方向分布にHP処理の施工回数は大きな影響を及ぼし、施工回数が多くなると最大圧縮応力の大きさが大きくなり、より深くまで大きな圧縮残留応力が生成される。
- (3) 母材打撃HP処理によって生成される残留応力の深さ方向分布に鋼種は大きな影響を及ぼし、SM490 に比べ HT780 の方が最大圧縮残留応力が大きくなり、方がより深い点で最大圧縮応力を示す。しかし、圧縮残留応力の生成深さは大きくは変わらない。
- (4) 高張力鋼 HT780 に母材打撃HPを施す事により、回し溶接止端部に-300MPa 程度の大きな圧縮残留応力が生成される。
- (5) 回し溶接の止端部に母材打撃HPを施すことにより、曲げ疲労試験ではベースプレート側止端部からはき裂が生じず、母材打撃HPを施していないリブ側の止端部からき裂が発生する。
- (6) 高張力鋼 HT780 に母材打撃HPを施す事により、疲労き裂発生寿命で少なくとも 10 倍以上、破断寿命で少なくとも 2 倍以上の疲労寿命向上効果が期待できる。

以上により、高張力鋼へ母材打撃HPの適用した場合でも、疲労強度向上効果が期待できることが明らかとなった。

(共同研究分野：接合設計学分野)

1. 緒言

国内に現存する鉄骨造は、延べ床面積で見ると、工場や倉庫などに用いられる 1 層または 2 層の低層建築物が 6 割以上を占めている。このような建築物は中高層建築物に比べて軽量であるため、構造安全性を支配する外力は地震力ではなく風力になることが多い。風力は地震力と異なり、作用時間が極端に長いという特徴を有するため、風力に対する構造設計は弾性設計が基本であるが、多数回の繰返し外力を受けると、構造部材の疲労損傷が懸念される。また、近年増加している大型台風や爆弾低気圧による暴風を加味すると、設計風速より大きな風速を受け、弾性域から塑性域までの広い範囲のひずみが低層建築物の柱梁溶接接合部に作用し、疲労破壊を起こす可能性が高くなることが予想される。風力による疲労に関する既往の研究は、高層建築物を対象として多く行われているが、低層建築物に多用される厚さ 10 mm 程度の部材についてはほとんど行われていない。日本鋼構造協会「鋼構造物の疲労設計指針・同解説」においても、低層建築物に一般的に用いられる突き合わせ溶接に関する疲労データは非常に少ない上、応力範囲が弾性域に収まることを前提としている。地震力を対象とし、低サイクルから極低サイクルにおける疲労性状を検討した研究例は多く存在するが、ひずみが弾性域から降伏ひずみをいくらか超えるような繰返し外力が継続して作用する際の疲労について系統的に検討した例はない。

本研究では風力を受ける低層鋼構造建築物の柱梁溶接接合部を対象とし、高サイクル疲労から低サイクル疲労にわたる疲労損傷評価法を提案することを目的とする。そのために、溶接継手の低サイクル疲労から高サイクル疲労にわたる疲労性能を評価するため疲労試験を行う。さらに、疲労試験片の断面物性分布や形状を再現した有限要素法による弾塑性解析結果を用いて、疲労試験結果のき裂発生位置における局所ひずみと破断繰返し数の関係を導き、疲労試験方法に依存しない一般性を有する疲労損傷評価方法の提案を行う。

2. 疲労試験結果

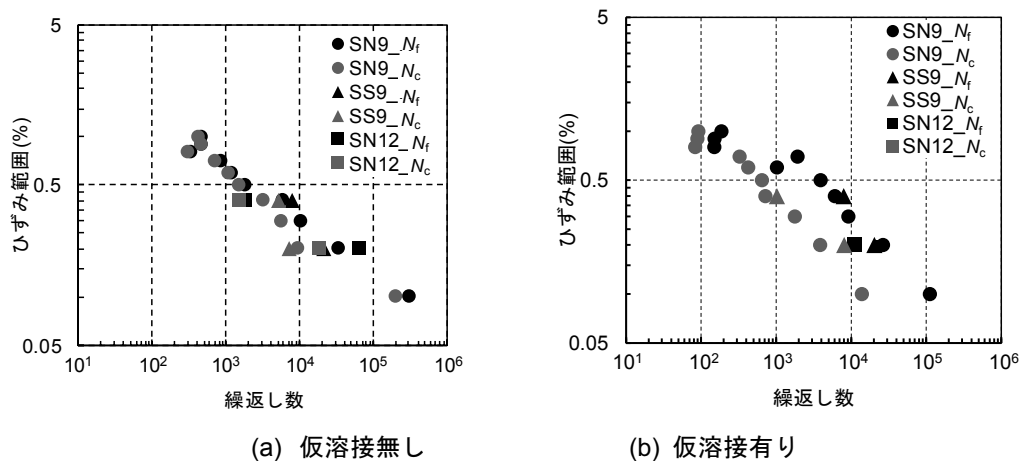


図 1 両振りひずみ振幅疲労試験結果

図 1(a), (b)に両振りひずみ振幅の場合の試験結果を示す。破断繰返し数と荷重ひずみ範囲は両対数グラフ上にておおよそ直線状に分布している。

3. 局所応答による寿命評価

図 2 は、弾塑性材料応答を考慮した FEM 計算により算出したき裂発生位置における局所ひずみ範囲と破断およびき裂発生までの繰返し数の関係を示す。荷重公称ひずみ範囲の約 10 倍のひずみがき裂の発生位置に生じていることが分かる。局所ひずみでの評価において、ひずみ範囲と破断およびき裂発生までの繰返し数は両対数グラフ上にて直線状に分布している。

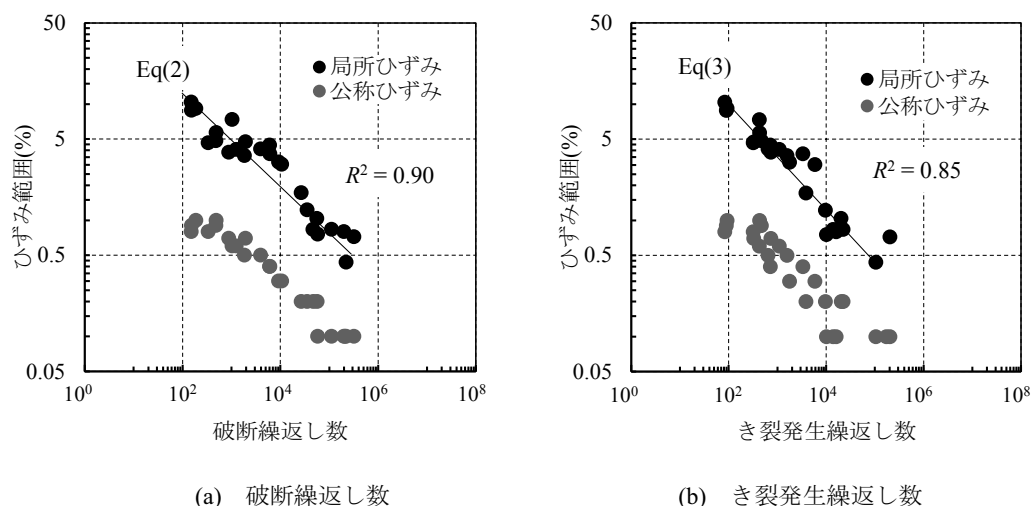


図 2 局所ひずみ範囲による疲労強度評価

4. 結言

本研究では、風力を受ける低層鋼構造建築物の柱梁接合部の疲労損傷性状について、部分試験片を用いた疲労試験および有限要素解析を用いて検討し、以下の知見を得た。

- ・溶接ルート部、溶接止端部、仮溶接の止端部から疲労によるき裂が発生する場合がある。
- ・き裂発生位置は溶接部断面形状から算定される応力集中係数を比較することによりおおよそ特定することができる。
- ・き裂発生位置では公称ひずみの約 10 倍大きい値のひずみが生じており、き裂発生位置における局所ひずみ範囲—破断繰返し数関係は推定式により算定が可能である。

本研究では部分的な溶接継手の疲労損傷を公称ひずみではなくき裂発生箇所の局所ひずみにより検討しており、その結果は一般性を有していると考えられるが、FEM 解析による局所ひずみの推定時に採用する材料特性の設定方法や実際の柱梁溶接接合部への適用については今後さらなる検討が必要である。疲労試験により、溶接接合部の疲労による破壊形態を明らかにし、破断繰返し数とひずみ範囲の関係を得た。

参考文献

- 1) 佐藤公亮, 松本 拓, 堤 成一郎, 植松 康: 風力を受ける低層鋼構造建築柱梁溶接接合部の疲労損傷評価, 鋼構造年次論文報告集, 28, (2020), 956-967

(共同研究分野: 接合設計学分野)

延性脆性遷移におけるボイドを考慮した弾塑性き裂進展解析

筑波大学 システム情報系 新宅勇一, 今井大貴

金澤凌平, 神田寛明, 中村文俊

東北大学 災害科学国際研究所 寺田賢二郎

大阪大学 接合科学研究所 堤 成一郎

1. 緒言

機械などに使用される金属材料の多くは降伏応力に達した後に大きな塑性変形を伴う延性破壊が生じるが、低温環境下では脆性破壊に遷移することが知られている⁽¹⁾。これによって、ほとんど塑性変形することなく、急激なき裂進展が起きることが懸念される。また、延性脆性遷移温度付近では同一試験片内で延性破壊と脆性破壊が混在し、初めに延性き裂が進展した後に脆性き裂に遷移することがある⁽²⁾。この現象の原因の1つとして、塑性変形に伴って成長したボイドの影響により破壊靱性値が低下するためと考えられる。すなわち、脆性き裂に対する安全性を確保するためには、ボイドによる破壊靱性値の変化を考慮した延性脆性遷移挙動を予測したうえで、脆性破壊を評価することが必要となる。

延性破壊に対する数値解析的先行研究に注目すると、Gurson-Tvergaard-Needleman (GTN) モデル⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾を用いた比較検討が多く実施されている。GTN モデルは材料の体積変化によるボイドの増加という物理現象をモデル化したもので、ボイドの発生・成長・合体によって生じるカップアンドコーンを再現可能としている。さらに、菊池と山王丸⁽⁶⁾はボイド発生項に応力支配モデル⁽⁷⁾と相当塑性ひずみ支配モデル⁽⁸⁾の両者を考慮することで、混合モード荷重下の実験で観察される平坦破壊とシェアリップが混在する三次元的に複雑な破面形状を再現した延性き裂進展解析を行っている。このように、GTN モデルを数値解析に用いることで実際の材料中のボイドと対比しながら論じることができる。これに対して、脆性き裂進展解析には連続体が分離する過程において新たな表面の形成により材料内部の応力が解放される過程をモデル化した結合力モデルがしばしば用いられる。例えば、Pandolfi ら⁽⁹⁾は結合力モデルを用いた脆性き裂進展シミュレーションに用い、実験のき裂先端速度・き裂伝播の軌道・シェアリップの形状を良好に再現している。

延性脆性遷移に対する数値解析的研究として、Tvergaard と Needleman⁽¹⁰⁾はボイドの発生、成長および合体による延性破壊に対して GTN モデルを導入し、脆性破壊の発生は最大主応力が臨界応力に達した時と仮定し延性脆性遷移の解析を行っている。さらに、Tanguy ら⁽¹¹⁾は GTN モデルと同様にボイドの影響を考慮した Rousselier モデル⁽¹²⁾を採用したうえで、脆性破壊の発生予測を最弱リンク論に基づく Beremin モデル⁽¹³⁾を用いて解析を実施している。これらの延性脆性遷移モデルは様々な温度のシャルピー衝撃試験の数値シミュレーションに用いることで、シャルピー遷移カーブを良好に再現することができる。しかし、これらのモデルを用いることで脆性き裂の発生を予測することが可能となっているが、最大主応力での評価や Beremin モデルでは応力が引張強さに達した後の急激な軟化挙動を表現できないため、脆性き裂の進展を表現することが難しい。

そこで、本研究では延性脆性遷移を伴うき裂進展を表現するために、結合力埋込型損傷モデル⁽¹⁴⁾の概念に基づいて Gurson の降伏関数に結合力モデルを考慮した構成則の定式化をする。また、延性脆性遷移に関する実験結果と比較することで、提案する Gurson の降伏関数を用いた結合力埋込型弾塑性損傷構成則の妥当性を検討する。

2. 数値解析構成則

本研究では、微小変形理論に基づき Gurson の降伏関数⁽³⁾を用いた結合力埋込型弾塑性損傷構成則の定式化をする。ここで、ボイド体積率の発展則はボイドの発生項と成長項に加算分解し、発生項は相当塑性ひずみ支配モデル⁽⁸⁾を採用し、成長項は質量保存則から算出する。さらに、結合力モデルには Rice と Wang⁽¹⁵⁾

によって提案された指数型結合力モデルを採用する。

3. 数値解析条件

Tanguy らの実験⁽¹⁶⁾を模擬した数値解析モデルとし、材料は SFVQ1A とする。また、本数値解析では温度に関する近似式を Tanguy らの実験から算出することで温度依存を導入し、温度を -140°C 、 -100°C 、 -80°C 、 -60°C とし数値解析を実施する。さらに、硬化の内部変数が $0.25\sim 0.85$ の時にポイドが発生するものとする。

4. 数値解析結果

まず、それぞれの温度で得られた数値解析と実験の荷重変位曲線を図 1 に示す。図 1 により、それぞれの温度で数値解析結果は実験と概ね一致していることが確認できる。また、温度依存性により破断伸びが長くなっているのに対して、最大荷重は低下していることがわかる。

次に、 -140°C の破断面におけるき裂開口変位をその臨界値で除したものと最大主応力の分布を図 2 に示す。ここで、き裂開口変位を臨界値で除した分布はき裂の発生、進展を表す。図 2 で見られるように、最大主応力はき裂先端に集中しており、一方でき裂開口変位が臨界値に達した要素で応力が除荷されていることが確認できる。

さらに、 -140°C と -60°C の破断面におけるき裂開口変位をその臨界値で除したものとポイド体積率の分布を図 3 に示す。図 3 のき裂の様子から、 -60°C よりも -140°C の方がき裂進展の速度は速いことがわかる。また、それぞれの温度における破断面中央部のき裂先端位置を図 4 に示す。図 4 より、温度が低くなるほどき裂進展速度が加速していることが確認できる。

一方、図 3 のポイド体積率に注目すると、 -60°C では破断面の初期ノッチ先端の中央部と自由表面でポイドが発生しているのに対して、 -140°C では自由表面のみでポイドが発生している。また、それぞれの温度における初期ノッチ先端(図 3 内の(A)要素)でのポイド体積率の変化を図 5 に示す。図 5 から、温度が上昇するに伴ってポイド体積率は増加していることがわかる。

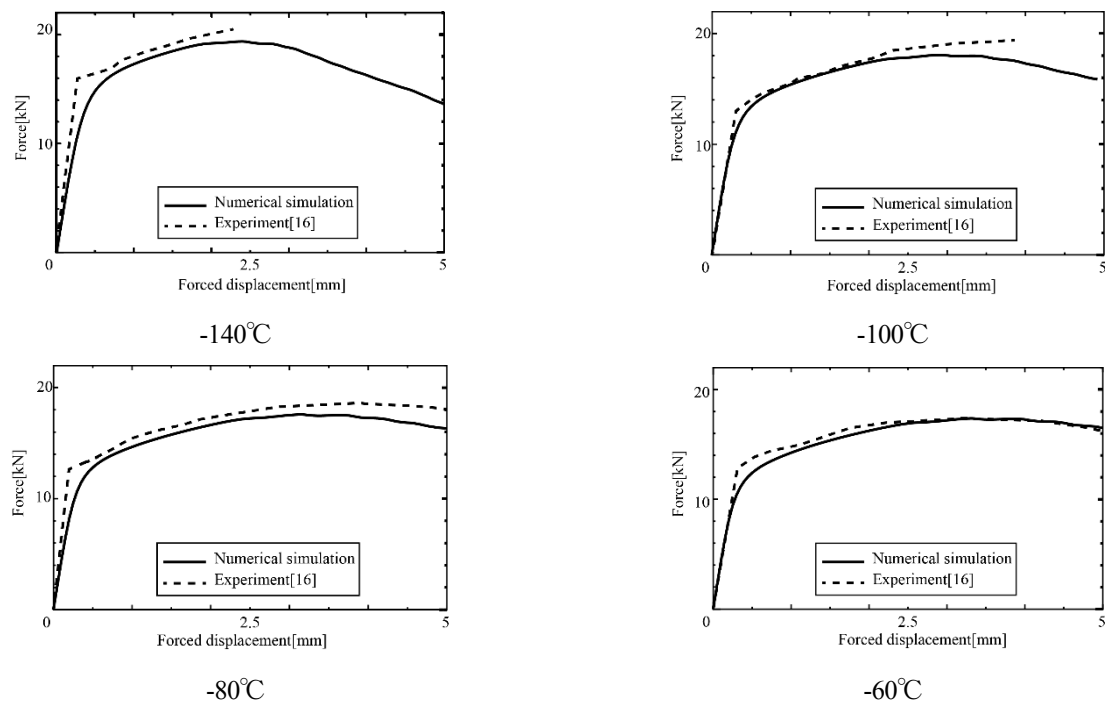


図 1 各温度における数値解析および実験⁽¹⁶⁾から得られた荷重変位曲線

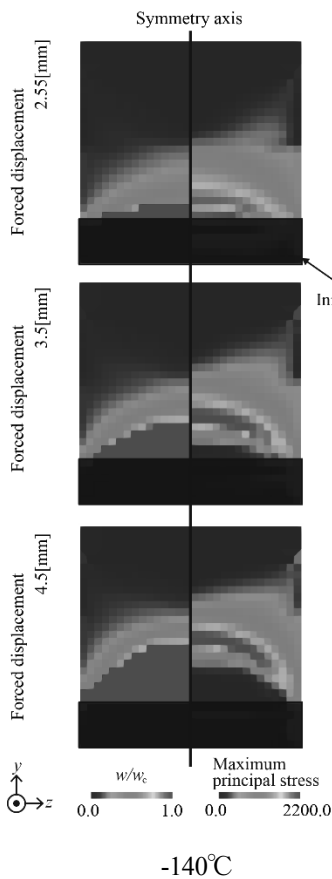


図2 破断面におけるき裂および最大主応力の様子

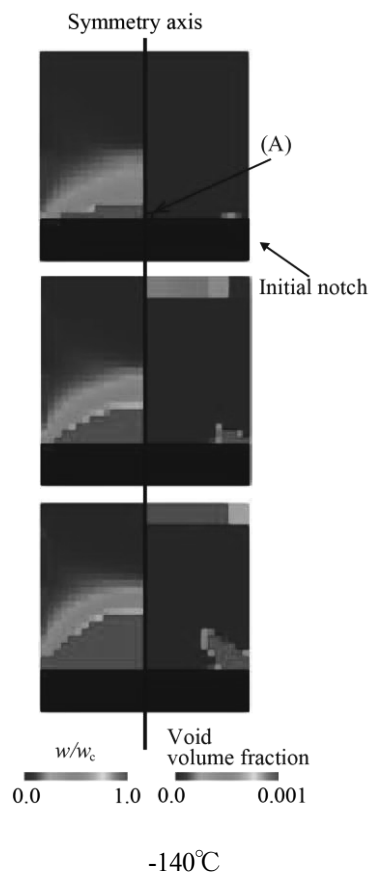
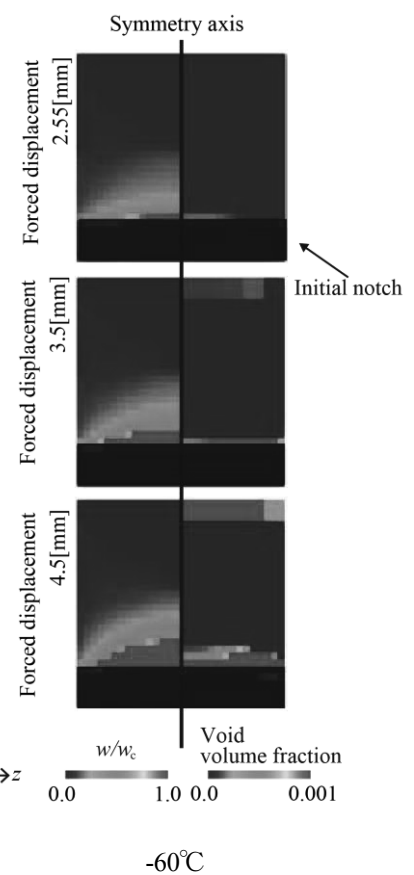


図3 破断面におけるき裂およびボイド体積率の様子



-140°C

-140°C

-60°C

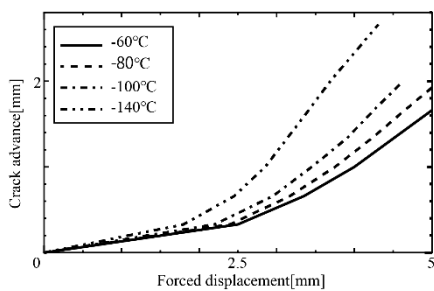


図4 各温度におけるき裂進展速度

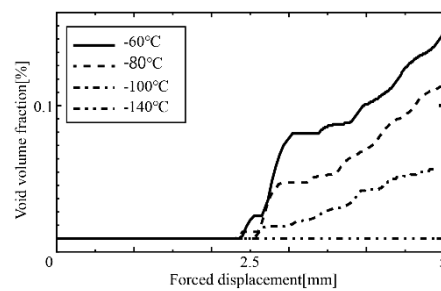


図5 各温度における初期ノッチ先端のボイド体積率の様子

4. まとめ

本研究では、延性脆性遷移挙動を表現するために、Gurson の降伏関数に結合力モデルを考慮した結合力埋込型弾塑性損傷構成則を定式化した。Tanguy によるシャルピー衝撃試験を模擬した数値解析では、温度依存性による延性脆性遷移が観測される実験と提案構成則から得られる荷重変位曲線が概ね一致することを示した。また、数値解析から得た破断面からき裂進展に伴って最大主応力がき裂先端に集中することを確認し、き裂進展速度は温度が低くなるほど速くなる結果を得た。一方で、温度依存性により温度が高くなるほどボイド体積率は大きくなることを確認した。

参考文献

- 1) Sir peter B. Hirsch, Materials Transactions, JIM, Vol.30, No.11, 1989, pp.841-855.
- 2) T. L. Anderson 著, 栗飯原周二 監訳, 金田重祐 訳, 吉成仁志 訳, 森北出版株式会社, 2011.
- 3) A.L. Gurson, Journal of Rngineering Materials and Technology, Vol.99, No.1, 1997, pp.2-15.
- 4) V. Tvergaard, International Journal of Fracture, Vol.18, No.4, 1982.
- 5) V. Tvergaard, A. Needleman, Acta Metallurgica, Vol.32, 1984, pp.157-169.
- 6) 菊池正紀, 山王丸将吾, 日本機械学会論文集 (A 編), 74 卷, 745 号, 2008-9.
- 7) A.S. Argon, J. Im, R.Safoglu, Metallurgical Transactions A, Vol.6, 1975, pp.825-837.
- 8) C.C. Chu, A. Needleman, Journal of Engineering Materials and Technology, Vol.102, 1980, pp.249-256.
- 9) A. Panfolfi, P. R. Guduru, M. Ortiz, A.J. Rosakis, International Journal of Solids and Structures, Vol.37, 2000, pp.3733-3760.
- 10) V. Tvergaard, A. Needleman, International Journal of Fracture, Vol.37, 1988, pp.197-215.
- 11) B. Tanguy, J. Besson, R. piques, A. Pineau, Engineering Fracture Mechanics, Vol.72, 2005, pp.413-434.
- 12) G. Rousseloer, Nuclear Engineering and Design, Vol.105, 1987, pp.97-111.
- 13) F.M. Beremin, Metallurgical Transactions A, Vol.14, 1983, pp.2277-2287.
- 14) J.R. Rice, J. Wang, Materials Science and Engineering:A, Vol.107, 1989, pp.23-40.
- 15) 新宅勇一, 寺田賢二郎, Transactions of JSCES, Vol.2016, 2016, pp.20160011.
- 16) B. Tanguy, J. Besson, R. piques, A. Pineau, Engineering Fracture Mechanics, Vol.72, 2005, pp.49-72.

(共同研究分野：接合設計学分野)

トルク締め付けによるボルト締結体のゆるみ特性解析

神戸大学 野村昌孝, 風間亮佑
大阪大学接合科学研究所 堤 成一郎

1 緒言

ボルト締結体は荷重や振動のような動的な外力が作用することによってゆるみが生じその締結力が低下することがある。その中でもボルト軸直角方向の繰り返し外力が作用することによって発生するゆるみに関する研究は、これまで実験ならびに有限要素解析により実施されてきた。近年、ねじ山のらせん形状をモデル化した有限要素解析によるゆるみの研究が実施されるようになってきたが、それらの研究についてはモデルに強制変位を与え締め付けやゆるみ現象を再現したものが主であり、実際にナットを回転させ、定量的にゆるみ挙動を評価した数値解析はほとんど行われてこなかった。

そこで本研究では、ボルト締結体のねじ山らせん形状を再現した解析モデル（三次元ねじ山らせんモデル）を作成し、実際にナットを回転させることで締め付けを再現し、ボルト締結体が軸直角方向荷重を受ける際の回転ゆるみ挙動に及ぼす影響を評価することで、実際の使用環境下におけるゆるみやすさを定性的かつ定量的に明らかにすることを目的としている。

2 解析手法

2.1 解析モデル

図1に本研究で使用した解析モデルを示す。同じ寸法の2枚の板を“重ね継手”状に配置し、1本のボルト・ナット（M16）で締結したものを使用した。ねじピッチは2mm、ボルト穴径は直径17.5mm（等級2）、グリップ長さは48mm、ねじ部はらせん形状を再現した「ねじ山らせんモデル」となっている。

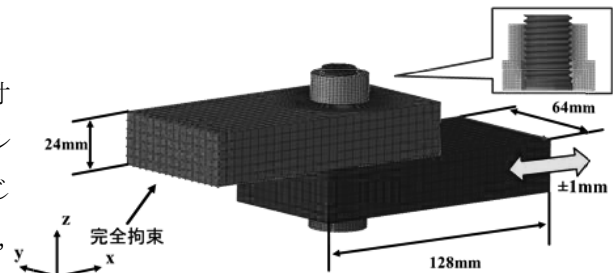


図1 解析モデル

2.2 解析条件

解析には汎用有限要素法解析ソフト ABAQUS 6.14-3 を用いた。ボルト・ナット、被締結体は同一材料の弾性体とし、材料定数はヤング率 206GPa、ポアソン比 0.3、接触面の摩擦係数は 0.15 とした。目標初期軸力を 20.1kN（軸応力：100MPa）とし、ナット上部外縁に回転変位を与えることで締め付けを行った。その後、図1に示すように、上側被締結体の片側端面を x, y, z 方向に変位拘束し、下側被締結体反対側端面に ±1mm の軸直角方向（x 方向）変位を与えた。軸直角方向変位を正負方向に与えた後、変位 0 の状態に戻すまでを 1 サイクルとした。また、ボルト頭部に強制変位を与え締め付けを行った場合のものと比較を行った。

3 解析結果

強制変位、トルク締め付け、それぞれにおける変位荷重関係、ゆるみ回転角度、軸力変化のグラフを図2～図4に示す。変位荷重関係は、下側被締結体に変位を与えた際に、上側被締結体の固定端に発生する反力を求め、その関係をグラフ化した。また、サイクル番号を n_c として図中に表記した。ゆるみ回転角度に関しては、ボルトとナットの相対角度を、締め付け完了時を 0、ゆるむ向きを正として表したものである。軸力変化のグラフに関しては、締め付け完了時の軸力 F_b を初期軸力 F_i で除して無次元化した“軸力残留率（ $=F_b/F_i$ ）”として表している。

図2の変位荷重関係のグラフより、締め付け方法に関わらず、せん断荷重約 ±6000N のヒステリシ

スループを描くことが分かる。ただし、変位 0~1mm ($n_c=0\sim 0.25$) の区間において、強制変位で締め付けを行った場合では、変位約 0.2mm でせん断荷重が最大値をとりその後一定となっているが、トルク締め付けを行った場合はせん断荷重が徐々に上昇し、変位約 1mm ($n_c=0.25$) 付近で初めて最大値をとる。この間の接触面の状態を確認すると、強制変位締め付け時は、まず座面に固着、ねじ面にゆるむ向きのすべりが発生し、荷重が一定となるタイミングで座面に軸直角方向のすべり、ねじ面に固着が発生した。一方トルク締め付け時は、座面の一部（接している被締結体の変位拘束している側）に固着が発生し、ねじ面に締まる向きのすべりが発生していた。これは、トルク締め付けを行った場合に、強制変位締め付けではほとんど発生しなかったボルト軸部ねじれが発生していることが原因であると考えられる。トルク締め付けで締め付けを行った場合、ボルト軸部にねじれにより元に戻ろうとする力が働いている。しかし、与えた軸直角方向荷重により各座面に集中荷重が発生し、摩擦力が局所的に高まったため、座面と被締結体が固着する。一方ねじ面は集中荷重が発生しづらく、各座面よりも先に、ボルト軸部のねじれが解放する向きにねじ面が滑り始めたため、締まり回転が発生したと考えられる。

図 3, 4 のゆるみ回転角度のグラフより、強制変位締め付け時には初期段階からゆるみ回転が発生しているのに対して、トルク締め付け時には初期段階で一度締まり回転が発生し、その後ゆるみ回転をしていることが分かる。この締まり回転は、前述のとおりボルト軸部ねじれの解消によるものだと考えられる。

図 3, 4 のゆるみ回転角度のグラフ及び図 5 の軸力変化のグラフより、3 サイクルまでの段階において、強制変位締め付けに比べトルク締め付けの方がゆるみ現象が小さくなることが分かった。これは、トルク締め付けを行った場合、ねじ面の弾性変形やボルト軸部・被締結体ねじれなどにより、強制変位締め付けでは発生しなかった力のつり合いがねじ面に発生しているためであると考えられる。

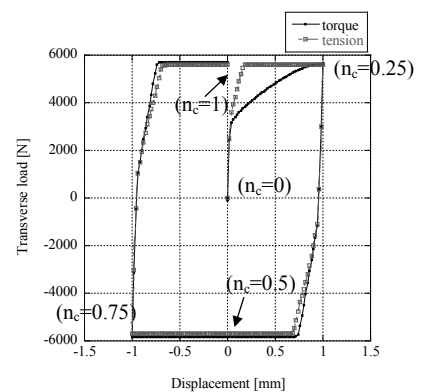


図2 変位荷重関係(1サイクル)

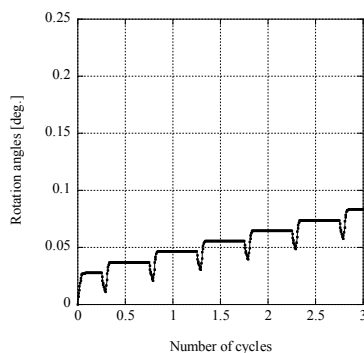


図3 ゆるみ回転角度(強制変位)

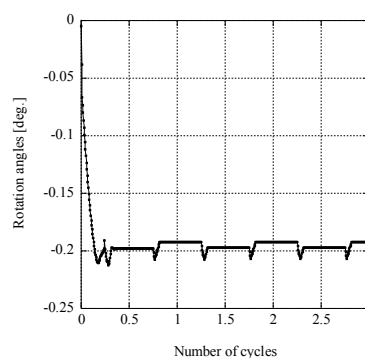


図4 ゆるみ回転角度(トルク)

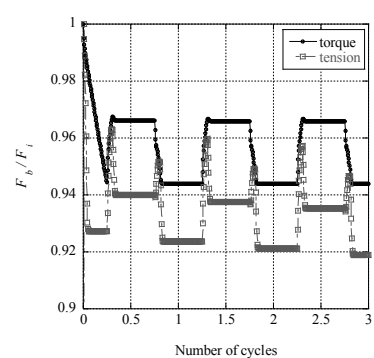


図5 軸力変化

4 結言

トルク締め付けを行ったボルト締結体は、強制変位で締め付けを行った場合にはほとんど発生しないボルト軸部ねじれが発生し、軸直角方向荷重サイクル初期段階において、ボルト軸部ねじれ解放に伴う締まり回転が発生する。また、3 サイクルまでの段階において、強制変位締め付けに比べトルク締め付けの方がゆるみ現象が小さくなる。

(共同研究分野：接合設計学分野)

防衛大学校 濱田匠李, 別府万寿博, 市野宏嘉, 清田翔吾
大阪大学接合科学研究所 堤 成一郎

1. 緒言

鋼材の静的力学特性の特徴として、多軸応力状態において破断ひずみが小さくなることが実験的に知られている。一方で、鋼材の動的力学特性については、降伏応力および引張強度のひずみ速度効果を調べた研究例はあるが、応力三軸度の影響を調べた例は非常に少ないのが現状である。本研究¹⁾は、切欠きを有する SS400 平板試験体の動的引張試験を行い、SS400 鋼材の動的力学特性に及ぼす応力三軸度の影響を調べたものである。

2. 引張試験の概要および考察

試験体の種類は、切欠き無しの平板試験体 A および切欠き半径の異なる 3 種類の平板試験体である。载荷速度は、静的、0.01m/s および 4m/s とし、合計 36 ケースの実験を行った。図-1 に、試験体 A (平板), B (R35), C (R8.75) および D (R2.5) における降伏応力および引張強度の動的強度倍率 (Dynamic Increase Factor) ~ひずみ速度関係を示す。図中には、高橋の実験式も比較して示す。

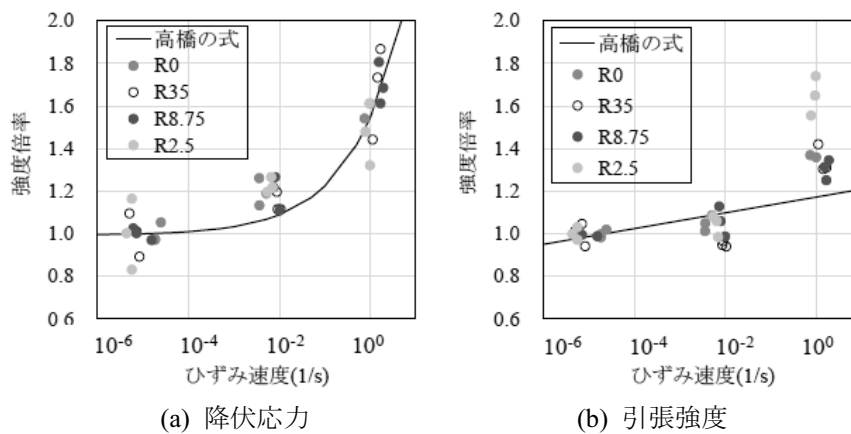


図-1 動的強度倍率~ひずみ速度関係

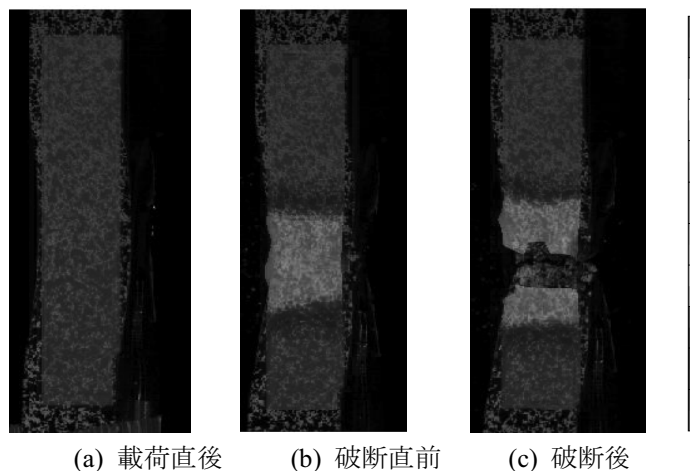


図-2 DICにより計測したひずみ分布の例 (試験体 B)

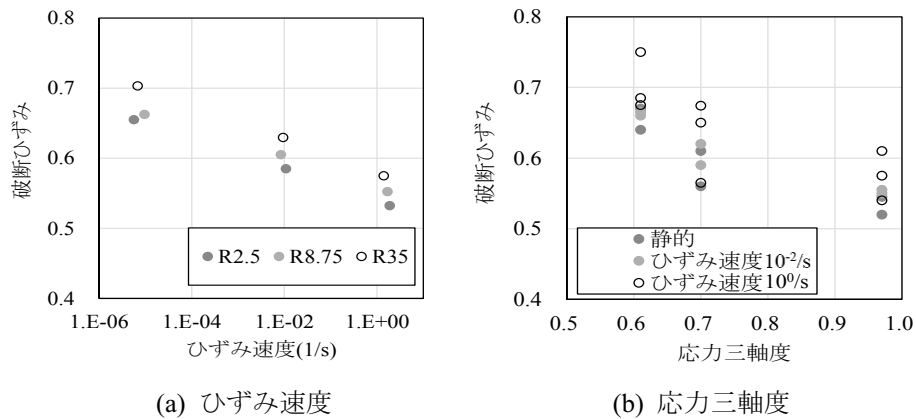


図-3 破断ひずみに及ぼすひずみ速度および応力三軸の影響

図から、降伏応力については、全ての試験体においてひずみ速度の増加にともなって降伏応力の増大が認められた。ただし、試験体の種類によってばらつきが生じ、ひずみ速度 100/s 付近で最もばらつきが大きくなった。高橋の実験式と比較すると、ひずみ速度 10-2/s 付近で最も差が大きく、約 18%の差が認められた。引張強度については、ひずみ速度 10-2/s 付近の強度倍率は平均で約 1.1 倍となった。また、ひずみ速度 100/s 付近で最もばらつきが大きくなり、試験体 D (R2.5) の強度倍率が最大の約 1.7 倍となり、試験体 C (R8.75) は強度倍率が最小の約 1.2 倍となった。高橋の実験式と比較すると、ひずみ速度 10-2/s 付近では約 10%の差が認められ、ひずみ速度 100/s 付近で最も差が大きく最大で約 50%の差が認められた。図-2 に、試験体 B (R35) に対して速度 4m/s で载荷した実験ケースで得られた、DIC により計測したひずみ分布の例を示す。载荷後から時間の経過とともにひずみは切欠き部の中心に局所化し、破断が生じている。以下では、破断直前において切欠き中心部に発生した最大ひずみを破断ひずみと定義する。なお、試験体 A (平板) については、変形初期に塗装が剥がれ落ちたため DIC による破断ひずみの算定ができなかった。図-3 に、試験片 B (R35)、C (R8.75) および D (R2.5) の破断ひずみ～ひずみ速度関係および破断ひずみ～応力三軸度関係を示す。破断ひずみ～ひずみ速度関係から、全てのケースにおいてひずみ速度の増加に伴う破断ひずみの低下が認められた。また、全てのひずみ速度において、応力三軸度が最も大きい試験片 D (R2.5) で破断ひずみは最小となり、応力三軸度が最も小さい試験片 B (R35) で最大となった。破断ひずみ～応力三軸度関係から、全ての载荷速度において、応力三軸度の増加に伴う破断ひずみの低下が認められた。

3. 結言

本研究は、切欠きを有する平板試験体の動的引張試験を行い、鋼材の動的力学特性に及ぼす応力三軸度の影響を調べたものである。実験の結果、切欠きの有無によらず全てのケースでひずみ速度の増加とともに降伏応力および引張強度の増加や破断ひずみの低下が認められた。また、応力三軸度の増加に伴う破断ひずみの低下が認められた。

参考文献

- 1) 濱田匠李, 別府万寿博, 堤成一郎, 市野宏嘉: SS400 鋼材の動的力学特性に及ぼす応力三軸度の影響に関する基礎的研究, 土木学会論文集 A2, 76, 2(2020), I_379-I_387.

(共同研究分野：接合設計学分野)

自動車用鋼板を母材とする引張せん断型レーザー接合継手の疲労特性および疲労破壊メカニズム

広島大学大学院 先進理工系科学研究科 機械工学プログラム

曙 紘之

1. 研究背景・目的

自動車産業分野において、レーザー溶接の適用範囲を拡大するためには破壊機構および疲労特性に関する数多くの実験的・解析的知見がさらに必要である。また、レーザー溶接継手においては溶接条件、形状および負荷形式など種々の因子の影響を受けることから、レーザー溶接継手の疲労寿命を定量的かつ統一的に評価することは重要である。そこで本研究では、母材に 270MPa 級自動車用鋼板 (JSD270D) を用い、レーザー溶接により線接合したせん断型溶接継手を準備し、これに対し疲労試験を行うことにより、レーザー溶接継手の疲労特性に及ぼすせん断型の負荷形式の影響について検討を行った。

2. 供試材・および実験方法

本研究では、板厚 $t=1.2\text{mm}$ の 270MPa 級自動車用軟鋼板 (JSC270D) を供試材料とした。同材を板状に機械加工後、図 1 に示すように二枚の鋼板を重ね合わせ、レーザー溶接によって線接合を行ないそれぞれ試験に供した。本研究では図 1 をレーザー溶接部に主にせん断負荷が作用する継手とした。なお、図 1 (b) の *TS* 継手に関しては *TS* 継手よりも持ち手部の短い *TS-Short* 継手も準備した。疲労試験は周波数 $f=5\sim 20\text{Hz}$, $R_p(P_{min}/P_{max})=0.1$ で行い、未破断時の打切り回数は $N=10^7\text{cycles}$ とした。

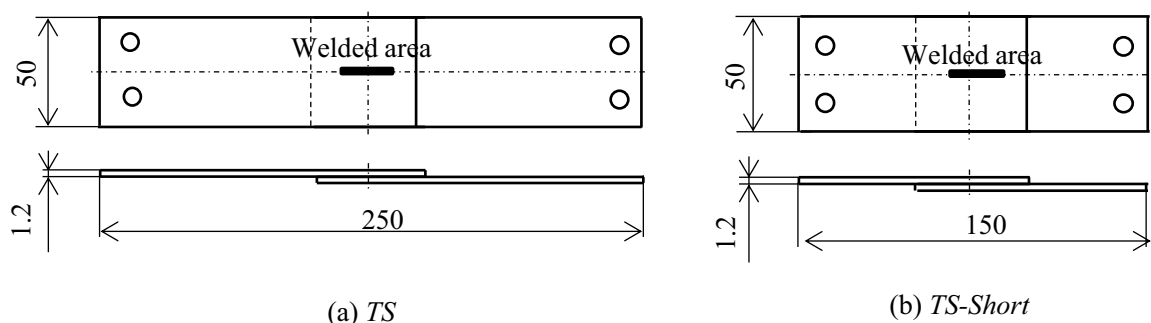


Fig. 1 Shape of specimen.

3. 試験結果および考察

$P-N$ 曲線を図 2 に示す。縦軸を継手に作用する試験力振幅、横軸を破壊に至るまでの繰返し数とした。なお、詳細は後述するが、本継手には異なる破壊形態が確認されており、継手表面に確認されたき裂が長さ 10mm に達した時点、もしくは 2 枚の鋼板が離れた時点破断と定義している。回帰曲線より *TS* 継手の疲労限度は 775N であり、継手の静的強度 ($P_b=7.7\text{kN}$) と比較して非常に低い値を示すことがわかった。

また、図 3 には疲労試験により破断した継手の巨視的観察結果を示す。同図はそれぞれ高荷重振幅 ($\geq 1150\text{N}$)、および低荷重振幅 ($< 1150\text{N}$) において破断した継手の代表例を示している。同図より、疲労試験後の継手を巨視的に観察することで、破壊形態に明瞭な荷重レベル依存性が確認された。高荷重振幅においては、表面からき裂が観察されず、2 枚の鋼板が分離し破断に至った。これは、き裂が溶接金属領域内を溶接方向に進展し破断に至ったと考えられる。この破壊モードを以降、溶接金属破壊 (*Weld-metal fracture*) と称す。また、低荷重振幅においては、ビード部端付近で 10mm の表面き裂が確認され破断に至った。これは、鋼板の間のビード

部端で発生したき裂が溶接金属部内を進展し、板外表面に到達後、溶接方向に対し垂直方向へ進展し破壊に至ったと考えられる。この破壊モードを以降、混合破壊 (*Mixture fracture*) と称す。

図 2 より *TS-Short* 継手の疲労限度は 775N であり、静的強度($P_b=8.0kN$)と比較して非常に低い値を示すことがわかった。また、図 3 には疲労試験により破断した継手の巨視的観察結果を示す。同図はそれぞれ高荷重振幅 ($\geq 1400N$)、および低荷重振幅 ($<1400N$) において破断した継手の代表例を示している。同図より、疲労試験後の継手を巨視的に観察することで、破壊形態に明瞭な荷重レベル依存性が確認された。*TS* 継手と同様に高荷重振幅においては、溶接金属破壊 (*Weld-metal fracture*)、低荷重振幅においては、混合破壊 (*Mixture fracture*) を呈した。

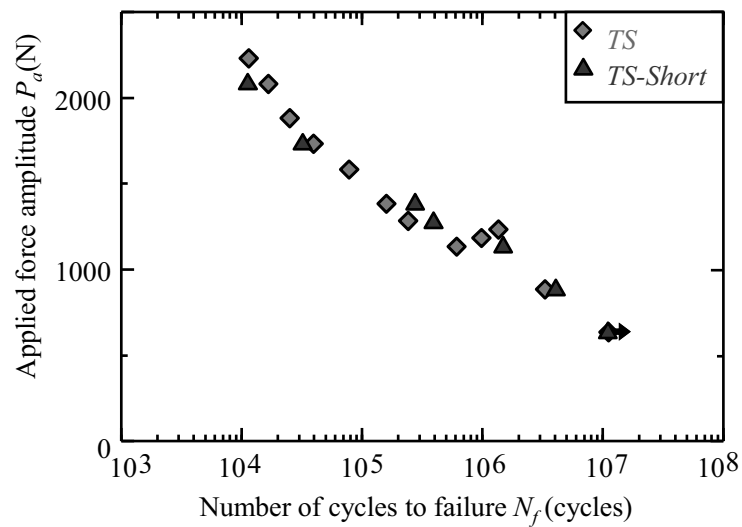


Fig. 2 *P-N* curves.

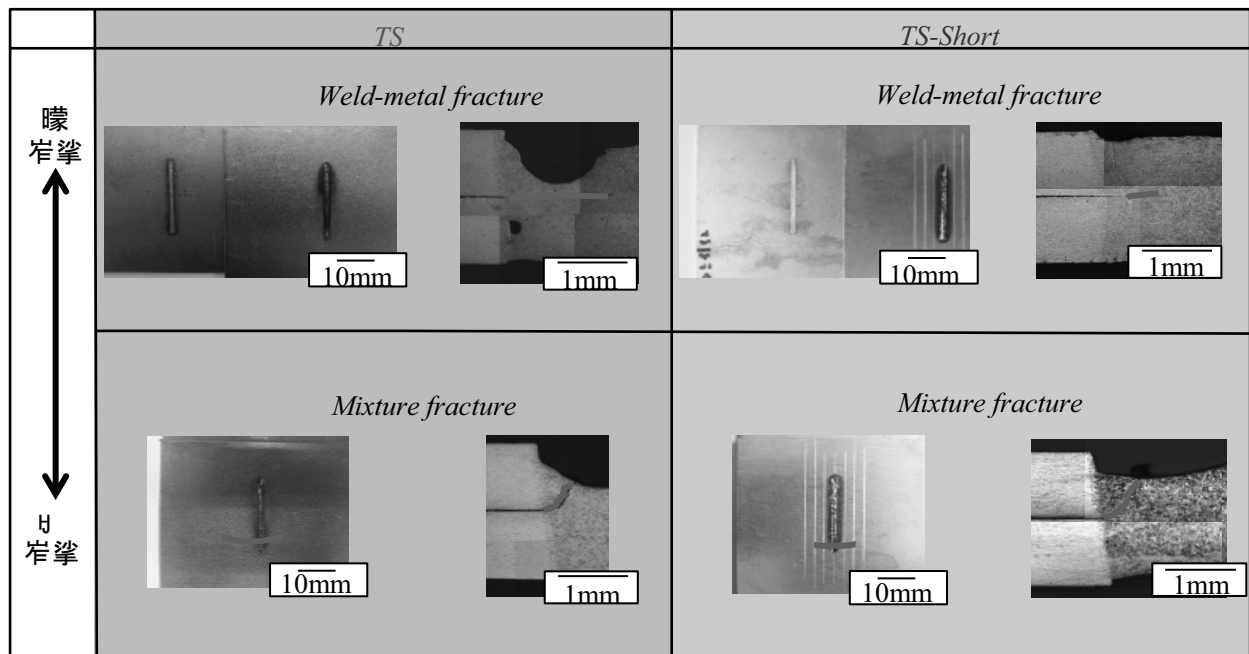


Fig. 3 Fracture morphologies.

(共同研究分野：信頼性評価・予測システム学分野)

自動車用鋼板を母材とする引張十字断型および剥離型レーザー溶接継手の 疲労特性および疲労破壊メカニズム

広島大学デジタルものづくり教育研究センター

荒川 仁太

1. 研究背景・目的

自動車産業分野において、レーザー溶接の適用範囲を拡大するためには破壊機構および疲労特性に関する数多くの実験的・解析的知見がさらに必要である。また、レーザー溶接継手においては溶接条件、形状および負荷形式など種々の因子の影響を受けることから、レーザー溶接継手の疲労寿命を定量的かつ統一的に評価することは重要である。そこで本研究では、母材に 270MPa 級自動車用鋼板 (JSD270D) を用い、レーザー溶接により線接合した引張十字型溶接継手および剥離型溶接継手を準備し、これに対し疲労試験を行うことにより、レーザー溶接継手の疲労特性に及ぼす引張十字型および剥離型の負荷形式の影響について検討を行った。

2. 供試材・および実験方法

本研究では、板厚 $t=1.2\text{mm}$ の 270MPa 級自動車用軟鋼板 (JSC270D) を供試材料とした。同材を板状に機械加工後、図 1 に示すように二枚の鋼板を重ね合わせ、レーザー溶接によって線接合を行ないそれぞれ試験に供した。本研究ではそれぞれを *TP* (*Tension Peel*) および *CT* (*Cross Tension*) 継手と称す。疲労試験は周波数 $f=5\sim 20\text{Hz}$, $R_p(P_{min}/P_{max})=0.1$ で行い、未破断時の打切り回数は $N=10^7$ cycles とした。

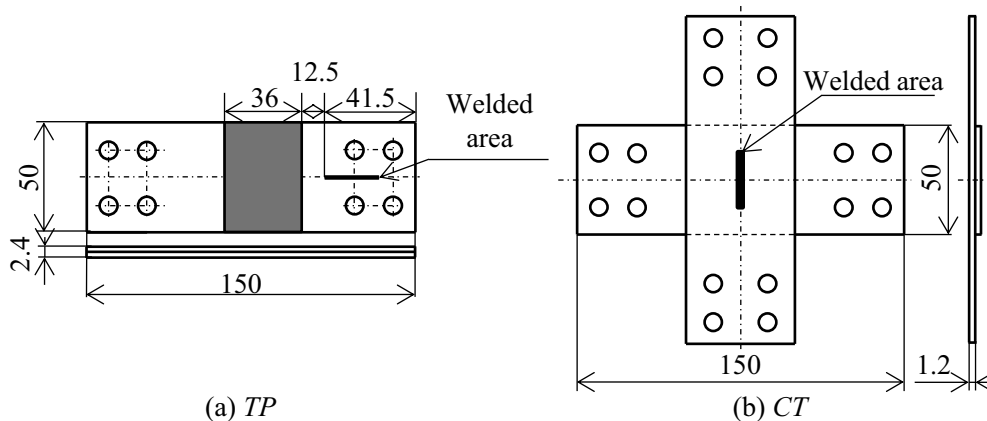


Fig. 1 Shape of specimen.

3. 試験結果および考察

$P-N$ 曲線を図 2 に示す。本継手においては全荷重振幅レベルで同様な破壊形態が確認された。回帰曲線より *TP* 継手の疲労限度は 20N であり、継手の静的強度 ($P_b=1.9\text{kN}$) と比較して非常に低い値を示すことがわかる。

また、図 3 には疲労試験により破断した継手の巨視的観察結果を示す。同図より、疲労試験後の継手を巨視的に観察することで、すべての荷重レベルにおいて、溶接金属破壊を呈していることが確認された。これより、*TP* 継手においては破壊形態に荷重レベル依存性が認められなかった。回帰曲線より *CT* 継手の疲労限度は 138N であり、継手の静的強度 ($P_b=7.7\text{kN}$) と比較して非常に低い値を示すことがわかった。

また、図 3 には疲労試験により破断した継手の巨視的観察結果を示す。同図はそれぞれ高荷重振幅 ($\geq 350\text{N}$)、中荷重振幅 (200~350N)、および低荷重振幅 ($\leq 200\text{N}$) において破断した継手の代表例を示している。同図より、疲労試験後の継手を巨視的に観察することで、破壊形態に明瞭な荷重レベル依存性が確認された。高荷

重振幅においては、ビード部先端で 10mm の表面き裂が確認され破断に至った。これは、鋼板の間のビード端で発生したき裂が母材部を進展し、板外表面に到達後、溶接方向に対し垂直方向へ進展し破壊に至ったと考えられる。この破壊モードを以降、母材破壊 (*Base-metal fracture*) と称す。一方、中荷重振幅および低荷重振幅においては、溶接金属破壊 (*Weld-metal fracture*) および混合破壊 (*Mixture fracture*) を呈した。

* 図 2 においては参考としてせん断型の疲労試験結果も併せてプロットしている。

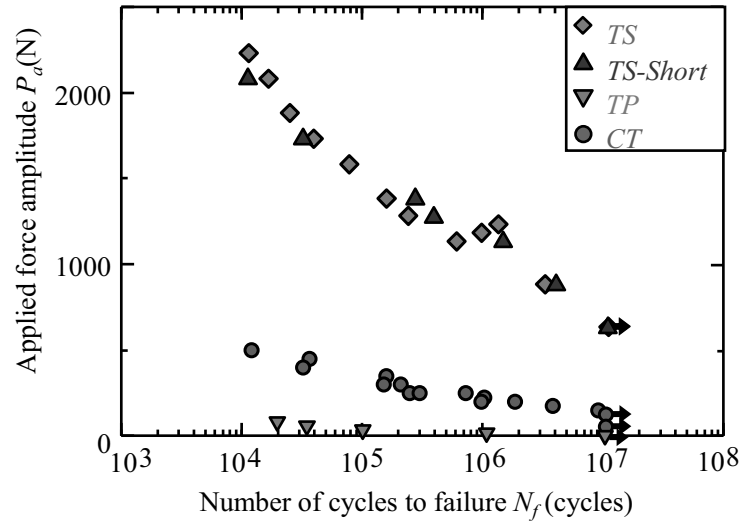


Fig. 2 $P-N$ curves.

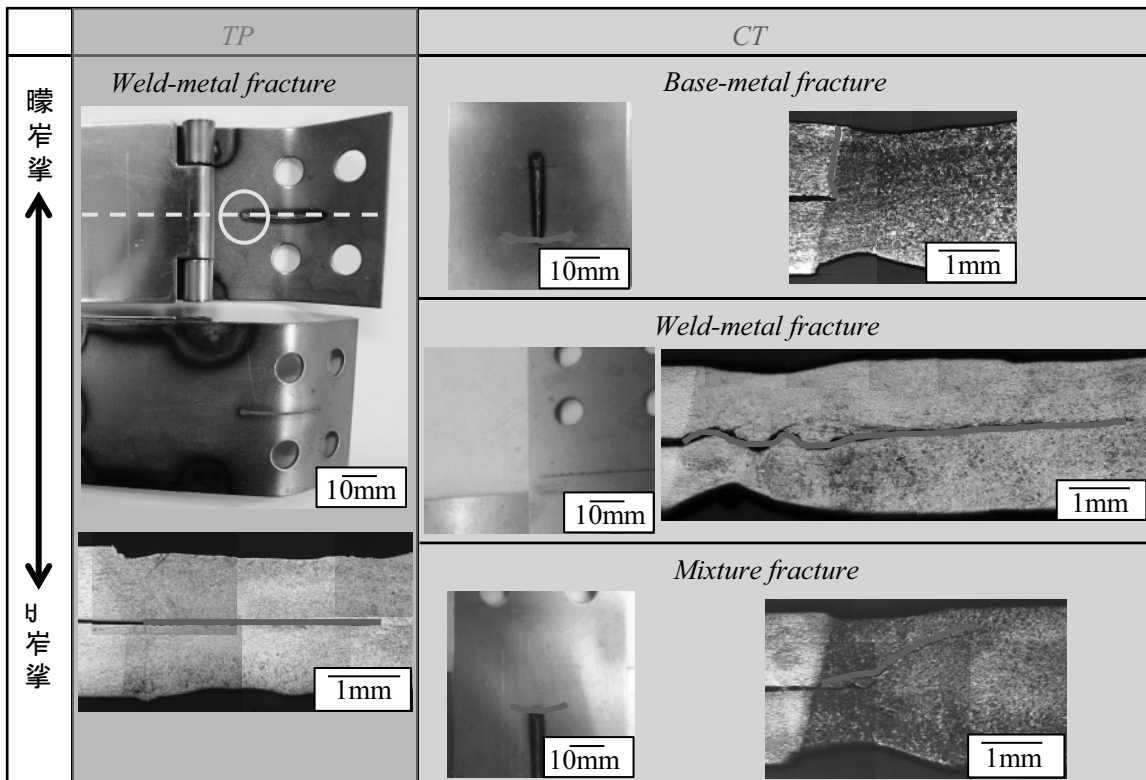


Fig. 3 Fracture morphologies.

(共同研究分野：信頼性評価・予測システム学分野)

SPCC 鋼板を母材としたレーザー溶接継手の散逸エネルギーに基づく疲労強度評価

神戸大学大学院 工学研究科 機械工学専攻
構造安全評価学研究室 小川 裕樹

1. 研究背景

レーザー溶接は他の溶接法と比べて自動化や精密制御が容易であることから、自動車や鉄道車両をはじめ、精密機器や航空宇宙分野など各種分野での利用が近年拡大している。しかし、レーザー溶接特有のアンダーカットやブローホールなどの溶接欠陥は継手損傷の起点となりやすく、溶接継手の安全性・信頼性を確保するためには、使用用途に応じた溶接条件の最適化が望まれる。加えて、高い水準での安全性および信頼性が要求される溶接構造物に対しては、破壊の主要因である疲労に対する評価を行う必要があり、かつ、近年の技術革新のスピードに応じた早期の疲労強度評価手法が求められている。そこで本研究では、短期間での疲労強度評価が可能な散逸エネルギーに基づく疲労限度推定法に注目し、SPCC 鋼板を母材としたレーザー溶接継手に対する適用性について検討を行った。

2. 試験方法

本研究で用いた材料は、板厚 3 mm の冷間圧延鋼板 SPCC である。同材を 70×100 mm の短冊状に機械加工後、2 枚の鋼板をギャップ 0 mm で突合せ、Table 1 の条件にてレーザー溶接を施工する。その後、作製した継手は Fig. 1 に示すように、溶接方向に対して垂直方向に幅 20mm のダンベル状に放電加工にて切出し供試材とした。

継手の応力振幅一定試験（疲労試験）は、鷲宮製作所製油圧式サーボパルサを用いた。試験条件として、応力比 $R=-1$ 、周波数 $f=7\sim 10$ Hz、未破断時の試験打ち切り回数は $N=1\times 10^7$ cycles とした。また、本研究で着目する微小な塑性変形による発熱を示す散逸エネルギーは、短い繰返し数ごとに応力振幅を階段状に増加させる階段状応力振幅増加試験から、赤外線サーモグラフィを用いて測定した。負荷条件は応力比 $R=-1$ 、負荷周波数 $f=7$ Hz、各応力振幅の繰返し数は 3300 cycles とした。負荷 1 サイクルの荷重変動に対して、最大引張・圧縮応力付近で塑性すべり変形により不可逆的な発熱が生じるため、温度変動信号から得られる負荷周波数の 2 倍にあたる周波数成分を散逸エネルギーと定義した。また、散逸エネルギー測定の高精度化を図るため、試験片の剛体移動の影響を除去する位相補正処理、および試験機の高調波振動の影響を取り除くための位相ロックイン処理を施した。

Table 1 Welding condition

Electric power (kW)	Welding speed (m/min)	Defocus length (mm)	Advance angle (deg.)
4.0	1.5	5.0	5.0

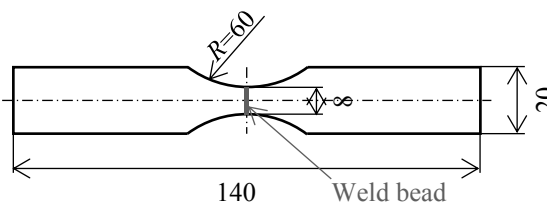


Fig. 1 Shape and dimensions of specimen (unit: mm).

3. 試験結果

まず、溶接方向と垂直な断面に対する溶接部中央の断面観察結果を Fig. 2 に示す。同図から、継手断面には 3 種類の組織が観察された。その詳細として、溶接部中央には、レーザー溶接時の入熱により母材が急速溶融・凝固され、結晶粒が粗大化したデンドライト形状を示す溶接金属 (Weld metal) が観察された。その周囲には熱影響部 (HAZ) がみられ、熱影響部の周りにはレーザー溶接による熱影響等を受けていない母材 (Base metal) が確認された。

応力振幅一定試験結果 ($S-N$ 曲線) を Fig. 3 に示す。なお同図には比較のため、溶接継手と同形状の母材試験片に対する試験結果を併せて示している。また、試験後の疲労破壊形態および疲労破面を Fig. 4 に示す。本研究で採用した溶接条件にて作製した継手は、溶接部近傍の母材領域で破断しており、溶接部自体の強度特性が優れた溶接条件であることが分かる。また継手の疲労強度は、 $S-N$ 曲線中の白丸で示す破断箇所の母材領域で整理した応力振幅で整理すると、黒丸で示す母材試験片と同程度の強度特性が得られており、図中赤丸の溶接部自体の疲労強度は、それよりも高いことが分かった。

レーザー溶接継手および母材試験片の階段状応力振幅増加試験における、散逸エネルギー計測結果を Fig. 5 に示す。なお散逸エネルギーの評価領域は、母材試験片については最小断面部中央の 10×10 pixel、レーザー溶接継手は、レーザー溶接部中央に相当する最小断面部における 10×10 pixel とともに、Fig. 6 に示す散逸エネルギー分布から散逸エネルギーが局所的に高い値を示す、疲労き裂の発生起点に対する 10×10 pixel とした。Fig. 5 の散逸エネルギー計測結果において、母材試験片は黒丸、レーザー溶接継手のき裂発生箇所が白丸、および継手の最小断面部中央が赤丸で表記した。同図より、白丸で示すき裂発生箇所と赤丸で示す最小断面部のそれぞれの評価領域でレーザー溶接継手の散逸エネルギーを比較すると、散逸エネルギーが急増する応力振幅は、き裂発生箇所の評価領域で 150 MPa、最小断面部では 170 MPa であった。黒丸で示す母材試験片の場合、散逸エネルギーが急増する応力振幅が 150 MPa であった。したがって、散逸エネルギーの急増点を疲労限度と推定すると、応力振幅一定試験から求まる疲労限度とおおよそ一致しており、SPCC 鋼板を母材とするレーザー溶接継手およびその母材は、散逸エネルギーに基づく疲労限度推定ができることがわかる。しかしながら、散逸エネルギーと継手の疲労き裂の発生メカニズムとの関係は明らかにされておらず、接合組織との相関を含めた詳細な検討については今後の課題である。

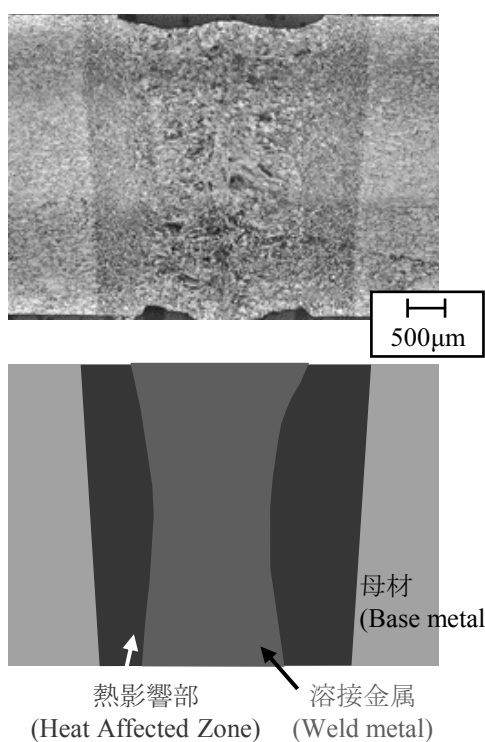


Fig. 2 Cross-section observation results.

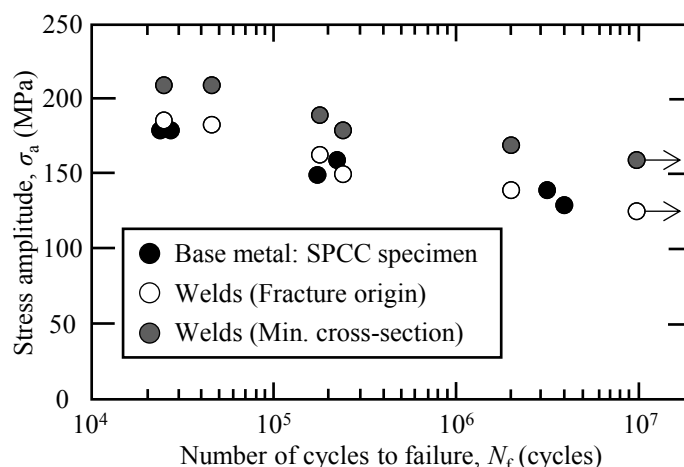


Fig. 3 S-N curves.

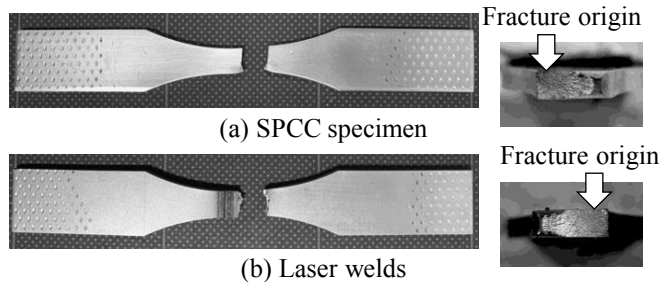


Fig. 4 Fatigue fracture morphologies.

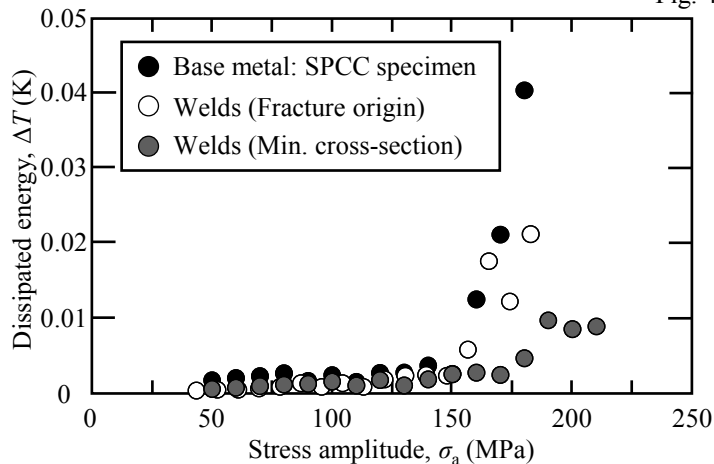


Fig. 5 Measure results of dissipated energy for specimen.

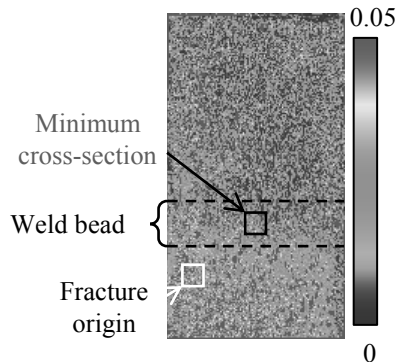


Fig. 6 Dissipated energy distribution for laser welds ($\sigma_a = 210$ MPa, $N = 3000$ cycles).

(共同研究分野：信頼性評価・予測システム学分野)

1. 研究背景・目的

近年、環境規制の厳格化に伴う軽量化の観点から、ボディへの高張力鋼板の採用が進んでいる。自動車では一台当たり 3000~6000 点の溶接点があると言われており、一般的に自動車車体構造の接合技術としてはスポット溶接が主流である。しかしながら、高張力鋼板への接合に際し多数の問題が浮き彫りになっており、そうした背景から既存の接合技術の改善および新たな接合技術の開発・実用化が要求されている。そのため、本研究では実際のスポット溶接への置換が容易とされる摩擦攪拌点接合(Friction Stir Spot Welding: FSSW)に注目し、その継手特性に関して評価を行ってきた。一般的な自動車車体に広く適用されている 590MPa 級冷間圧延高張力鋼板を母材とするせん断型摩擦攪拌点接合継手を対象とし、一定および変動荷重下振幅荷重条件下における基礎的疲労特性を解明することを目的とした。

2. 供試材・および実験方法

本研究で使用した材料は、板厚 0.8mm の 590MPa 級自動車用冷間圧延鋼板 SPFC590T である。同材 2 枚を図 1 に示すように重ね固定し、その中央部にツール押込荷重 21kN、ツール回転数 550rpm、押込時間 6s で FSSW を施工した。なお使用した接合ツールはショルダ径 12mm、プローブ径 4mm、プローブ長 1.2mm である。なお、疲労試験は電気油圧式サーボパルサを用い、周波数 $f=5\sim 15\text{Hz}$ 、荷重比 $R_p (=P_{\min}/P_{\max})=0.01$ で行った。

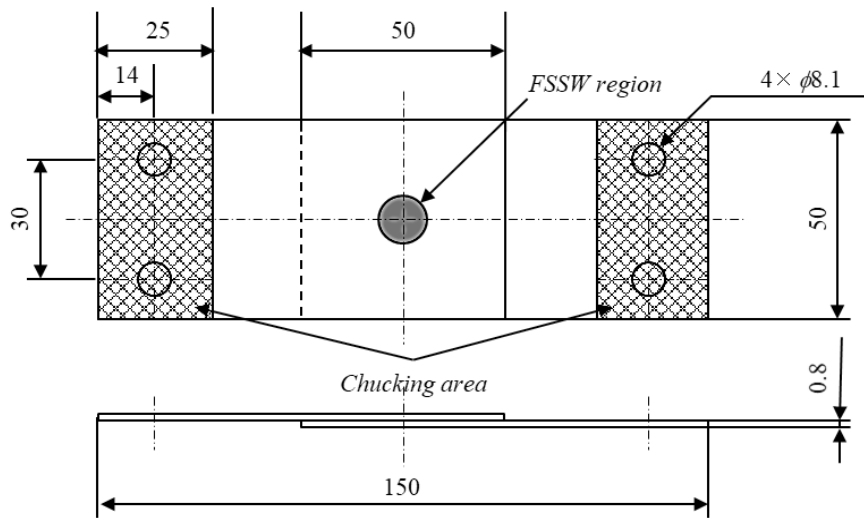


Fig. 1 Shape and dimensions of FSSW specimen (Tension shear type), (unit : mm).

3. 試験結果および考察

図 2 に疲労試験結果を示す。なお、同図は後述する破壊形態別で表しており、縦軸は作用した負荷試験力振幅 P_a 、横軸は破断に至るまでの繰り返し数を用いて整理している。同図より、本試験体の疲労限度は $P_a=0.8\text{kN}$ であり、ビッカース硬さ(200~350HV)、静的引張強度($P_B=10.6\text{kN}$)を考慮すると高張力鋼板を母材とする引張せん断型 FSSW 継手の耐疲労性が著しく低い値であることが分かる。次に、破断した全ての試験体の巨視的破壊形態を観察した結果を図 3 に示す。同図より、2 種類の破壊形態が確認された。まず、図 3(a)に示す破壊形態についてはスリット先端より発生したと考えられる疲労き裂が攪拌部領域内を板厚方向・板幅方向に進展した

後、母材領域に到達し最終破断に至っている。本研究ではこのような破壊形態を母材破壊(Base metal fracture)

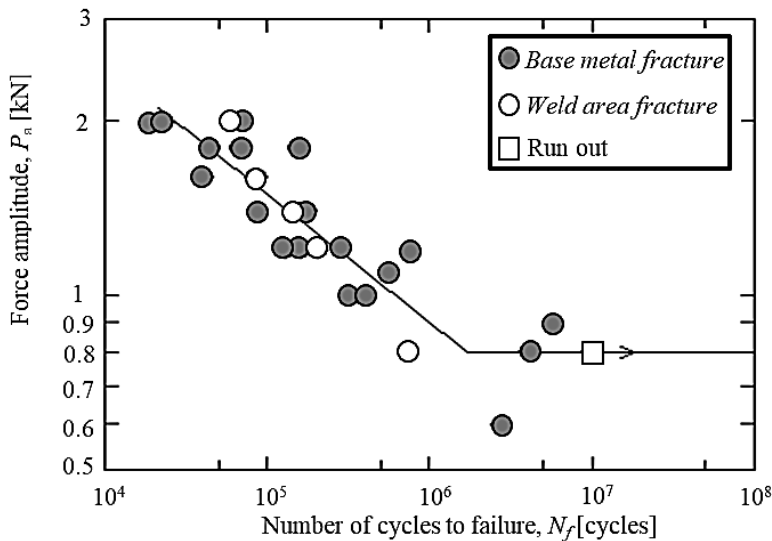


Fig. 2 Fatigue test results.

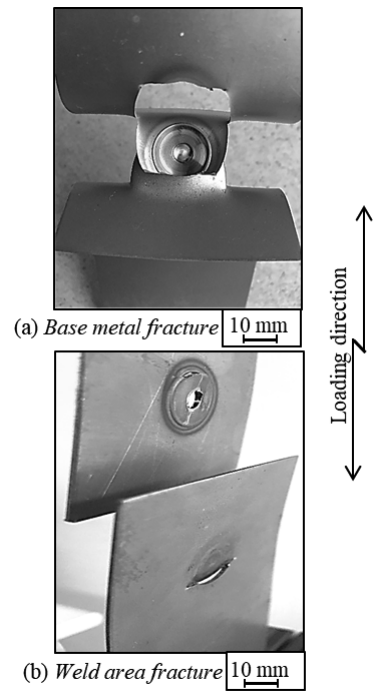


Fig. 3 Fracture morphologies.

と定義する。一方で、図 3(b)に示す破壊形態については 図 3(a)と同様にスリット先端から発生した疲労き裂が撈拌部内の圧接界面を継手中央に向けて進展し、上板と下板が剥がれるように最終破断に至っている。これは前節

で示した静的破壊形態と同様の破壊様相であると言える。本研究ではこのような破壊形態を接合部破壊(Weld area fracture)と定義する。母材破壊、接合部破壊の 3-D 観察を行った結果は図 4(b)と(c)に示す。疲労試験開始後、推定破断寿命の 80%時点で試験を停止し、試験力振幅 $P_a=1.8$ kN での観察結果である。図 4(b)では母材破壊の疲労き裂は高い応力が加わると推測されるスリット先端部から発生することが確認できた。さらに、スリット先端より発生したき裂は撈拌部内の圧接界面を継手中央部に向けて進展後、板厚方向へ進展経路を変更する様相が、その後母材領域に進展し、最終破断に至ると推測される。母材破壊の場合も図 4(c)で示す通り裂発生起点はスリット先端であることが分かるが、スリット先端より発生した疲労き裂が接合部の圧接界面を進展後、ある領域にて圧接界面方向と板厚方向に分岐する挙動が確認された。この直進する疲労き裂が接合部圧接界面を周回し、最終破断に至る破壊形態が接合部破壊であると推察される。

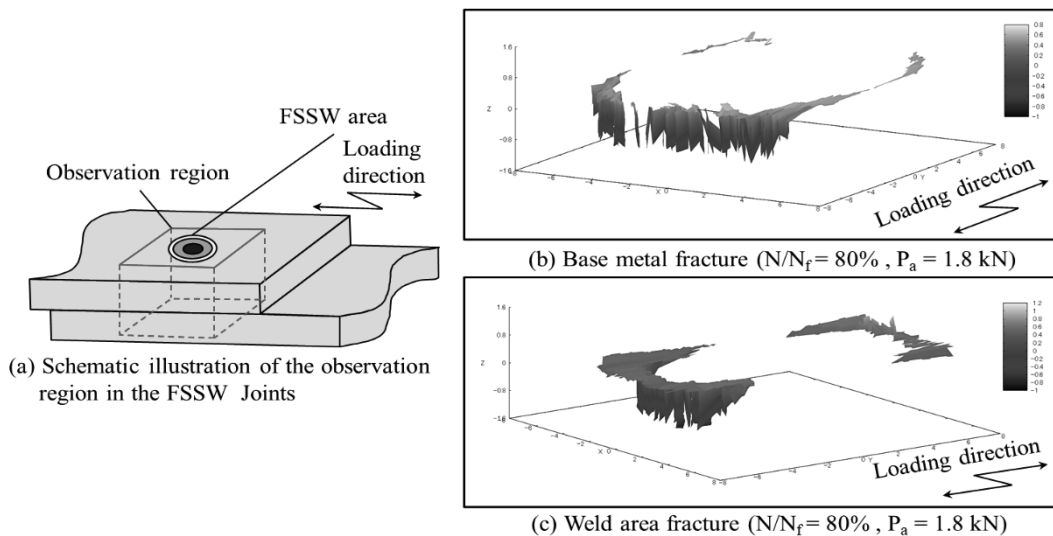


Fig. 4. 3-D crack morphologies of the fatigue crack around the welded area

(共同研究分野：信頼性評価・予測システム学分野)

シタクチックフォームで作製したポーラスアルミニウムへの点群型による形状付与

群馬大学 大学院理工学府 知能機械創製部門
山本貴也, 半谷禎彦, 鈴木良祐

1. 目的

ポーラスアルミニウム (Al) はアルミニウム内部に多数の気孔を有する多孔質金属材料である。多孔質であるため非常に軽量であることに加え、衝撃吸収性及び断熱性などの優れた多機能性を有している。これらの特徴により、自動車の構造部材に適用することで燃費と安全性の向上の両立が期待されている。ポーラス Al の作製法にはプリカーサ法がある。この方法では、ポーラス Al の前駆体となるプリカーサを加熱し、発泡させることでポーラス Al を得る。プリカーサの作製には、気孔を生成するための発泡剤と、気孔形態を維持するための増粘剤を用いる必要がある。そこで本研究では、増粘剤の代替として、マイクロバルーンと呼ばれる中空セラミックスを用いることを検討した。中空セラミックスと発泡剤を用いて作製したプリカーサの発泡試験を行い、その増粘の効果を確かめることを目的とした。母材内部に中空粒子を添加することはシタクチックフォームと呼ばれ軽量化などの効果が期待される。これを利用することで、中空セラミックス及び水素ガスにより生成された 2 つの気孔のバイポーラス構造を持つポーラス Al の作製も期待できる。

また過去の研究より、加熱発泡中のプリカーサにプレス加工を行うことで、その気孔率および内部の気孔形態に影響を与えず形状付与を行うことができることがわかっている。そこで、プレス加工及び、ピンの出し入れにより任意の表面形状を形成できる点群型によって、中空セラミックスを増粘剤として用いたポーラス Al への形状付与が可能であると考えられる。これにより、発泡と形状付与を一度の加熱で行うことができるため、省エネルギー化が期待できる。加えて、形状付与を緻密な型のかわりに、再使用可能な点群型を用いて行うことで、大幅な金型コストの削減も期待できる。

2. 研究方法

本研究ではポーラス Al の作製に平均粒径が 45 μm と 175 μm の 2 種類の中空セラミックスを用いた。Fig. 1 に使用した中空セラミックスの SEM 写真を示す。プリカーサの作製には摩擦攪拌法を用いた。母材には ADC12 (Al-Si-Cu) 板材を 2 枚用い、発泡剤に水素化チタン (TiH_2) を散布量域質量の 1.5 mass%, 粒径の異なる中空セラミックスを種々の量添加して積層板を作製した。それを 15 mm \times 15 mm \times 6 mm に切り出し、プリカーサとして使用した。プリカーサの加熱発泡には、ハロゲンランプを用いた光加熱を使用した。ハロゲンランプとプリカーサ上面の距離は 40 mm として加熱した。

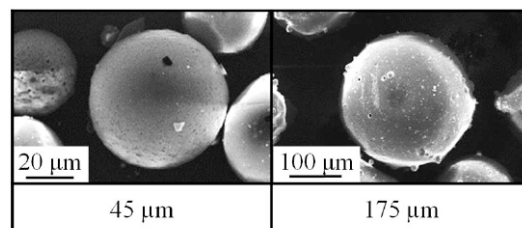


Fig. 1 SEM images of hollow ceramics

形状付与に用いる点群型はセラミック製ハニカム (66 mm \times 93 mm \times 13 mm) とステンレスピン (直径 0.8 mm \times 長さ 35 mm) を用いて作製した。ハニカムには 1.5 mm 間隔で穴が空いており、そこに挿したピンの下部に粘土で作製した型を置くことで、ピン上部に型を転写し、任意形状の点群型が作製可能である。本研究では星形の点群型を作製した (後述の Fig. 4 (a) 参照)。

作製した点群型上にプリカーサを置き、光加熱により発泡させた。十分に発泡させた後、ポーラス Al を点群型に金網で押し付け形状付与を行った。作製したプリカーサは光学顕微鏡による断面の観察、得られたポーラス Al はアルキメデス法による気孔率の算出及び X 線 CT 撮像による気孔形態の観察を行った。

3. 実験結果

Fig. 2 に発泡直後のポーラス Al を示す (175 μm , 7 mass%)。Fig. 2 より中空セラミックスを添加した方が発泡状態が良好であることが確認でき、 TiH_2 のみでは気孔の生成がうまくいかず、気孔の維持もできないことが分かる。

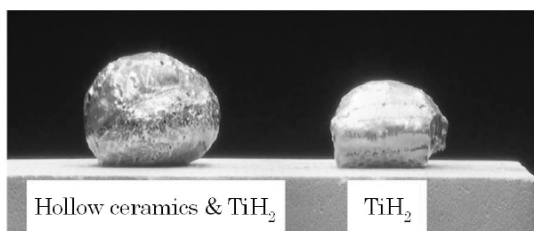


Fig. 2 Appearance of foaming

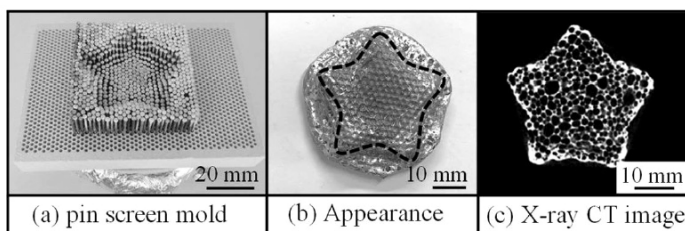


Fig. 4 Shaping by pin screen mold

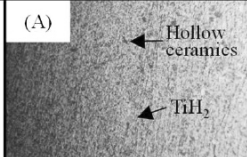
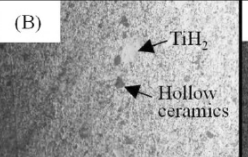
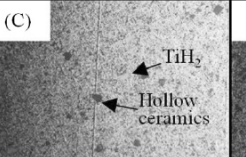
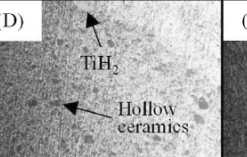
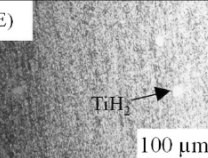
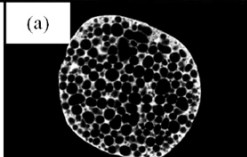
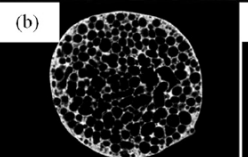
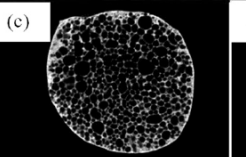
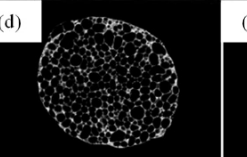
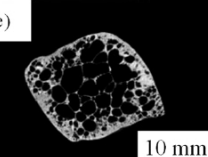
Hollow ceramics	45 μm		175 μm		Non
	5 mass%	3 mass%	7 mass%	10 mass%	
Microstructures	(A) 	(B) 	(C) 	(D) 	(E) 
X-ray CT image	(a) 	(b) 	(c) 	(d) 	(e) 
P (%)	76.7	83.2	80.7	81.6	64.9

Fig. 3 Microstructures and X-ray CT images

Fig. 3 に各条件で作製したプリカーサの光学顕微鏡写真及び、それらを加熱発泡して得られたポーラス Al の X 線 CT 撮像を示す。プリカーサ表面を見ると、 TiH_2 のみ以外では中空セラミックスによるものと考えられる気孔が確認できる。45 μm と 175 μm を比較すると粒径の違いが確認でき、また添加量が多いほど、中空セラミックスが多く確認される。また、ポーラス Al の X 線 CT 撮像を見ると、中空セラミックスを添加したものは良好な気孔形態であるが、中空セラミックスを添加していない Fig. 3 (e) では気孔が維持できておらず、発泡が不十分であることが確認できた。また気孔径は Fig. 3 (c) が最も小さい。これは中空セラミックスによる増粘の効果が高く、微細な気孔も維持できたためと考えられる。しかしながらそれと比較し、添加量が最も多い Fig. 3 (d) では気孔径は大きくなった。これは増粘効果が高すぎたために、微細な気孔を生成できなかったためと考えられる。よって本研究においては、気孔径の微細化には Fig. 3 (c) が最適条件だと考えられる。

Fig. 4 に点群型により星形に形状付与したポーラス Al の外観と X 線 CT 撮像を示す。Fig. 3 (c) のプリカーサを使用した。Fig. 4 より点群型で形状付与ができています。Fig. 4 (c) を見ると内部の気孔はつぶれていないことが確認でき、気孔形態を維持したまま形状付与が可能であることがわかる。また気孔率は 73.9%であったが、これは形に押し付けた際に生じたバリが緻密化しているためであり、星型部はもう少し高い気孔率であると考えられる。以上のことから点群型で気孔形態を破壊せずに、ポーラス Al に形状付与が可能であった。

4. 結言

本研究ではシタックチックフォームを利用したポーラス Al の作製と、点群型による形状付与を試み以下の結果を得た。

- 1) 中空セラミックスは増粘剤としての効果があり、ポーラス Al の気孔形態を維持することができる。
- 2) 発泡直後のプレス加工により、点群型で気孔形態を維持したまま形状付与が可能である。

(共同研究分野：信頼性評価・予測システム学分野)

アルミニウム合金鑄造のための点群型開発

群馬大学 大学院理工学府 知能機械創製部門

山本貴也, 半谷禎彦, 鈴木良祐

1. 目的

金型鑄造法は、金型を繰り返し使用可能であることから、多量生産の工業的用途として用いられる。しかしながら、金型の作製コストが高く、その作製期間も長いという問題点もある。そのため、少量生産や短期間の生産ラインに適用することは、コストと工期の面から困難となる。一方著者らは、金型の代わりに点群型を用いた形状付与法の検討を行っている。点群型は多数のピンの出し入れによりピン上面の表面形状を変化させ、それを型として利用するものであり、ポーラスアルミニウムへの形状付与が試みられている。この方法では、ピンの出し入れの量を変化させることにより、1つの点群型で様々な形状に対応することができる。そのため、点群型は低コストかつ短時間で型の作製が可能で、新たな形状付与法として期待できる。そこで本研究では、点群型を Al-Si-Cu 系 ADC12 アルミニウム合金の、鑄造時の型として利用することを試みた。鑄造時の溶湯温度を変化させることで、どの鑄造温度でもピン間の隙間から溶湯が漏れ出ることなく鑄造が可能か検討した。

2. 研究方法

図 1 に本研究の実験装置概略図を示す。母材として ADC12 アルミニウム合金を使用し、図 1(a)の溶解炉内に設置した黒鉛るつぼ（高さ 158 mm × 口径 120 mm × 底径 80 mm × 肉厚 11 mm）の中で溶解させた。るつぼ内の溶湯温度は K タイプ熱電対で計測した。溶解炉にはオガワ精機株式会社製の OSK500U026 を用いた。次に図 1(b)のように、ADC12 溶湯を点群型に注湯し形状付与を試みた。

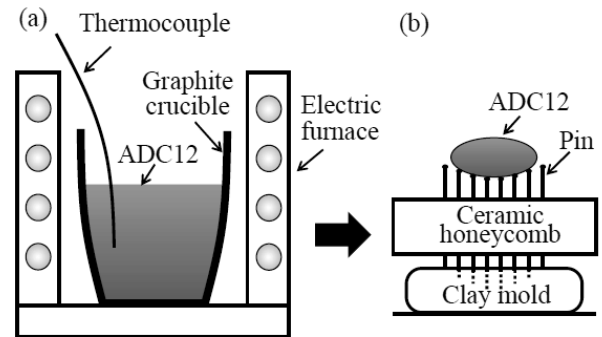


Fig. 1 Experimental procedure.

図 2 に点群型作製方法を示す。点群型は図 2(a)のセラ

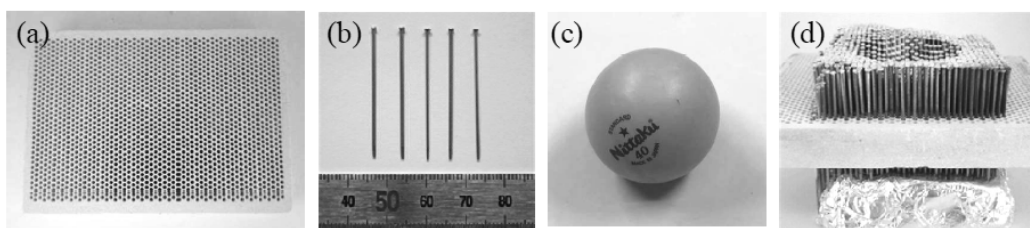


Fig. 2 (a) Ceramic honeycomb. (b) Pins. (c) Ping pong ball model. (d) $x = 1.5$ mm pin screen mold.

ミック製ハニカム (66 mm × 93 mm × 13 mm, RZ-400, 新富士バーナー株式会社) と図 2(b) の SUS304 ステンレスピン (直径 0.8 mm × 長さ 35 mm × 頭の径 1.5 mm, 学校法人文化学園) を用いて作製した。セラミック製ハニカムには 1.5 mm 間隔で穴が開いており, その穴にステンレスピンを挿し込むことで点群型を作製した。そのピンの下部に, 図 2(c) のピンポン球 (直径 40 mm, 日本卓球株式会社) を粘土に押し当てて作製した半球形状の型を設置することにより, ピン上部にその形状を転写し, 図 2(d), (e) のような点群型を作製した。粘土にはアルミホイルを巻くことで, 铸造時の高温に耐えられるようにした。また, 点群型表面には, 注湯前に離型剤を塗布しておき, 容易に試料と型が分離できるようにした。点群型は図 2(d) のように, ピン間隔 x が 1.5 mm とした。ピンを隙間なくハニカムに挿したものである。ピンの頭の直径が 1.5 mm であるため, ピン上部はほぼ隙間なく並べることができる。

まず, るつば内で溶融させた ADC12 溶湯をステンレス製の長柄レードルですくい上げ, 図 2(d) の点群型に流し込み铸造を行った。铸造を行う際の溶湯温度 T を 600°C から 800°C まで 50°C ずつ変化させ実験を行った。注湯後, そのまま自然空冷し, 型から試料を取り出した。

3. 実験結果

図 3(a)-(c) に, $x = 1.5$ mm の点群型を用いた铸造試料のピンに接触した下面の写真を示す。 $T = 600^\circ\text{C}$, 700°C , 800°C の結果を代表例として挙げた。いずれの温度条件においてもピンの隙間から溶湯が漏れ出ずに, 半球状に形状付与ができていることが分かる。図 3(d)-(f) に図 3(a)-(c) それぞれの表面拡大写真を示す。表面にはピンの頭の形状が転写され, 凹凸が確認されるが, どの温度においても表面形状に大きな違いは確認できなかった。これはピン間隔が $x = 1.5$ mm の場合では, ピン間の隙間が小さく, 溶湯の表面張力により形状を維持できたためと考えられる。またこのとき, 試料とピンは容易に分離でき, 点群型の再使用が可能だった。

4. 結言

本研究では, 点群型を ADC12 アルミニウム合金铸造の型に利用することを試みた。点群型により形状付与を行うことが可能であり, 点群型を铸造用の型として利用できることが示唆された。

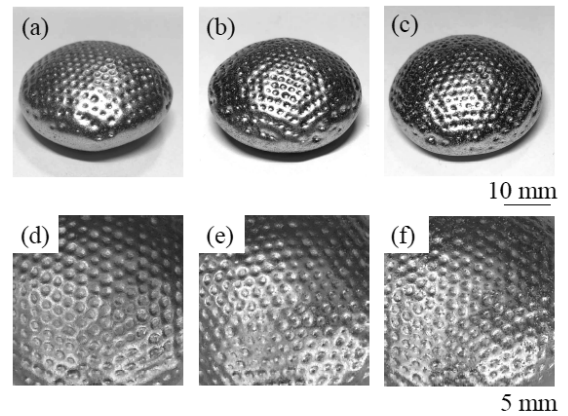


Fig. 3 Casting samples using $x = 1.5$ mm pin screen mold, (a) $T = 600^\circ\text{C}$, (b) $T = 700^\circ\text{C}$, (c) $T = 800^\circ\text{C}$. Enlarged view of surface of (a)-(c), (d) $T = 600^\circ\text{C}$, (e) $T = 700^\circ\text{C}$, (f) $T = 800^\circ\text{C}$.

(共同研究分野：信頼性評価・予測システム学分野)

微生物腐食誘導環境における SUS304 鋼の腐食感受性評価

秋田大学大学院理工学研究科
宮野 泰征, 姚 程巍

1. 諸言

我々は微生物腐食能を有する海水由来単離株 *Marisediminitalia* sp. FT01 を対象に、ステンレス鋼の微生物腐食機構解明に関する一連の研究を展開している。オーステナイト系ステンレス鋼については施工時の溶接熱サイクルで鋭敏化が誘引されることが広く知られる一方で、微生物腐食と鋭敏化組織の相関に関する精緻な議論はあまり実施されていない。FT01 株は鉄イオンが希薄となる条件で鋼材表面へのバイオフィーム形成および腐食誘導を活性化させることが知られている。このような微生物腐食誘導が惹起されやすい環境で迅速に微生物腐食を再現し評価することで、微生物の付着・腐食発生と材料組織の相関に関わる知見が集積できるとの展望を得ている。本研究では、熱処理炉、熱間加工再現試験機で SUS304 に対し鋭敏化条件を付与し、鋭敏化度の異なる幾つかの試料を取得し浸漬試験を実施した。分極抵抗法、その場観察を含む表面観察により各試料の微生物腐食感受性を評価した結果を中心に報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

SUS304 を電気炉で 1393 K で 450 s 保持後、水冷したものを母材とした。母材を電気炉内に入れ、700°C/h で昇温し温度保持 10h のものを時効材、1032h のものを過時効材とした。熱間加工再現試験機において、真空中でピーク温度 1273°C まで 10 s で高周波誘導加熱し、3 s 保持後に Ar ガス噴射下で急冷したものを再現 HAZ 材とした。作製した試料の鋭敏化度については JIS G 0580 に従い再活性化率として評価した。

2.2 分極抵抗試験

試料サイズは 11 × 11mm とし、表面はのバフ研磨 (1μmD.P.) により鏡面とした。電極面の裏面中央に導線をはんだ付けし、絶縁性樹脂試験片の裏面、側面を絶縁被覆した。試験は三極方式とし、対極にはカーボンロッド、参照極には Ag-AgCl 電極を用いた。供試液には SWM (Fe 0.1μM) を用い Biotic、Abiotic とともに溶液量は 50ml とした。試験中の供試液は恒温槽を用いて 25°C で一定に保持した。測定は 30min の自然電位測定の後、-30mV ~ 30mV v.s. OCV の範囲、掃引速度 10mV/min での分極を 1 サイクルとして 72h 間定期的に行った。

2.3 その場観察試験

試料極と同一形状・表面のものをタイタープレート (6 穴シャーレ) に配置しその場観察を実施した。供試液量は 1 試料あたり 7ml とした。観察はデジタルマイクロスコープ VHX-6000 (KEYENCE) で実施した。観察対象に任意の観察定点を設定し、タイムラプス

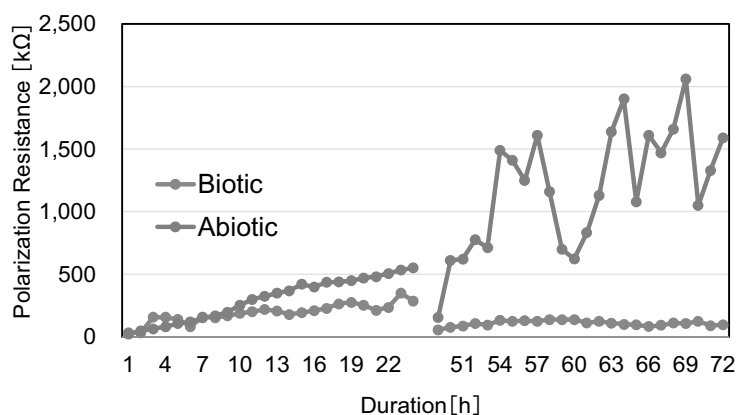


Fig. 1 Changes in polarization resistance during the exposure test

観察で試料表面の画像取得を実施した。観察時以外は、25°Cに設定したインキュベータシェーカー内に保管し240時間の浸漬試験を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 分極抵抗試験

Fig. 1 に時効材の分極抵抗の経時変化を示す。0h~24h で Abiotic では分極抵抗値には上昇傾向が見られるが、Biotic では12h程度で上昇傾向が頭打ちになっており48h以降においてはAbioticとBioticの結果が大きく乖離していく傾向が明らかになった。FT01を対象とした調査研究において、溶液条件を微生物腐食誘導環境とした場合24h以内の間に付着が飽和し、腐食痕が形成される様子が確認されている。本検討で12h以降で確認された分極抵抗の差はFT01株によるバイオフィルムの形成および試料の腐食誘導を示唆している。

3.2 表面観察

Fig. 2 はその場観察によって取得した時効材の表面画像である。Fig. 2 (a) は浸漬前の表面を示しており健全な鏡面を呈している。Fig. 2 (b) は240h 経過後の液中に見える表面を撮影している。褐色に見える無数の斑点は微生物の局在箇所に対応している。赤枠で囲んだ領域を浸漬試験終了後に大気中で撮影した像がFig. 3(a)である。黒く見える領域は孔食と思われる損傷として確認された。Fig. 3(b) は(a)と同一視野を超深度形状測定装置で取得した像で約5 μ mの深さに到達していた。このような腐食の発生の多くは微生物の付着領域の直下、近傍に存在することを確認している。今後はこのような腐食損傷が材料のマイクロ組織とどのように対応しているかを詳細に検討していく予定である。

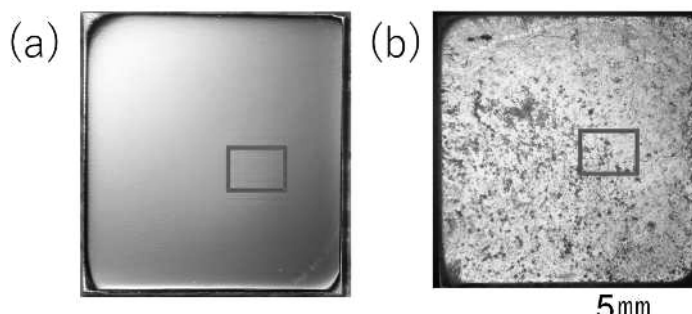


Fig. 2 Metal/microbial in-situ simultaneous observation. (a) Before exposure, (b)240h

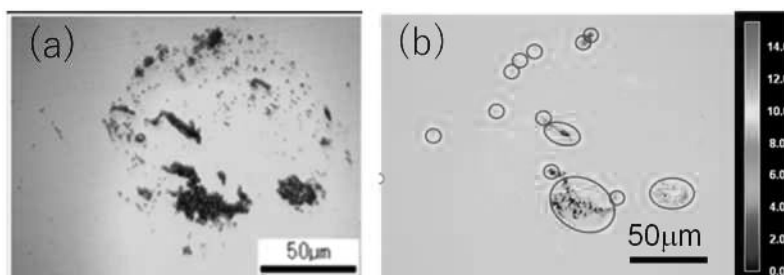


Fig. 3 Observation and evaluation of corrosion on the surface. (a) Pitting corrosion found under biofilm, (b) Pitting depth measurement

4. 結言

FT01 株の微生物腐食誘導環境で SUS304 鋭敏化材の浸漬試験を実施し、分極抵抗測定によって微生物による腐食影響を確認した。その場観察で、付着位置に5 μ mの深さの孔食発生を確認した。

複合材料の熱物性評価

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門
阿子島 めぐみ

1. 研究の背景

省エネルギーを背景に、断熱材の開発が進められている。例えば、従来の断熱材をフィルムで包装して内部を真空することで断熱性能を向上させた真空断熱材や、多孔質な材料の閉気孔に低熱伝導ガスを封止することで低熱伝導化させた発泡材、超軽量透明断熱材として期待されているエアロゲルなどがある。低熱伝導を実現するために、低密度化や熱媒体の含有の低減、界面の増加による熱抵抗増大などの工夫が凝らされている。断熱材の熱伝導率評価では、定常熱流法が用いられることが多い。定常熱流法は比較的低熱伝導率で密度が低い材料の熱伝導率測定において実績があり[1]、JIS や ISO も制定されている。定常熱流法では、大型の試料に大きな温度勾配を生じさせて測定することが有利であり、平均的な熱伝導特性を評価する。大型試料が必要であることや測定時間が長いことが短所であり、材料開発へのフィードバックが非効率な側面がある。一方、密度が比較的高く緻密で高熱伝導率の固体材料は、フラッシュ法[2]による熱拡散率、DSC 法による比熱容量、質量と寸法から求めたかさ密度をそれぞれ求め、これらの積として熱伝導率を算出する場が多い。フラッシュ法は小型試料を用いて測定からデータ解析して結果が出るまでの評価を数分で実施可能であることから、この手法が利用できれば断熱材の開発の効率向上に役立つと期待し、我々はその適用性に関する研究を進めている。我々はこれまでフラッシュ法を用いたシリカナノ粒子とガラス繊維の複合断熱材の熱伝導特性の評価[3]やカーボンナノ粒子と扁平状カーボン粒子の複合断熱材の熱伝導特性の評価[4]を行い、評価が可能であることおよび温度上昇曲線の解析における課題を明らかにしてきた。今年度は、昨年度の炭素材料を原料とする断熱材の測定結果を踏まえ、意図的に配向性を持たせた炭素材料を原料とする断熱材の試料の作製を合成いただき、熱拡散率の測定をフラッシュ法により行った。

2. 研究方法

試料は接合科学研究所で合成し、熱拡散率の測定は産総研において行った。

試料はカーボンナノ粒子と扁平状カーボン粒子の原料粉を重量比 150 : 100 の配合で、Mechanical Processing で混合後に加圧成形した。加圧成形時に、扁平状カーボン粒子の多くが加圧面に平行に配向することを期待して作製した。形状は、熱伝導性の異方性を評価する目的で、5 mm × 5 mm × 5 mm の立方体とした。作製された複合材料は、かさ密度が 200 kg/m³ ~ 250 kg/m³ であった。図 1 に試料の写真を示す。

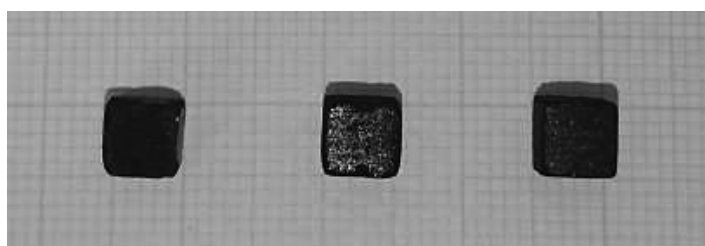


図 1. 測定用試料の写真

試料は炭素材料で作成されているため黒色をしており、フラッシュ法の測定で試料加熱に用いている近赤外波長の光を吸収しやすく、温度応答観測を行う赤外放射計の赤外波長に対しては不透明であることから、表面処理は行わず、そのまま測定した。熱拡散率測定に用いたフラッシュ法の測定装置の概要及び測定条件等は下記の通りである。

- ・パルス加熱光源：Nd:YAG レーザ（波長 1064 nm、パルス幅 半値時間で約 300 μs）
- ・試料裏面の温度変化観測：赤外放射計（中心波長 4.8 μm）
- ・測定条件：室温・空气中
- ・温度上昇曲線の解析方法：Cape & Lehman の式[5,6]及び等面積法[7]によるカーブフィッティング
- ・パルス加熱強度依存性：1 条件各 3 回繰返し測定

フラッシュ法で得られた温度上昇曲線を図 2 に示す。この温度上昇曲線に解析には、熱損失補正を考慮した Cape & Lehman の式[5,6]及び等面積法[7]によるカーブフィッティングを用いた。

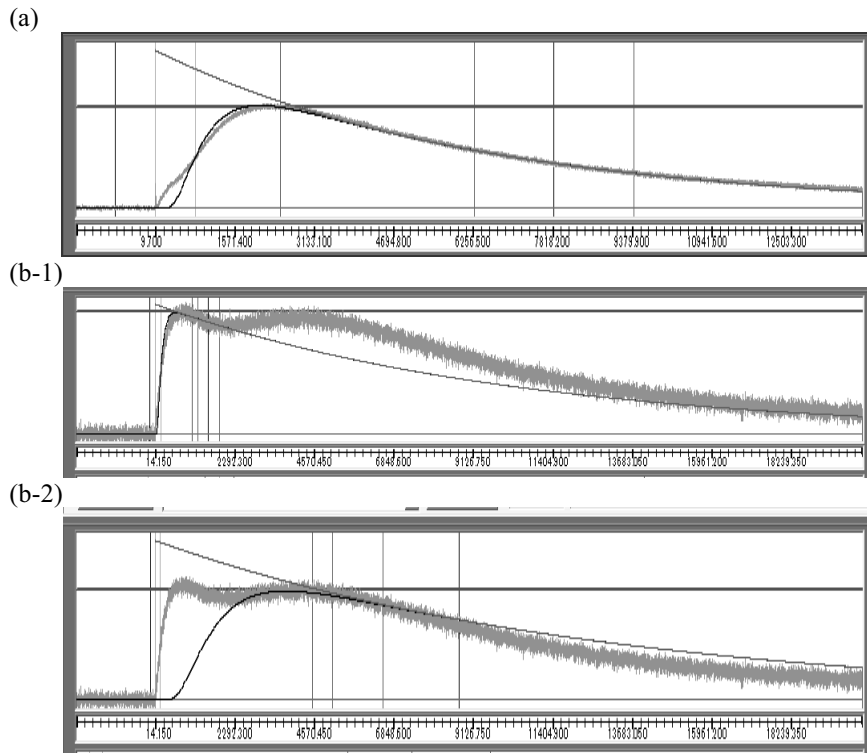


図2 1つの試料の90°向きを変えて得られた温度上昇曲線(a)(b)。(c)は(b)と同じ温度上昇曲線を別の視点で解析したもの。

3. 研究結果

図2より、1つの試料で90°向きを変えて得られた温度上昇曲線には明らかに相違が確認できた。(a)は扁平状カーボン粒子の長手方向に測定もので、熱拡散率は $3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ と得られた。一方、(b-1)(b-2)は扁平状カーボン粒子の積層方向に測定したもので、特徴的な2段の温度上昇曲線となった。この2段となった温度上昇曲線から、試料内ではまず熱が伝わり易い部分に熱が拡散し(1段目)、その後1段目で温度が上昇した部分からそれ以外の部分へ遅れて熱拡散が起こった状況を予測した。過渡的な熱移動の場で使用する場合には1段目、定常状態で使用する場合には2段目が支配的となるであろうことを推測させる結果である。また、2段の温度上昇の1段目と2段目に対してそれぞれ理論曲線[5,6]を適用すると、熱拡散率は $7.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ と $7.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ が得られ、(a)の方向とは明らかに熱拡散率が低く、この材料は異方的な熱伝導性を有することが分かった。

4. 結論

カーボンナノ粒子と扁平状カーボン粒子の複合断熱材で配向を持たせた試料の熱拡散率をフラッシュ法で測定し、この断熱材の熱拡散率には異方性があることを明らかにした。今後もナノ粒子と繊維等で構成される断熱材の熱拡散率を様々評価して傾向を検討したい。

5. 参考文献

- [1] JIS 1412-1:1999”熱絶縁材の熱抵抗及び熱伝導率の測定方法—第1部：保護熱板法（GHP法）”(1999).
- [2] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 1679.
- [3] T. W. Lian, A. Kondo, T. Kozawa, M. Akoshima, H. Abe, T. Ohmura, W. H. Tuan, M. Naito, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5 (2017) 118.
- [4] 阿子島めぐみ, 大阪大学 接合科学共同利用・共同研究拠点 共同研究報告書 (2019年度) p.186.
- [5] J. A. Cape and G. W. Lehman, *J. Appl. Phys.*, 34-7 (1963) 1913.
- [6] D. Josell, J. Warren, A. Cezairliyan, *J. Appl. Phys.*, 78-11 (1995) 6867.
- [7] JIS R 1611:2010 “ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定方法” (2010).

(共同研究分野: スマートコーティングプロセス学分野)

多孔質材料の熱物性評価

(国研) 産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門
阿部 陽香

1. 緒言

多孔質材料とはその内部に多数の微細な孔をもつ固体の総称であり、孔のない緻密な固体とは種々異なる性質をもつ。その特異な性質を利用して、耐火物や断熱材、緩衝材、吸音材、あるいは吸着材として多方面にわたって使用されているが、特に近年では、低熱伝導率を有する材料が数多く開発されている。固体の熱伝導率の評価法としては、主に保護熱板法、熱流計法などが用いられるが、熱拡散率×比熱×かさ密度から算出できることも知られており、低熱伝導率材料にも後者の方法が適用できるかどうか、課題のひとつとなっている。そこで大阪大学接合科学研究所で開発された低熱伝導率材料を用いて、熱拡散率をレーザーフラッシュ法、比熱を示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter :以下 DSC) により測定し、材料のかさ密度を求めることにより算出される熱伝導率の評価を行なっている。本研究ではこれまでフェームドシリカ、ガラス繊維、SiC 粉体により構成された複合多孔体及び、フェームドアルミナ、ガラス繊維、アルミナ/シリカ繊維による複合多孔体を開発し、比熱の評価を進めてきた[1]。今回は昨年度に引き続き、カーボンに注目し、グラフェンとカーボンナノ粒子の複合体の評価について報告する。

2. 測定法および測定試料

DSC は、参照側と試料側と呼ばれる二つのサンプルホルダーを持ち、調整されたプログラムに従って装置全体の温度を変化させながら、サンプルホルダー間の入力エネルギー差を測定する比較測定法である。参照側は空の試料容器のみの状態で、試料側に ① 空容器、② 容器+基準物質、③ 容器+測定試料、をセットした3測定を同条件で行う。基準物質としては、熱容量標準物質 NIST SRM720 (合成サファイア) にトレーサブルなサファイアを使用した。測定のための温度プログラムは、JIS R1672 [2] に従い、等温過程 (10 分) → 等速昇温過程 (20 K / min) → 等温過程 (10 分) を繰り返すステップ型とした。ベースラインの補正後、ある温度 T における測定② から測定① の熱流値を差し引くことにより基準物質の熱流値を求め、測定③ から測定① の熱流値を差し引くことにより、測定試料の熱流値を求める。この二つの熱流値の比較から算出される熱容量を測定試料の質量で除することにより比熱値を得ることができる。

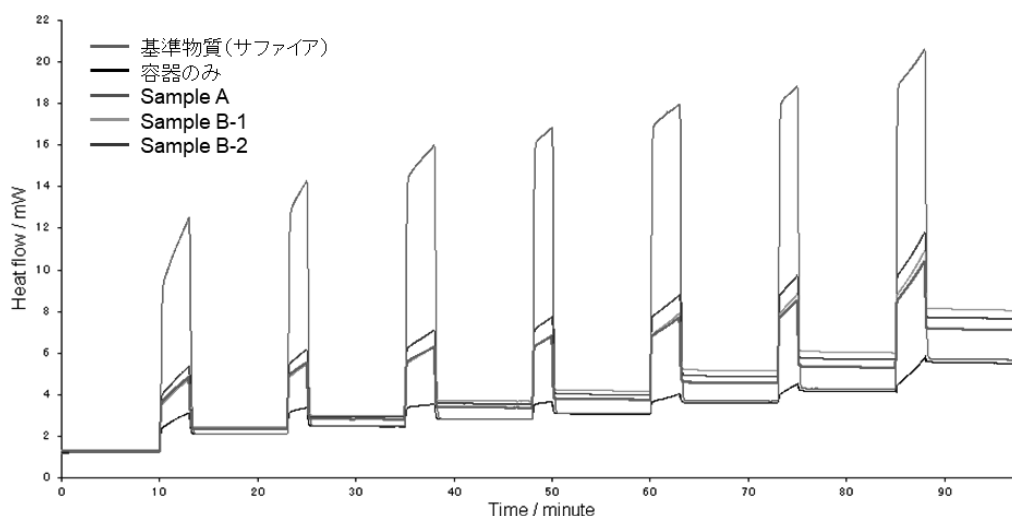


Fig. 1 DSC 曲線例

今回測定した試料は、扁平状のグラフェンとカーボンナノ粒子であるケッチェンブラック (KB-ECP600JD) の複合体である。グラフェン板状面の表面にケッチェンブラックを多孔質状に接合して被覆処理後、配合 (質量比) をグラフェン:ケッチェンブラック=2:3 に調整し、プレス成形することにより試料を作成した。今回の試料は可能な限り配向性を制御し、グラフェンがプレス方向に垂直に並んでいる試料 (Sample A) とプレス方向に平行に並んでいる試料 (Sample B) を作成した。さらに Sample B については、縦方向 (Sample B-1) と横方向 (Sample B-2) 切り出したものを作成し、測定を行った。Fig.1 に DSC の曲線例を示す。非常に安定したシグナルが得られ、測定は良好であった。

3. 測定結果

Fig.2 に Sample A、Sample B-1、B-2 の測定結果及び、参考までに等方性黒鉛 (NMIJ RM1401a) の比熱値を示す。測定は 300~600K 付近までの温度範囲で行った。Fig.2 において、それぞれの測定値のエラーバーは 5 回繰り返し測定の標準偏差であり、等方性黒鉛 (NMIJ RM1401a) のエラーバーは拡張不確かさである。結果より、今回の 3 試料は、いずれも等方性黒鉛 (NMIJ RM1401a) よりも値がわずかに大きい傾向があるが、3 試料の比熱値には有意な差はなかった。従って、試料の配向性に関して比熱は影響を受けないと判断できる。

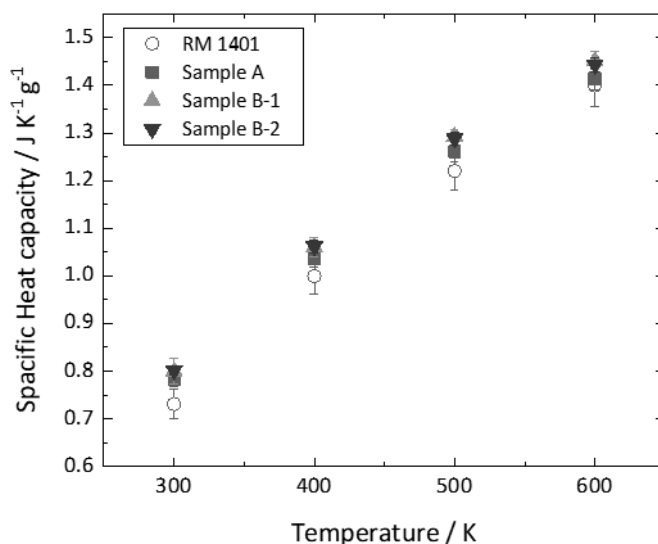


Fig. 2 測定結果

4. 結言

新しい低熱伝導率材料として、グラフェンとカーボンナノ粒子の複合体を開発し、300~600 K の温度範囲における比熱測定を DSC 法により行った。DSC 曲線は良好であり、低い熱伝導率材料であっても、DSC により測定できるエビデンスが得られた。測定結果より、比熱値は試料の配向性の影響を受けないと考えられる。

参考文献

- [1] 阿部陽香、大阪大学 接合科学共同利用・共同研究拠点 共同研究報告書 (2018) 202-203, (2017) 196-197.
- [2] JIS R 1672: 2006、長繊維強化セラミックス複合材料の示差走査熱量法による比熱容量測定方法.

(共同研究分野: スマートコーティングプロセス学分野)

炭化ケイ素ナノ粒子の焼結特性の解析

山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部・応用化学科 石川敏弘

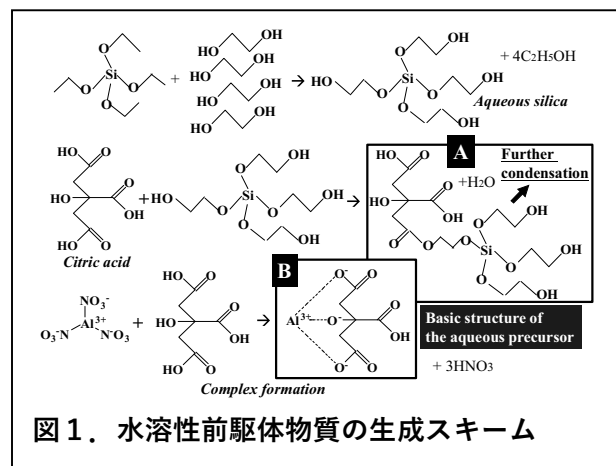
1. はじめに

炭化ケイ素は共有結合性が強く難焼結材料として知られており、焼結助剤の添加なしでは緻密な焼結体を得ることが困難である。これまで、炭化ケイ素焼結体の作製方法として、ホウ素と炭素を焼結助剤とした固相焼結法が報告されているが、焼結温度が 2000 °C を超える上、破壊靱性値が低いと言った問題点がある。一方、 Al_2O_3 などを用いた液相焼結法は、~1900 °C の焼結温度で高い破壊靱性値を得ることができるが、焼結助剤が粒界第二相を形成するため、高温特性が焼結助剤の種類や添加量に強く依存する。また、いずれの方法も、炭化ケイ素粉末と焼結助剤成分を物理的に均一混合するには、長時間を要したり、精密な粉末混合技術が用いられたり、多くのノウハウが必要とされる状況にある。

我々はこれまでに、有機ケイ素ポリマーに焼結助剤成分としてアルミニウムが均一固溶した前駆体高分子を用いて、粒界第二相を形成しない緻密な結晶質炭化ケイ素繊維を粒界固相焼結により合成することに成功している。本研究では、同様に焼結助剤成分としてアルミニウムを用い、炭化ケイ素粉末の前駆体段階で含有させることで、原子レベルで均一混合し、高温熱処理による粉末形状の変化ならびにアルミニウムが関与する固相焼結現象について詳細な検討を行った。

2. 実験方法

本研究では、これまでの知見を活かし、自己焼結能を有する（焼結助剤成分を内在する）化学量論的組成からなる炭化ケイ素焼結粉末を合成する新しいプロセス開発を目指し、 $\text{SiC}(\text{Al})$ 粉末の合成条件の最適化に焦点を当てた。具体的には、クエン酸と水溶性シリカを原料とし、焼結助剤成分であるアルミニウムを硝酸アルミニウム九水和物として、任意の割合で添加したものを脱水縮合反応させ水溶性前駆体物質を得た（図 1 参照）。この新しい合成手法は、これまで行われてきたゾ



ルーゲル法と比較して 10 分の 1 程度の合成時間で済み、また厳密な pH 調整等も必要ないことから、極めて画期的な合成プロセスである。得られた前駆体を用いて、不融化处理（空气中）、高分子成分の炭化（窒素中）、更なる高温加熱処理（アルゴン中）(Carbothermal reduction)を行い目的物である SiC を得た。この $\text{SiC}(\text{Al})$ の焼結における Al の寄与については、 SiC 結晶粒界領域の STEM-EDS 分析により、Al の濃度変化について詳細な検討を行った。

3. 結果と考察

今回の新しい合成手法により得られた前駆体物質は、図 1 から判るように、ケイ素と酸素 (SiO₂ 成分の原料) および過剰量の炭素を含有している。したがって、高温加熱処理過程で進行する Carbothermal reduction により化学量論組成の SiC を得るには、 $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}(\text{g})$ の反応を当量的に進行させる必要が在り、前駆体物質ならびに熱処理材の厳密な組成調整が必要となる。本研究では、各段階の条件の最適化を図り、適正濃度のアルミニウムを含有する化学量論組成の SiC(Al)粉末 (粒径任意調整可能) の合成に成功した。得られた粉末の構造解析を行ったところ、図 2 に示すように、焼結助剤として添加したアルミニウムはケイ素に対して、偏在することなく均一分布していることが明らかとなった。また、最適条件にて合成した SiC(Al)粉末を仮成形したのち 1900°C 以上の高温熱処理

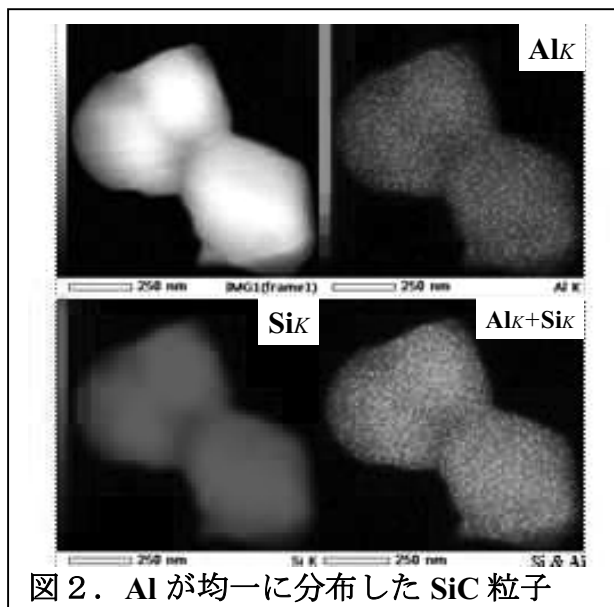


図 2. Al が均一に分布した SiC 粒子

した際に自己焼結現象が進行していることが確認できた。更に、焼結現象へのアルミニウムの寄与について調べた結果、SiC 粒子中に均一分散していたアルミニウムが、1700°C で SiC 結晶の粒界に凝集し、粒界エネルギー低減・焼結現象促進に寄与していることを明らかにし、さらに粒界に凝集した Al は更なる高温で消失していることも明らかにした。

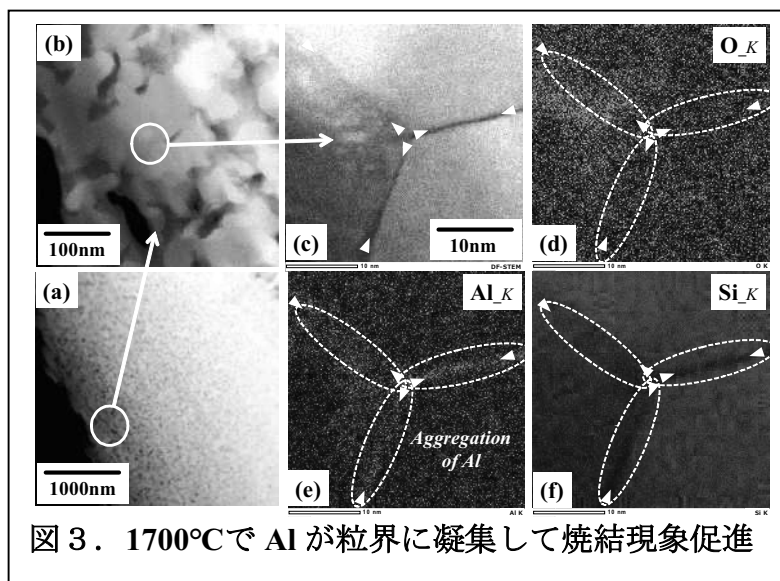


図 3. 1700°C で Al が粒界に凝集して焼結現象促進

4. 本研究に関連する発表論文ならびに学会発表

1. **T.Ishikawa**, R.Usukawa, “Development of precursor ceramics using organic silicon polymer”, International Journal of Applied Ceramic Technology, 17 (2020) 2062-2073.
2. R.Usukawa, **T.Ishikawa**, “Effect of Al contained in polymer-derived SiC crystals on creating stable crystal grain boundaries”, International Journal of Applied Ceramic Technology, 18 (2021) 6-11, DOI: 10.1111/ijac.13627.

(共同研究分野: スマートコーティングプロセス学分野)

Li イオン電池材料の基礎的研究

内田儀一郎（名城大学）、小澤隆弘、内藤牧男（大阪大学）

【研究背景】

3 V 以上の高い起電力を有するリチウムイオン電池は、モバイル機器への利用にとどまらず電気自動車への搭載が勢力的に展開されている。しかしながら現行の電気自動車の 2 倍以上の長距離走行を可能とするためには、電池の高容量化が必要不可欠である。このような研究背景のもと、本研究ではリチウムを大量に吸蔵できる新規負極材料を開発することにより、リチウムイオン電池の高容量化を実現することを目標とする。今回は、現在広くリチウムイオン電池に利用されているカーボン系材料（理論容量: 372 mAh/g）に比べ 10 倍以上の高い理論容量を有する Si 材料（理論容量: 4,200 mAh/g）に着目し、両者を混合したナノ複合膜の開発を行った。Si 材料は、高い電気容量が期待できる一方、Li 吸蔵時(充電時)の体積膨張率が 400%とカーボンに比べ極めて大きく、材料膨張時の亀裂など機械的劣化が指摘されている。今回はカーボン材料グラフェンに高容量 Si ナノ粒子を添加した複合膜を作製し、それを負極としたリチウムイオン電池を評価した。

【実験結果】

最初にカーボン材料グラフェンで負極を作製し、リチウムイオン電池の容量評価を行った。図 1 の SEM 像に示すように 1 辺が 4.2 μm 程度のグラフェン片であり、また、ラマン分光計測から 2,700 cm^{-1} 近辺に大きな 2D バンドのピークが観測され、数層のグラフェン層であることが確認された。図 2 にこのカーボン材料グラフェンを負極としたリチウムイオン電池の充放電サイクル特性を示す。カーボンの理論容量 372 mAh/g は下回るものの安定した充放電特性を示し、100 サイクル後 283 mAh/g となった。

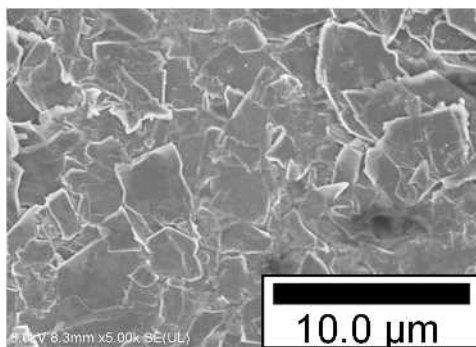


図 1： 使用したグラフェン SEM 像。

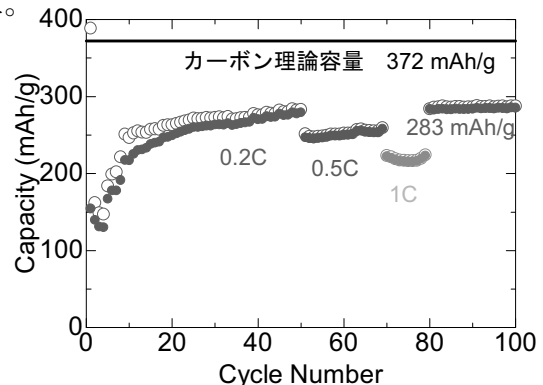


図 2： グラフェン負極材を用いた Li イオン電池容量の充放電サイクル特性。

次にグラフェンに粒径 90 nm の結晶 Si ナノ粒子をバインダーと共に混合してペースト化し、その後、塗布・焼成プロセスにより複合膜を作製した。図 3 にその複合膜の断面 SEM 像を示す。グラフェン片の周辺にナノ Si 材料が満遍なく担持されている様子が観測され、さらに空隙を多くもつポーラス構造となっている様子が観察できた。この空隙構造は Si の堆積膨張を吸収するバッファー空間としての機能が期待できる。今回、カーボン材料グラフェンが空隙構造形成に有効な材料であることが明らかになった。図 4 にグラフェン/ナノ Si 複合材料を負極としたリチウムイオン電池の充放電サイクル特性を示す。4 サイクル目で 1,000 mAh/g 以上の高い放電容量を達成した。その後、容量は緩やかに低下し、20 サイクル後で 892 mAh/g、70 サイクル後で 658 mAh/g となった。70 サイクル後の容量維持率は、最大容量の 64.8% であった。今回、高容量ナノ Si 材料を混合することにより、カーボン材料グラフェンのみの容量 283 mAh/g の 2.3 倍の高容量 688 mAh/g を達成した。今後は 90% 以上の容量維持率を目標に、Si ナノ粒子の粒径やカーボン/Si 混合比などを検討していく予定である。

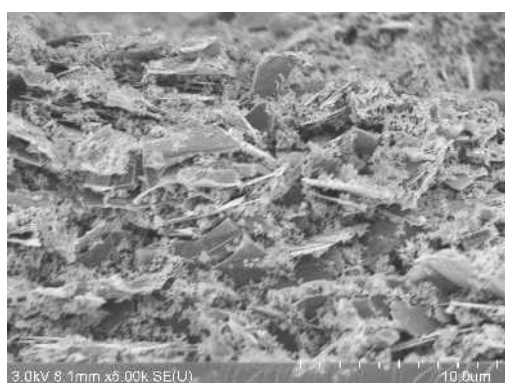


図 3 : グラフェン/Si ナノ複合膜の断面 SEM 像。

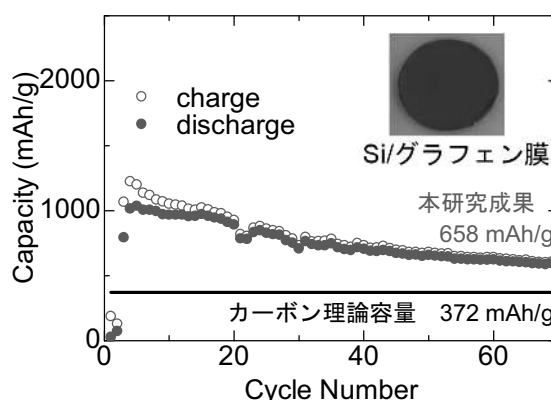


図 4: グラフェン/ナノ Si 複合材料を負極とした Li イオン電池容量の充放電サイクル特性。

(共同研究分野：スマートコーティングプロセス学分野)

超低熱伝導率材料の熱物性評価

一般財団法人 建材試験センター 中央試験所 環境グループ 田坂 太一
和歌山工業高等専門学校 知能機械工学科 大村 高弘

1. 緒言

近年、真空断熱材やナノ多孔質断熱材をはじめ、従来よりもけた違いに低い熱伝導率を有する新しい断熱材が開発され、実用化されるようになってきている。このうちナノ多孔質断熱材は、高い温度環境下での使用が期待されている材料である。既に筆者らは、耐熱性に優れるフュームドアルミナナノ粒子をベースとした断熱材が 1000 °C～1200 °C 程度の高温に晒されると、その熱物性が変化することを明らかにしている^[1]。断熱材はある程度の期間使用し続ける材料であり、その熱物性の時間的な変化を明らかにすることは重要である。そこで本研究では、最高 1200 °C での加熱時間と熱物性の関係性を評価するとともに、その結果を解析することにより、高温環境がナノ多孔質断熱材の熱物性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

(1) アルミナナノ粒子断熱材の製作

フュームドアルミナナノ粒子とセラミックス繊維を機械的に処理すると、セラミックス繊維の表面にフュームドアルミナナノ粒子が多孔質状に接合され、高い空げき率を有する複合繊維粒子を作製できる。今回は、既報^[1]と同様に、フュームドアルミナナノ粒子 (AEROXIDE Alu130, Nippon Aerosil) とセラミックス繊維 (B80, DENKA ALCEN, Al₂O₃: 80%, SiO₂: 20%) の複合繊維粒子集合体に、SiC 粉体 (GMF-6S, Pacific Rundum) を添加混合し、2 MPa で一軸加圧した成形体を試験体とした。ここで、セラミックス繊維は成形体を補強する役目を担い、SiC 粉体は高温下でのふく射伝熱を抑制する効果を持つ。成形体は約 100 mm×150 mm、厚さ 10 mm、密度は約 550 kg/m³ である。

(2) 熱物性評価

本研究では、周期加熱法^[2]により熱拡散率 a (m²/s) を測定し、これに別途測定した比熱 c [J/(g・K)] とかさ密度 ρ (kg/m³) を乗じて熱伝導率 λ [W/(m・K)] を求めた。測定温度範囲は 200 °C～1200 °C とし、低温側から順番に 100 °C 間隔 (1 回目の測定では、900 °C から 1200 °C の範囲のみ 50 °C 間隔) で測定し、その後常温に戻した。これを 1 回とし、同様の測定をさらに 3 回繰り返した。900 °C～1200 °C の範囲での熱拡散率の測定時間は 24 時間程度とし、本研究ではこの加熱が熱伝導率にどのような影響を及ぼすかを確認した。比熱は、既報^[1]で測定した値を用いた。

熱伝導率の測定結果を図 1 に示す。昇温過程の 200 °C～1000 °C までの熱伝導率は、0.040 W/(m・K)～0.065 W/(m・K) 程度の低い値を示した。一方、1000 °C を超えると熱伝導率が急激に増大し、その後も測定を繰り返す毎に徐々に変化し、4 回目の 1000 °C の熱伝導率は 1 回目のその約 1.7 倍の値となった。

3. 熱伝導率の解析

(1) 解析方法

ここでは、ナノ多孔質断熱材の熱伝導率を式(1)で示すように固体、気体及びふく射に寄与する熱伝導率の和で表せると仮定する^[3]。ここで、気体の熱伝導率 λ_g を無視できるような真空下での熱伝導率は、式(2)で表すことができる。したがって、同一試験体について、複数の温度 T [K] で大気圧下の熱伝導率 λ と真空下の熱伝導率 λ_v を測定すれば、式(1)と式(2)より、固体及びふく射のそれぞれに寄与する伝熱成分 A と B を知ることができ、どのような伝熱成分が変化したのかを推測できる。ただし、本試験体は、真空下の熱伝導率 λ_v を測定できていないため、式(2)に示すように、大気圧下での熱伝導率 λ から気体が寄与する熱伝導率 λ_g (静止空気の熱伝導率) を差し引くことで、見かけの真空下の熱伝導率 λ_v を求めることとした。なお、本研究に用いたナノ多孔質断熱材は、既報^[3]で作製したものと同類であることから、熱伝導率 λ_g として既報^[3]の解析結果から得られた 0.0142 W/(m・K) を用いた。

$$\lambda = A\rho + \frac{B}{\rho}T^3 + \lambda_g \quad (1)$$

$$\lambda_v = \lambda - \lambda_g = A\rho + \frac{B}{\rho}T^3 \quad (2)$$

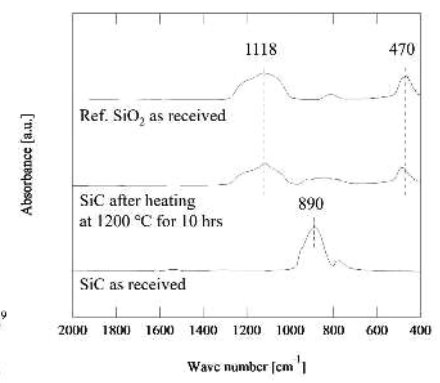
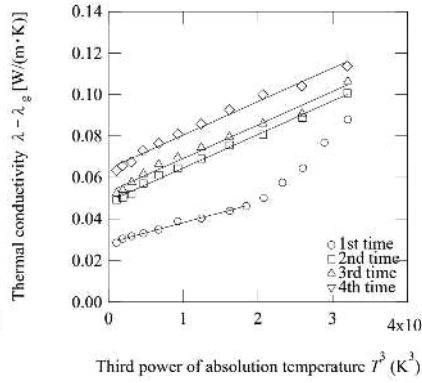
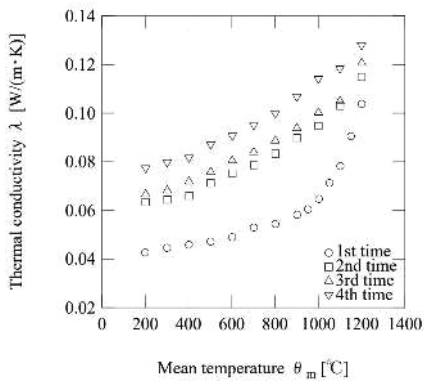


Fig.1 Thermal conductivity of nanoporous material. Fig.2 Relationship between third power of absolute temperature and thermal conductivity.

Fig. 3 FT-IR spectra of SiC as received, SiC after heating at 1200 °C, SiO₂ as received

Table 1 Calculation results of coefficients.

Coefficient	A [$W \cdot m^2 / (kg \cdot K)$]	B [$W \cdot kg / (m^4 \cdot K^4)$]
1st time	5.2×10^{-5}	5.4×10^{-9}
2nd time	7.8×10^{-5}	10.1×10^{-9}
3rd time	8.5×10^{-5}	10.1×10^{-9}
4th time	10.0×10^{-5}	10.0×10^{-9}

Table 2 Measurement results of BET specific surface area.

Item	Before heating	After heating at 1200 °C (after thermal diffusivity test)
BET specific surface area	97.4 m ² /g	54.6 m ² /g

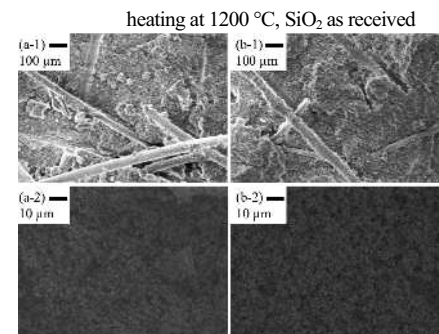


Fig.4 SEM image of (a-1), (a-2) before heating, (b-1), (b-2) after heating at 1200 °C (after thermal diffusivity test)

(2) 解析結果

熱伝導率 λ の測定結果から気体が寄与する熱伝導率 λ_g を差し引いて求めた λ_v と、絶対温度の3乗との関係を図2に示す。また、図2中に示す近似直線の傾き及び切片を使って求めた式(1)の係数 A と B を表1に示す。各回の係数を見ると、係数 A は2回目の測定では1回目の約1.5倍に増大し、その後も測定を繰り返す毎に徐々に増大していくのに対し、係数 B は2回目の測定で1回目の約1.9倍に増大するが、その後は顕著な変化はなくほぼ一定値で推移することがわかった。

この加熱による熱物性変化の要因を検討するため、加熱前後の粉体についてFT-IRによる吸光度測定を、成形体についてSEMによる形態観察とBET法による比表面積測定を行ったところ、加熱によりSiC粉体の表面に酸化被膜が形成されている(図3)こと、加熱による明確な形状は認められない(図4)が、比表面積が約44%減少している(表2)ことを確認した。以上より、加熱により緻密化し粒子同士のつながりが強固になることで固体伝熱が増大し、SiC粉体の酸化によりその放射率が変化しふく射の散乱効果に変化したことがわかった。

4. 結論

アルミナナノ粒子とセラミックス繊維を機械的手法により複合化した断熱材について、200°Cから1200°Cまでの熱伝導率を繰り返し測定し解析した結果、本断熱材は加熱時間に応じて熱伝導率が徐々に増大し、4回の測定で初期の約1.7倍まで増大することがわかった。また熱伝導率解析の結果、この変化は緻密化による固体伝熱の増加とSiC粉体の酸化によるふく射伝熱の増加によるものであり、固体伝熱に寄与する係数 A は測定を繰り返す毎に増大するが、ふく射伝熱に寄与する係数 B は一旦加熱すると大きく増加するがその後は変化しないことがわかった。

5. 参考文献

- [1] T. Tasaka, T. Ohmura, S. Hagihara, A. Kondo and M. Naito, Effect of temperature history on the thermal and mechanical properties of fibrous fumed alumina compacts, J. Soc. Powder Technol., Japan 57, 612-618 (2020)
- [2] T. Ohmura and T. Tomimura, "Study on Thermal Conductivity Measurement of Low Bulk Density Fibrous Insulation by Cyclic Heat Method", Engineering Sciences Reports, Kyushu University (KYUSYU DAIGAKU SOGORIKOGAKU HOKOKU) Vol.24, No.3, 313-317 (2002)
- [3] T. Ohmura, Y. Ito, I. Abe, H. Abe and M. Naito, "Fabrication and Evaluation of Thermal Insulation Materials by Using Nanoparticle / Fiber Composites for High Temperature", J. Soc. Powder Technol., Japan, 46, 806-812 (2009)

(共同研究分野：スマートコーティングプロセス学分野)

液相合成チタン酸リチウム系ナノ粒子の特性評価

東北大学 多元物質科学研究所 蟹江 澄志

大阪大学 接合科学研究所 小澤 隆弘, 内藤 牧男

1. 研究の目的

リチウムイオン電池は、作動電圧やエネルギー密度が高いことから、近年、小型電子機器だけでなく、電気自動車などの大型機器の動力源としても用いられている。そのため、長寿命及び高安全性を兼ね備えた電池がより一層求められている。Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) は、電極電位が高いことから、リチウム析出と電解質の還元分解の抑制が可能な負極材料として注目されている。LTO は現在、主に固相法により調製されており、比較的粗大な粒子として得られる。このため、Li⁺ イオンの固体内拡散距離が長くレート特性が悪いという問題点を有する。そこで本研究では、LTO の小粒径化及び高比表面積化を目的として、水熱合成により LTO 前駆体である薄片状 Li_{1.81}H_{0.19}Ti₂O₅·2H₂O ナノ粒子を調製し、次いで熱処理を行うことで薄片状 LTO ナノ粒子とし、その電池特性を評価した。さらに、LTO 調製時に、あらかじめ Li_{1.81}H_{0.19}Ti₂O₅·2H₂O ナノ粒子とグラフェンを混合することで緻密化し、電極特性を評価することを目的とした。

2. 実験

モル比 1:2 のチタンテトライソプロポキシド/トリエタノールアミン錯体水溶液に Ti:Li = 1:1 となるように水酸化リチウム水溶液を加え、250 °C で 3 時間水熱合成を行い、LTO 前駆体ナノ粒子を得た。次に、得られたナノ粒子を空气中、窒素下及び水素下において 400~500 °C で 3 時間焼成し、LTO ナノ粒子を得た。グラフェンとの複合粒子は、温度 200~600 °C で 3 時間、大気および水蒸気焼成処理した。得られた粒子は、XRD, TEM 観察, 及び窒素吸着によって評価した。また、得られた粒子をカーボンブラックおよびバインダーと混合して Cu に成膜することで LTO-Cu 電極を作製し、その電池性能を評価した。

3. 結果と考察

LTO 前駆体ナノ粒子の大気焼成および水蒸気焼成後に得られたサンプルの XRD 測定結果を Figure 1 に示す。焼成温度 250 °C 以上で LTO に対応する回折が観察され、水蒸気焼成では、大気焼成に比べ、LTO 生成を促進する効果が見られた。また、500 °C での焼成サンプルとの比較の結果、水蒸気焼成では、より粒子成長を促進する効果があることが明らかとなった。続いて、LTO とグラフェンとの複合粒子について、大気焼成および水蒸気焼成後に得られたサンプルの XRD 測定結果を Figure 2 に示す。水蒸気焼成においては、600 °C での焼成処理後もグラファイトに対応する回折が観察され、LTO/グラファイト複合体を調製する上で水蒸気焼成の優位性を見出すことができた。SEM 観察の結果からも、熱処理後にグラファイトが明確に観察された。

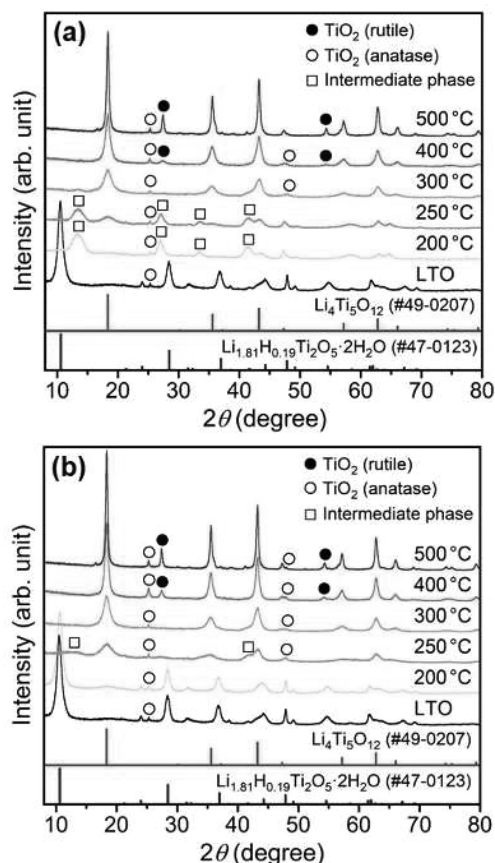


Figure 1. XRD profiles of the LTO prepared by (a) atmospheric and (b) steam heating.

続いて、得られた LTO/グラフェン複合体を負極とし、Li 金属を正極としたコインセルを作成し、その特性評価を行った。この際、負極の組成としては、重量比で LTO/グラフェン複合体 : カーボンブラック : ポリフッ化ビニリデン = 8 : 1 : 1 とした。Figure 3 に焼成温度 350 °C で 3 時間 (a) 大気焼成、(b) 水蒸気焼成することにより得られた LTO/グラフェン複合体の電池特性について、50 回後までの充放電特性測定を行った際のサイクル特性を示す。大気焼成により得られたサンプルは、急速に劣化することが見出された。一方、水蒸気焼成により得られたサンプルは、2 回目以降の充放電特性は安定しており、比容量 300 mAh/g と優れた特性を示すことが明らかとなった。すなわち、水蒸気加熱は、安定な充放電特性を示す LTO/グラフェン複合体を調製する手法として優れていることがわかった。

4. まとめ

本研究では、リチウムイオン電池の特性向上として、液相法により LTO 前駆体を調製し、LTO/グラフェン複合材料の小粒径化及び高比表面積化に着目した。まず、水熱合成により LTO 前駆体である薄片状 $\text{Li}_{1.81}\text{H}_{0.19}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ナノ粒子を調製し、次いで大気下および水蒸気焼成により熱処理を行うことで薄片状 LTO ナノ粒子が得られる条件探索を行った。さらに、得られた LTO の電極特性を評価したところ、初期容量は、LTO の理論容量である 175 mAh/g に近い値を示した。さらなる特性向上を目指し、焼結段階においてグラフェンと混合し、大気下および水蒸気加熱により LTO/グラフェン複合体を調製した。得られた複合体を負極としたコインセルを作成し、その電池特性を評価したところ、大気焼成したサンプルは急速に充放電特性が低下したのに対し、水蒸気焼成したサンプルは優れた耐久性を示すことが明らかとなり、その比容量は 300 mAh/g と優れた特性であることを見出すことができた。今後、その要因を精査することにより、水蒸気焼成法の優位性を顕彰すると共に、優れた電池特性を活かした材料の創製に繋げていく予定である。

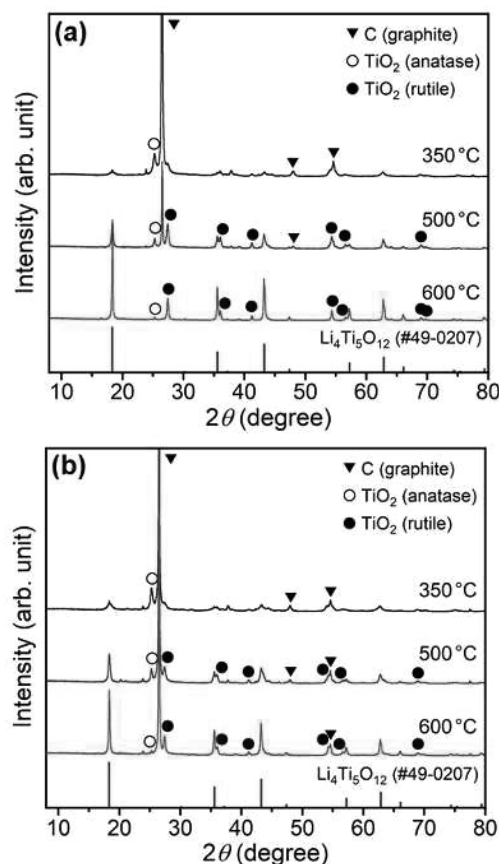


Figure 2. XRD profiles of the LTO/graphene composite prepared by (a) atmospheric and (b) steam heating.

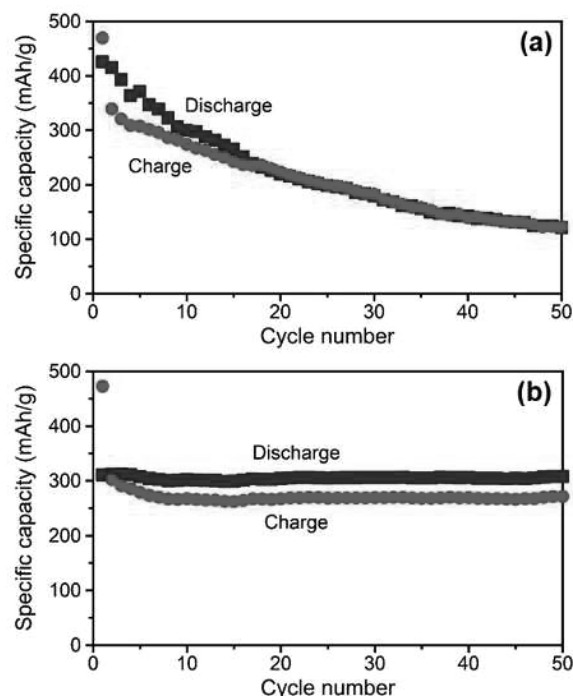


Figure 3. Cycle properties of the LTO/graphene composite prepared by (a) atmospheric and (b) steam heating at 350 °C.

(共同研究分野：一般公募研究課題「スマートコーティングプロセス学分野」)

液中粉砕挙動のシミュレーション

東北大学多元物質科学研究所
加納純也

1. 研究目的

セラミックス製造プロセスにおける粉砕工程は、その機能を左右する重要な操作である。また、近年では、製薬や化学工業等の様々な産業分野においてナノ粒子の需要が拡大し、微小粒子製造法としての高度な粉砕プロセス制御技術の確立が求められている。こうした現状に対し有効な粉砕方法として、湿式ボールミルが挙げられる。この粉砕方法は、粉砕性能が高く、構造がシンプルなため比較的大型化が容易といった特徴があるものの、その装置の設計は、実験により試行錯誤的に行われているのが現状である。この原因として、装置内部の碎料粒子の分散・凝集挙動および媒体ボール挙動を実験により観察・解析することが困難であることが挙げられる。そこで本研究では、湿式ボールミル中の媒体ボール挙動を数値シミュレーションにより解析^{1,2)}するとともに、碎料粒子の分散・凝集挙動を観察・解析可能とするモデルを新規に開発し、実験によりその妥当性を確認した。ここでは特に、湿式ボールミル内で見られる流れの中でも碎料粒子の分散・凝集に寄与すると考えられるせん断流れについて着目し、単純せん断場中で碎料粒子が形成する凝集粒子の粒子径分布について実験と比較した結果について報告する。

2. シミュレーション方法

湿式ボールミルで用いられるスラリー中での碎料粒子分散・凝集挙動を表現するためには、碎料粒子および流体の運動、碎料粒子一流体間相互作用力、碎料粒子間相互作用力を考慮する必要がある。以下の式は、これら相互作用力等を考慮した運動方程式であり、碎料粒子の運動はこの運動方程式を離散要素法(DEM)³⁾に基づき差分近似することで追跡した。

$$m_p \frac{d\mathbf{u}_{p,i}}{dt} = \sum_j \mathbf{F}_{pi-pj} + \mathbf{F}_{wall} + \mathbf{F}_f + \mathbf{F}_v + \mathbf{F}_e + \mathbf{F}_l \quad (1)$$

$$I_p \frac{d\boldsymbol{\omega}_{p,i}}{dt} = \sum_j \mathbf{M}_{pi-pj} + \mathbf{M}_{wall} \quad (2)$$

ここで、 t は時間、 m_p と I_p はそれぞれ粒子の質量と慣性モーメントであり、 $\mathbf{u}_{p,i}$ と $\boldsymbol{\omega}_{p,i}$ はそれぞれ粒子の並進速度と回転速度を表す。 \mathbf{F}_{pi-pj} 、 \mathbf{M}_{pi-pj} はそれぞれ衝突力と衝突力に起因するトルクである。 \mathbf{F}_f は流体抗力でありDEM-CFD カップリングモデル⁴⁾により推算し、 \mathbf{F}_l は潤滑力である。また、粒子の分散・凝集挙動を表現するために、DLVO 理論に基づく分散・凝集力として van der Waals 力 \mathbf{F}_v と静電気力 \mathbf{F}_e をそれぞれ考慮している。一方で、流体の運動については、粒子流体間相互作用力を考慮した以下の支配方程式を数値流体力学(CFD)に基づき近似解を求めることで表現した。

$$\frac{\partial \varepsilon_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_f \mathbf{u}_f) = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_f \mathbf{u}_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_f \mathbf{u}_f \mathbf{u}_f) = \varepsilon_f \left(-\frac{1}{\rho_f} \nabla P + \frac{\mu_f}{\rho_f} \nabla^2 \mathbf{u}_f + \mathbf{f}_{f-p} \right) \quad (4)$$

ここで、 \mathbf{u}_f は流体の速度、 ρ_f と μ_f はそれぞれ流体の密度と粘度、 ε_f は空隙率、 \mathbf{f}_{f-p} は粒子流体間相互作用力を表す。

3. シミュレーションによる砕料粒子分散・凝集挙動の観察

Fig. 1 に単純せん断場中における砕料粒子の分散・凝集挙動をシミュレーションに表現した結果を示す。0.00 secにおいて完全に分散した状態で配置された砕料粒子が、van der Waals力により結合し粗大な凝集粒子へと成長するものの、0.15 sec以降ではその凝集粒子の大きさがほとんど変化しなくなっていることがわかる。これは凝集粒子がさらに凝集する速度と、破壊され分散する速度がつりあい動的な平衡状態に達したためと考えられた。

4. 平衡状態での凝集粒子径分布の比較

この動的平衡状態における凝集粒子径分布をシミュレーションから求め実験と比較する。Fig. 2 に実験とシミュレーションから得られた凝集粒子径分布の比較を示す。凝集粒子径分布が実験とシミュレーションで良好に一致していることがわかる。したがって、開発したシミュレーションモデルを用いることで、湿式ボールミルで用いられるスラリー中の砕料粒子の分散・凝集挙動を観察および解析できることが確認できた。

5. 結言

湿式ボールミルにおける粉砕を制御する上で重要な砕料粒子の分散・凝集挙動を表現可能なモデルを新規に開発した。開発したモデルを用いて、砕料粒子が分散・凝集する挙動を表現し観察したところ、砕料粒子同士が結合し凝集体を形成する速度と凝集体が破壊され分散される速度が釣り合うところで、砕料粒子の分散・凝集が動的な平衡状態に達することがわかった。また、この動的平衡状態における凝集粒子の粒子径分布を実験と比較したところ良好に一致しており、本モデルの妥当性が示された。以上より、湿式ボールミル中の砕料粒子の分散・凝集挙動を観察および解析可能とした。

参考文献

- 1) Takahiro Kozawa, Kayo Fukuyama, Kizuku Kushimoto, Shingo Ishihara, Junya Kano, Akira Kondo, Makio Naito, *Scientific Reports*, **11**, 80342-w (2021)
- 2) 近藤光, 石原真吾, 久志本築, 小澤隆弘, 加納純也, 内藤牧男, *粉体工学会誌*, **57**, 176-183(2020).
- 3) P. A. Cundall, O. D. L. Strack, *Geotechnique*, **29**, 47-65 (1979)
- 4) Y. Tsuji, T. Kawaguchi, T. Tanaka, *Powder Technology*, **77**, 79-87 (1993)
- 5) 久志本築, 加納純也, *セラミックス*, **55**, 668-671 (2020).
- 6) K. Kushimoto, S. Ishihara, S. Pinches, M. L. Sesso, S. P. Usher, G. V. Franks, J. Kano, *Adv Powder Technol*, **31**, 2267-2275 (2020).

(共同研究分野：スマートコーティングプロセス学分野)

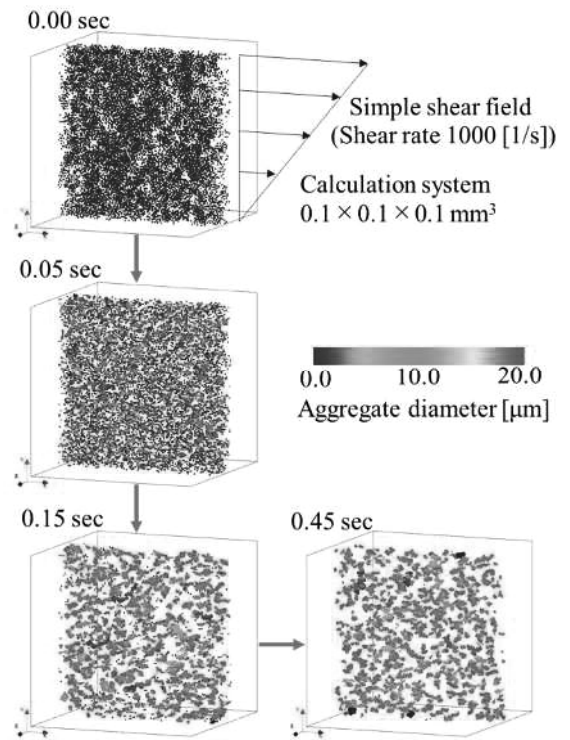


Fig. 1 Simulated particle behavior under simple shear field^{5,6)}.

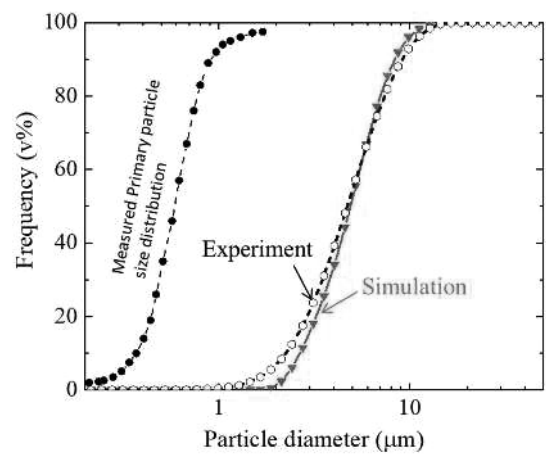


Fig. 2 Comparison of simulated aggregated particle diameter distribution with experimental that at dynamic equivalent state^{5,6)}.

粉碎操作によるポリマー処理粒子の構造制御に関する研究

山形大学 学術研究院 システム創成工学分野

木俣 光正

1. 緒言

粉碎は固体粒子を細分化、微細化させる単位操作であり、原料の粒子径に応じて様々な粉碎装置が存在している。また、粉碎という機械的エネルギーが加えられると、固体表面から低エネルギーの電子放射（エキソエレクトロン放射）、ラジカル（メカノラジカル）やイオンが生成する。これをメカノケミカル現象と呼び、当研究室では、メカノケミカル現象で生成するラジカルやイオンを利用したポリマーの重合反応に関する研究を行っており、粉碎操作のみで無機粉体の表面にポリマーを被覆させる複合粒子の調製に成功している。

メカノケミカル重合反応は、切断面に生成するメカノラジカルやイオンを重合開始点とするため、新たな切断面が生成しない系では、本法を適用することができなかった。しかし、粉碎装置の中には表面処理を目的とした装置も開発されており、強い剪断を加えられるが粉碎はほとんど進まない特殊な装置が存在している。このような強い剪断力で固体粒子表面に活性を与えることができれば、粉碎を伴わなくても固体粒子表面にポリマーを被覆させ得る可能性がある。そこで2017年度から、このような特殊な装置を有する大阪大学接合科学研究所の内藤牧男教授の研究室で共同研究を行っている。本研究は原理検証のため、比較的大きな粒子径約 $50\mu\text{m}$ の石英粒子を用いて実験を行い、昨年度、メカノケミカル重合反応の進行を確認するに至った。この結果により、剪断力による発生する摩砕によって固体粒子表面が活性化されることで、モノマーの重合反応が進行することを明らかにした。

そこで今年度は、この原理を実際のシリカフィラーへ応用するため、実際にフィラーとして使用されている粒子径約 $1\mu\text{m}$ のシリカフィラーを用い、同様の実験を行うことにした。粒子径が大きく異なるため、昨年度までの実験における体積を基準に条件を決定した。また、重合モノマーはこれまでと同様にメタクリル酸メチル（MMA）である。摩砕ミルによる実験後は、重合反応の進行についてTG-DTAでポリメタクリル酸メチル（PMMA）の生成を確認した。なお、SEMおよびTEM観察による粒子表面観察はまだ行っていない。

2. 実験

実験装置はホソカワミクロン製の水冷ジャケット付きの摩砕ミル（容器内径 130mm 、粉接部材質SUS304）を用いた。これは、粉碎媒体を用いず装置内部のローターが回転する構造となっており、粒子に強い剪断力を与えられる装置である。粉碎試料は企業から提供して頂いたメデアン径 $0.83\mu\text{m}$ のシリカフィラーを用いた。Fig.1に粒子径分布を、Fig.2にSEM画像をそれぞれ示した。モノマーは市販のMMAを窒素雰囲気下で減圧蒸留して重合禁止剤を除去したものを使用した。

実験はシリカフィラーにMMAをそれぞれ所定量添加し粉砕機に投入して $30\sim 180\text{min}$ 摩砕ミルによる処理を行った。なお、処理回転数は $2000\sim 3000\text{rpm}$ （動力 $0.15\sim 0.6\text{kW}$ ）、容器温度は一部を除き 16°C 以下に保ちながら処理を行った。処理後に得られた粒子は、TG-DTA測定により 600°C まで昇温させポリマーの生成について評価した。

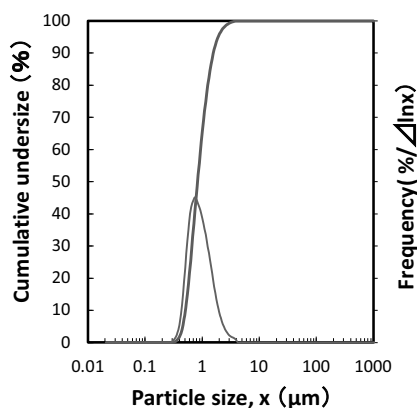


Fig.1 Particle size distribution of silica filler

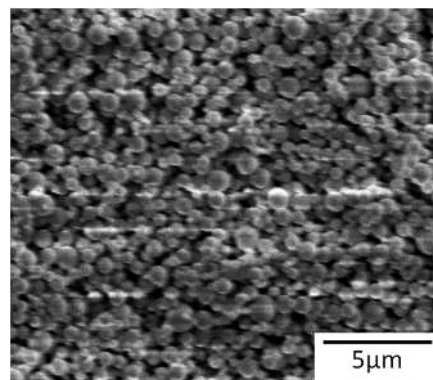


Fig.2 SEM image of silica filler

3. 結果および考察

まず、原料の比表面積の調査を行った。シリカフィラーの BET 法による比表面積は $4.15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET 径は $0.54 \mu\text{m}$ であり、Fig.1 に示した粒子径分布から算出されたメディアン径に比べて粒子径が小さい値となった。これは、Fig.2 の SEM 画像を見ると、大きな粒子の間に $0.1\sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度の微小粒子が存在しており、BET 法ではこの微細粒子が含まれたものと思われる。一方で、Fig.1 の粒子径分布からはそのような粒子が見られないことから、この微細粒子は大きな粒子に強く凝集して付着しているものと思われる。Fig.3 にシリカフィラー30 g に対し、5 mass% の MMA を 30 分毎に 4 回添加して得られた粒子の TG-DTA 曲線を示した。図より、緑色の TG は、昇温させてもほとんど変化せず、ポリマーは生成していないことがわかった。これは、シリカフィラーの粒子径が小さいため、粒子が摩砕ミル壁面に付着してしまい、思ったような剪断力を加えることができなかつたことが原因と考えられる。そこで、Fig.4 に $100 \mu\text{m}$ のアルミナビーズを加えて実験を行った粒子の TG-DTA 曲線を示した。図より、TG は昇温と共に $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近まで減少しており、ポリマーの生成が確認された。Fig.5 にアルミナビーズの添加量を 1/2 にして行った TG-DTA 曲線を示した。処理時間は異なるが、アルミナビーズの減少により、ポリマー生成量は大きく減少することがわかった。したがって、アルミナビーズは重合反応に大きく寄与していると思われる。しかし、アルミナビーズを添加して摩砕処理を行うと、白色のシリカフィラーが一部黒色に変化してしまうことが観察された。実験後の試料の画像を Fig.6 に示した。図より、サンプルは凝集した塊となっており、ムラがあることがわかる。おそらく、ビーズと摩砕機のローターで剪断力が加えられた箇所が黒色化していると思われるが、黒色化の原因については不明である。ローターからのステンレスコンタミが考えられるが、それだけではなく、ポリマーのカーボン化も生じている可能性がある。今後、黒色化せずポリマー生成する実験について検討する必要があると思われる。

(共同研究分野：スマートコーティングプロセス学分野)

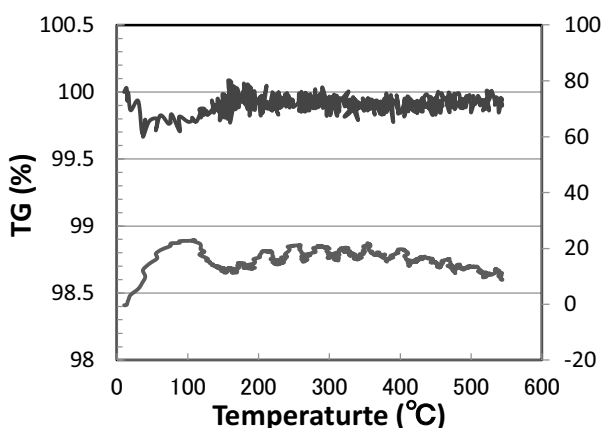


Fig.3 TG-DTA curve

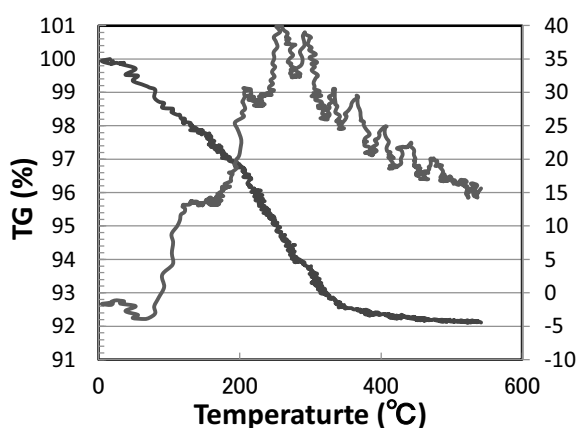


Fig.4 TG-DTA curve

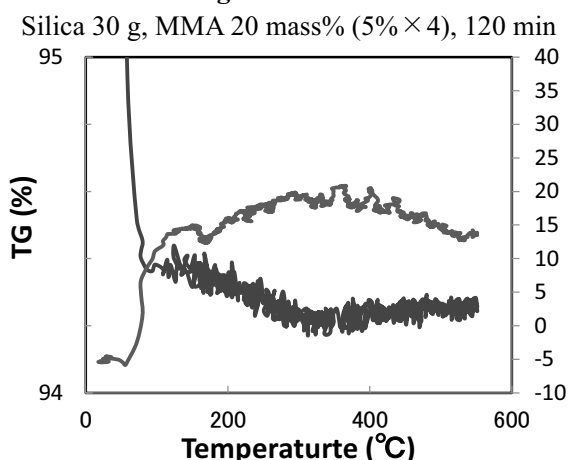


Fig.5 TG-DTA curve

Silica 30 g, MMA 20 mass%, Beads 20 g, 30 min

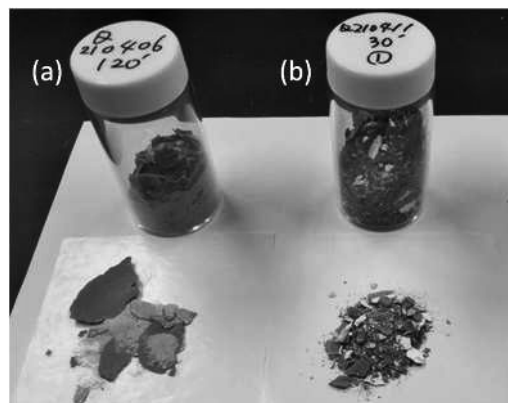


Fig.6 Photo of the ground products

(a) Sample of Fig.4, (b) Sample of Fig.5

1. 緒言

リチウムイオン全固体二次電池の研究開発において、量産性の観点から、一般的なセラミックス粉体プロセスによる緻密で微構造が制御された電解質の作製が期待されている。電解質の代表的な候補材料としては $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (以下, LLZO)が挙げられるが、通電パルス焼結等の高压焼結で作製されることが多い。電池として機能させるには十分に緻密化された固体電解質を調製する必要があるが、粉体特性、成形、及び焼結に関する製造プロセスにおける基礎的な報告例は少ない。本研究では、固体電解質の LLZO を常圧焼結で緻密化させるための基礎的知見を得ることを目的とした。 Li^+ の一部を Al^{3+} に置換した $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の組成で x が0.25のとき立方晶相が安定化することが報告されている。そこで $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (以下 Al-LLZO)粉を合成した。これにより Al 置換による Al-LLZO の焼結性への影響、及び、Al-LLZO の微構造と電気特性との関係についても検討した。

2. 実験方法

原料に高純度の Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 を原料に用いた。高温処理中での Li 損失を考慮して、所定量に対して10wt%過剰の Li_2CO_3 を加えた。さらに Li^+ の一部を Al^{3+} に置換するため原料に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加した。原料粉を2-プロパノール溶媒中でボールミル混合し、乾燥させ、大気雰囲気中で反応温度 900°C で保持時間5時間の条件で固相反応させた。合成粉の粒子径の調整を2-プロパノールを用いたボールミル解砕により行った。目開き $106\ \mu\text{m}$ メッシュで造粒した後、一軸加圧 40MPa 、冷間等方圧加圧 200MPa の条件で成形体を作製した。成形体を Al-LLZO 母粉に包埋した条件で設置して、焼結温度 $1050\text{--}1150^\circ\text{C}$ 、保持時間1時間の条件で大気中で常圧焼結を行った。また焼結性について熱機械分析装置を用いて収縮曲線を測定した。得られた焼結体のイオン伝導度は交流インピーダンス法を用いて測定した。

3. 実験結果

Fig.1 に合成と解砕により調製した粉体の粉末 X 線回折パターンを示す。合成後は主として立方晶 Al-LLZO であるが LaAlO_3 のピークも見られた。結晶相は立方晶であるが正方晶 LLZO のピークも一部観察された。これらは粉砕による粒度調整後に立方晶相となった。Fig. 2 に粉砕後の粉体の概観を示す。合成後の粉体は一次粒子径が $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ の粉体が凝集した様子が見られたが、解砕により $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子となり粒度分布では50%粒径が $0.6\ \mu\text{m}$ となった。この粉体を使用した成形体の相対密度は平均55.6%となった。

Fig.3 に Al-LLZO と LLZO の成形体の焼結時の線収縮曲線を示す。約 900°C から収縮が開始し、約20%の線収縮を示した。同程度の粒度を持つ LLZO と比較すると線収縮率がわずかに小さくなった。焼結温度 1050°C および 1100°C で保持時間が1時間で焼結しても相対密度は上がらず88%以下となる。粒成長はあまり見られない。これを焼結温度 1150°C とすると粒成長も見られた。Fig.4 に保持時間4時間の微構造を示す。相対密度は約92%で粒子径が $200\ \mu\text{m}$ まで粒成長することがわかった。Fig. 5 に各焼結温度で焼結した Al-LLZO 焼結体のナイキストプロットを示す。これより求められた全抵抗から各焼結体の全イオン伝導率を算出した。焼結温度が上がるにつれてイオン伝導率は向上し、焼結温度 1150°C で4時間保持で焼結した試料のイオン伝導率は $2.2 \times 10^{-4}\ \text{S/cm}$ となった。焼結温度 1050°C 及び 1100°C で作製した焼結体では、扁平な形状の円弧が見られた。粒界抵抗が高くなることわかった。

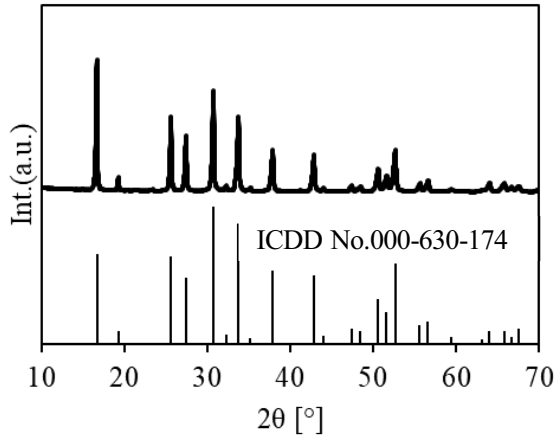


Fig. 1 Al-LLZO の XRD 回折図形

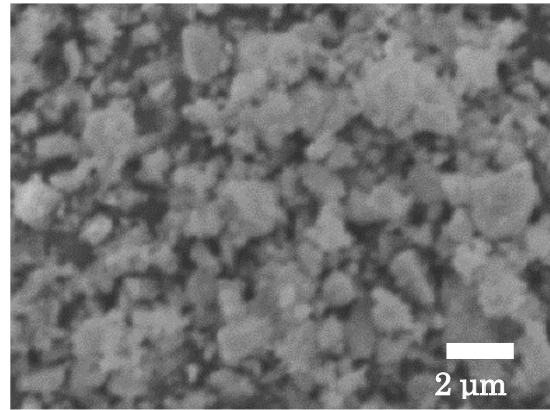


Fig. 2 粉碎後の Al-LLZO 粒子の形態

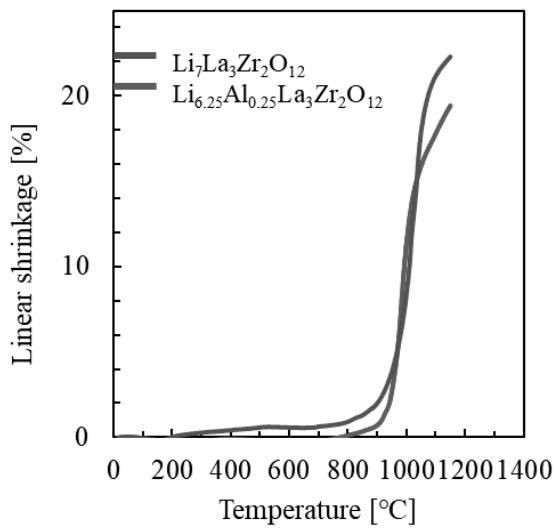


Fig. 3 Al-LLZO の焼結時の線収縮挙動

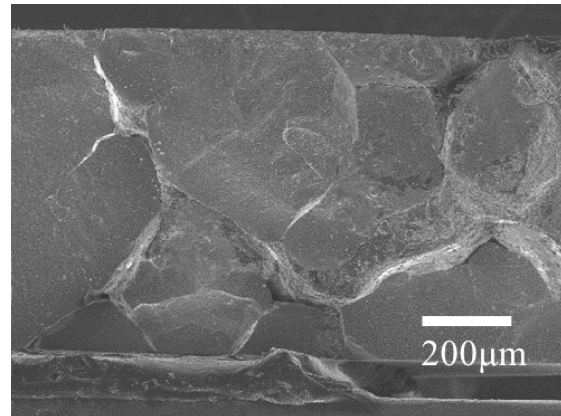


Fig. 4 Al-LLZO の焼結体の微構造

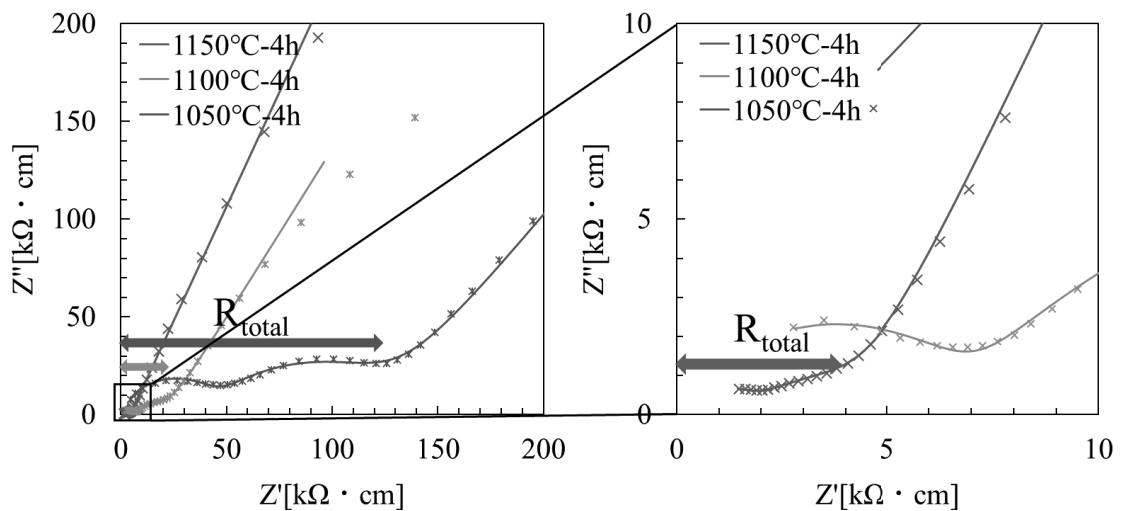


Fig. 5 Al-LLZO のナイキストプロット

(共同研究分野：スマートコーティングプロセス学分野)

1. 目的

臭素系難燃剤含有プラスチックは、テレビやパソコンなどのプリント基板に使用されている。これらの電子機器に使用されている臭素系難燃剤含有プラスチックは、家電リサイクル法に従いリサイクルされるが、現状ではマテリアルリサイクルのみに留まり、ケミカルリサイクルについては検討されていない。家電リサイクル法によりリサイクルを検討しなければならないプラスチックの量は約 24 万トンと多量であるため、ケミカルリサイクルのための脱臭素処理技術の開発が求められている。本研究では、臭素系難燃剤含有プラスチックに主に含有されている DecaBDE($C_{12}Br_{10}O$)と、TBBPA($C_{15}H_{12}Br_4O_2$)の 2 種類を対象に粉碎に伴うメカノケミカル反応を利用した脱臭素処理技術を検討した。

2. 実験方法

本研究は、粉碎機として遊星ボールミル(KURIMOTO, Ltd., BX254E)を用いた。粉碎条件は、DecaBDE に対しては、試料容器 57 mdm^3 に対して、装置推奨値となるように試料を 0.5 g、粉碎助剤として SiO_2 を 0.5 g、反応助剤として鉄粉を 1.5 g 投入した。粉碎媒体は直径 1 mm のジルコニアボールを用いて、重量 185 g となるよう個数を投入した。TBBPA に対しては、試料 0.5 g に対して、 SiO_2 を 0.5 g、鉄粉を 5.5 g とした。粉碎時間は最大 4 時間とし、回転数は 609 rpm とした。粉碎後、粉碎産物中の DecaDBE と TBBPA の濃度はガスクロマトグラフ(GC-MS; Gas Chromatography, Agilent Technologies, 7890B)を用いて測定した。

3. 実験結果

3.1. メカノケミカル反応を利用した鉄粉による DecaBDE の分解

Fig. 1(a)に示す粉碎時間に対する粉碎産物中の DecaBDE 量の関係から、粉碎時間が長くするにつれて、DecaBDE 量は減少し、2 時間程度で DecaBDE 量が定量限界値を下回った。さらに、FT-IR 分析(Fig. 2)から、DecaBDE に特徴的に見られる C-Br 伸縮振動($500-700\text{ cm}^{-1}$)のピーク強度が、粉碎時間を長くするにつれて小さくなり、2 時間後にはほぼ消失した。そのため、遊星ボールミル粉碎中に DecaBDE を分解するメカノケミカル反応が生じたことが確認された。

Cagnetta ら¹⁾⁻²⁾は、DecaBDE を鉄粉と SiO_2 と混合させ遊星ボールミル粉碎を行うことにより、DecaBDE($C_{12}Br_{10}O$)が Graphite carbon, amorphous carbon, Br に分解されることを報告している。これは DecaBDE から鉄粉への電子移動による分解反応であり、このようなラジカル-アニオン対の形成は有機物のメカノケミカル反応の典型的な例であることが知られており³⁾、本研究においても同様の反応が生じたことにより DecaBDE が分解したと考えられる。

3.2. メカノケミカル反応を利用した鉄粉による TBBPA の分解

Fig. 1(b)に示す粉碎時間に対する粉碎産物中の TBBPA 量の関係から、DecaBDE と同様に粉碎時間を長くするにつれて TBBPA 量が減少したが、4 時間程度で定量限界値を下回り、DecaBDE と比べ処理速度が遅いことが確認された。そのため、DecaBDE と同様に、メカノケミカル反応によって TBBPA は分解されたが、DecaBDE よりは分解しに

くい物質であることが確認された。

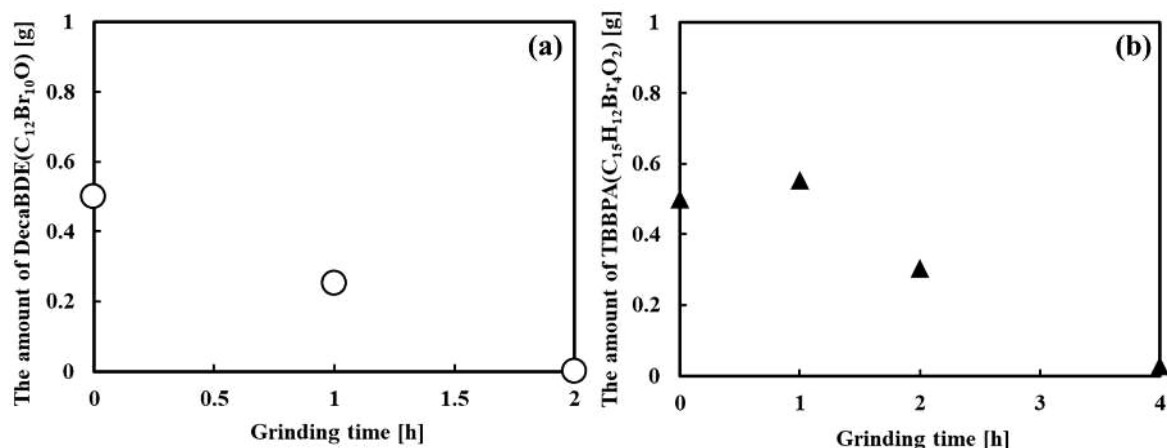


Fig. 1 Relationship grinding time and amount of (a) DecaBDE or (b) TBBPA.

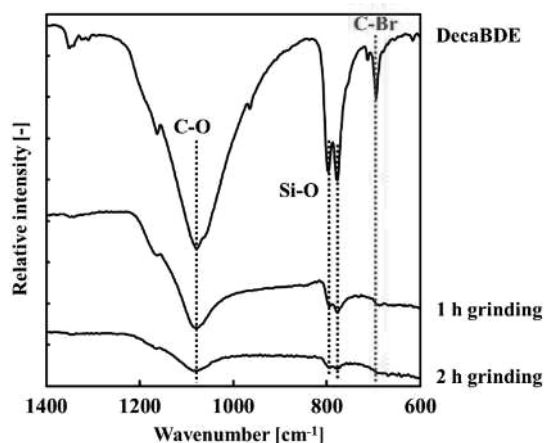


Fig. 2 FT-IR analysis results for grinding sample and DecaBDE as reference.

4. 結論

本研究は、臭素系難燃剤である DecaBDE と TBBPA を対象に、遊星ボールミル粉碎に伴うメカノケミカル反応を利用した分解を検討した。DecaBDE・TBBPA とともにメカノケミカル反応によって分解することが可能であることを確認したが、それぞれの処理速度が異なることを明らかにした。

参考文献

- 1) G. Cagnetta, K. Zhang, Q. Zhang, J. Huang, G. Yu. Mechanochemical pre-treatment for viable recycling of plastic waste containing haloorganics. *Waste Management*. 75, 181-186, 2018.
- 2) K. Zhang, J. Huang, W. Zhang, Y. Yu, S. Deng, G. Yu. Mechanochemical degradation of tetrabromobisphenol A: performance, products and pathway. *Journal of Hazardous Materials*. 243, 278-285, 2012.
- 3) Z. V. Todres. *Organic mechanochemistry and its practical applications*. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

(共同研究分野：スマートコーディングプロセス学分野)

1. 目的

バイオフィームは、食品・医療器具汚染、金属腐食、虫歯など、トラブルの原因となる場合も多い。しかし、バイオフィームは機能的・構造的に非常に複雑であるため、それらの問題に適切に対応できる技術は皆無である。バイオフィームが関係するトラブルには重大なものが多い。例えば、一見、関連性がないような金属配管の腐食でさえも微生物が関わっており、1年間で30~50億ドルの被害が出ていると言われている（微生物劣化）。また、微生物の混入に細心の注意を払う食品分野でも、バイオフィーム除去のために生産ラインを止めることは避けられない（微生物汚染）。さらに、厄介なのは、微生物がバイオフィームを形成すると、様々な耐性を発現するため、大量の薬剤添加をもってしても、バイオフィームの除去が困難になることである。したがって、バイオフィーム形成の抑制技術が確立できれば、その経済的な効果は計り知れない。

2016年度までの共同研究では、ガラス基板表面を親水性シリカ粒子で表面加工すると、界面への付着性が高いカビ胞子を水洗いにより容易に脱離できることを明らかにした[1]。2017-2018年度では、プラントの配管等で広く用いられているステンレス表面を親水性チタニア粒子で表面加工した基板を作製し、生きた微生物細胞と基板間に働く付着力の測定技術を構築した。2019年度は、上記の基板を用いて、乳酸菌をモデル微生物としてバイオフィーム形成の初期段階である微生物の付着抑制効果について検討を行い、SUS基板表面には微生物が付着し易いが、その表面を親水性ナノ粒子で処理すると、微生物の付着が抑制できることを明らかにした[2]。しかし、微生物の付着を完全に抑制することは困難であるため、外力による除去や薬剤による殺菌などの操作も併用することが必要であることが示唆された。そこで2020年度は、大腸菌をモデル微生物として基板に付着した微生物のマイクロバブル(MB)を用いた除去(洗浄)を試みた。

2. 実験方法

モデル微生物として、グラム陰性細菌の大腸菌 *Escherichia coli* JD23004 株(鞭毛欠損株)を使用した。固体基板には、カバーガラス、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ステンレス(SUS304)の3種類を用いた。SUS304は、そのままのSUS基板、摩砕ミル式成膜装置[3]を用いて基板表面に親水性チタニアナノ粒子(公称径7nm)をコーティングした基板(TiO₂/SUS)の2種類を準備した。マイクロバブルは、加圧発泡法により発生させた(MB径:10~100μm)。30°Cで振とう培養した大腸菌を回収し、まず遠心分離により培地成分を除去した。次に、生理食塩水で3回洗浄することでできるだけ細胞外ポリマーを除去した。さらに、洗浄した大腸菌をSYTO 9とPIで生死染色した後、菌体懸濁液0.1 mLを基板上に滴下した。暗所にて所定の時間静置後、MB分散液中で洗浄し、共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)で観察した。基板上に残存した菌体数は、画像処理ソフトImage Jにより計数した。

3. 実験結果および考察

まず、ガラス基板に付着させた大腸菌を、MBを分散した水中とMBを分散していない水中で振とう洗浄を行った(Fig. 1)。その結果、興味深いことに、MBを分散した水中で洗浄した方が、MBを分散していない水中で洗浄したときよりも基板上に残存していた菌体数は多く、MBによる洗浄効果が低いことが分かった。バブルが固体表面に衝突する際、表面間に形成される液膜が排除され、気体-液体-固体の三相線が形成されると付着微生物が除去されやすいことが報告されている。これより、MB分散液に微生物が付着した基板を入れて振とう洗浄する方法では、MBと微生物の接触時間が短く、三相線が形成されなかったことが、洗浄効果が得られなかった主たる要因として考えられる。加えて、水中にMBが分散していると、密度が低下して流体の運動エネルギーが低下したことも要因として考えられる。

上記の問題を解決するために、カバーガラスを微生物が付着した面を下にして所定の時間静止させてMBを付

着させてから振とう洗浄する方法について検討を行った (Fig. 2)。その結果、MB と微生物の接触時間が 10 s 以上になると、付着微生物の除去効率が劇的に向上することが明らかとなった。これより、細胞に MB を 10 s 以上接触させると、気液固の三相線が形成されたと推察される。よって、以下の実験では、MB を細胞に 30 s 静止させてから振とう洗浄を行った。

基板の種類を変えて大腸菌を 24 時間静置して付着させてから洗浄を行った後の付着菌体数を Fig. 3 に示す。また、大腸菌が各種基板に付着した時の表面自由エネルギー変化 ΔG を Table 1 に示す。 ΔG が負となる SUS304 は、 ΔG が正となるガラス、PMMA、TiO₂/SUS304 と比べて、付着菌体数が約 2 倍多いことが分かった。これらの付着菌体を MB 洗浄した結果、いずれの基板においても 90% 以上の付着菌体を除去することに成功したが、基板の種類による有意差は見られなかった。これは、基板と大腸菌の付着力よりも、MB と大腸菌の付着力が大きいためと推察される。一方で、マイクロバブルを用いた場合でも、微生物の付着を完全に抑制することは困難であった。この要因の一つとして、MB と大腸菌の接触確率が考えられることから、MB 洗浄時間の影響について検討するとともに、薬剤による殺菌などについても検討する必要があることが示唆された。

References

1. T. Nomura, M. Minamiura, K. Fukamachi, S. Yumiyama, A. Kondo, M. Naito, Adv. Power Technol. 29 (2018) 909.
2. T. Tanaka, E. Fujisawa, A. Yoshihara, Y. Konishi, T. Nomura, A. Kondo, M. Naito, J. Soc. Powder Technol., Japan 57 (2020) 588.
3. H. Abe et al., Int. J. Appl. Ceram. Technol. 9 (2012) 928.
(共同研究分野：スマートコーティングプロセス学分野)

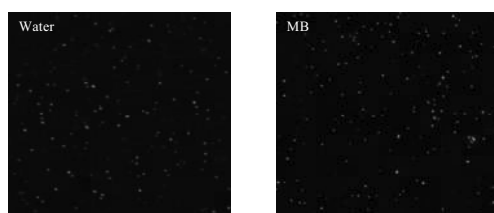


Fig. 1 CLSM images of attached cells on glass substrate after MB washing.

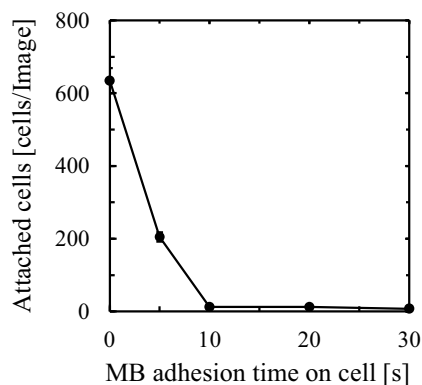


Fig. 2 Attached cells on glass substrate with MB adhesion time after MB washing.

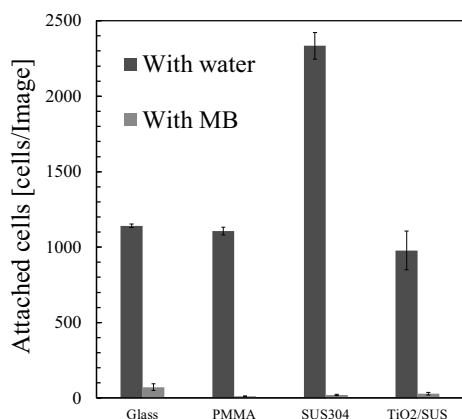


Fig. 3 Attached cells on different substrates after MB washing.

Table 1 Interfacial free energies when bacterial cells adhered to the substrate [mJ/m²]

Substrate	ΔG^{LW}	ΔG^{AB}	ΔG^{Total}
Glass	-4.8	55.2	50.4
PMMA	-4.4	19.8	15.4
SUS304	-3.5	-3.1	-6.7
TiO ₂ /SUS304	-5.1	28.1	23.1

サーモクロミック特性を有する中空ナノ粒子の設計

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

藤 正督

岐阜大学 工学部

高井千加

1. 諸言

ナノサイズのシリカ中空粒子は、微構造を制御することで高い断熱性、低誘電率性、異常光学散乱性を発現する。これらの機能は内部空間の径が小さくなるほど、特に、空気の平均自由行程の二倍以下になるとより顕著になる。これは、内部空間の径が小さくなるほど内部に存在できる空気の分子数が減少するとともに、シェル内壁表面エネルギーの増大に伴い空気分子が捕捉されることに起因する。既報において、中空シリカナノ粒子をポリウレタンに練り込んだ複合フィルムが 0.026 W/mK という低熱伝導率を示したことを報告した[1]。この値はポリウレタンフィルムの熱伝導率の約 1/10 であり、シリカが存在するにも関わらず空気の熱伝導率とほぼ同等である。このような高い断熱性は、ナノサイズの空洞を持つだけでなく、シェルが低密度シリカで構成されていることに依る。つまり、シロキサン結合にある結合欠陥が、熱伝達を抑え、断熱性を高めたと考えられる。さらに、この複合フィルムは可視光波長と 90%透過し、窓に貼り付けても視認性を妨げない。

いくつかの異なる安定層を持つ VO_2 のうち、 $\text{VO}_2(\text{M})$ は 68°C を境に単斜晶から正方晶に転移する。前者は半導体、後者は金属的性質を示し、赤外線透過率が減少する。クロムなどイオンを添加することで転移温度を変えることができる。 VO_2 は酸素存在下で非常に酸化しやすいため純粋な $\text{VO}_2(\text{M})$ を得ることは難しい。望まない酸化を抑えるために、 H_2 雰囲気や高真空、 N_2 雰囲気が使われる。

夏季にサーモクロミック特性を持つスマートウィンドウを用いると強い日差しを遮ることができる。スマートウィンドウが断熱効果を併せ持てば、夏季も冬季もエアコンの消費電力を削減するのに有効であろう。しかし、室温における VO_2 の熱伝導率は 5 W/mK と高い。コストを考慮しながら VO_2 の断熱効果を高めるためには、空気の導入が有効である。断熱性を発現させるには、ナノサイズの孔をもたせることが有効である。熱伝達シミュレーションと比較すると、シェルを構成するシロキサン結合にいくらかの結合欠陥があることが分かった。これがフォノン散乱を起こし、熱伝達が遅くなったことが断熱性向上に寄与したと考えられる。本研究では、スマートウィンドウに新たな断熱性という機能を持たせるために、中空シリカナノ粒子に VO_2 ナノ粒子を担持させることを試みた。

2. 実験方法

中空シリカナノ粒子は、既報に基づき、ポリアクリル酸をテンプレートとして合成した[2]。 VO_2 の生成は、Suzuki らの報告例[3]を参考とし、Vanadium isopropoxide と Iso-propanol/2-methoxyethanol 混合溶液を 90°C 2 時間、窒素雰囲気中で還流下におき、その後 acetic acid を所定量加え、窒素下でキレートを形成させた。中空粒子/1-butanol 分散液と蒸留水を加えた。所定時間後、分散液を固液分離、洗浄し、 80°C で溶媒を除去した後、 200°C 空気雰囲気中で加熱、その後 600°C 1 時間窒素雰囲気中でアニール処理をした。

得られた粒子は電子顕微鏡観察により形状を確認し、結晶構造を X 線回折 (XRD) により調べた。

3. 結果・考察

まず, Vanadium 源濃度と水の添加量が VO_2 形成に与える影響を調べた。Vanadium iso-propoxide を 0.1~1.0 M に変化させ, 蒸留水/V 源の比率と V 源/シリカの比率を 6/1, 1/1 に固定した。顕微鏡観察から, V 源を 0.25, 0.5 M 加えると, シェルの内側にシリカとは異なるコントラストを持つナノ粒子が得られ, 0.1 M 加えると, 中空粒子のシェル上以外にナノ粒子が観察された。1.0 M 加えると, シリカシェルがナノ粒子で覆われるほど形成した。これらのナノ粒子は XRD パターンから VO (0.1 M), V_2O_3 (0.25 M), VO_2 (0.5 M), $\text{VO}_2+\text{V}_2\text{O}_3$ (1.0 M) であることが分かった。0.5 M 濃度がバナジウムの酸化を抑えるのに適していると考えられた。V/Si 比を 1/3, 1/2, 1/1 と変化させると, 中空粒子シェルに V 由来ナノ粒子が担持されていることが分かる。1/3, 1/2 のとき, V_2O_3 がメインで生成しており, 1/1 のとき VO_2 のみが形成した。これらの粒子のサーモクロミック特性を評価した結果を Fig. 1 に示す。 VO_2 が形成した V/Si=1/1 の条件で作製した中空粒子は, 市販 VO_2 に匹敵するほどのサーモクロミック特性を示したといえる。

4. 結言

中空シリカナノ粒子の担持能を利用して, サーモクロミック特性を持つ VO_2 ナノ粒子を分散させて担持させ, 市販 VO_2 より可視光透過性が高いサーモクロミック能を持つ粒子の合成に成功した。

【参考文献】

- [1] M. Fuji, C. Takai, H. Watanabe, K. Fujimoto, Improved transparent thermal insulation, using nano-spaces, *Adv. Powder Technol.* 26 (3) (2015) 857-860, <https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.02.012>.
- [2] C. Takai-Yamashita, M. Ando, M. Noritake, H.R. -Khosroshahi, M. Fuji, Emulsion templating poly (acrylic acid) with NH_3/NaOH aqueous mixture for high dispersed hollow SiO_2 nanoparticles, *Adv. Powder Technol.* 28 (2) (2017) 398-405, <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.10.010>.
- [3] H. Suzuki, H. Miyazaki, T. Fujiwara, N. Yamamoto, T. Ota, M. Takahashi, VO_2 - SiO_2 nanohybrid particles by nanocoating on monodispersed SiO_2 particles, *J. Ceram. Soc. Japan*, 112 (5) (2004) S994-S996, <https://doi.org/10.14852/jcersjsuppl.112.0.S994.0>

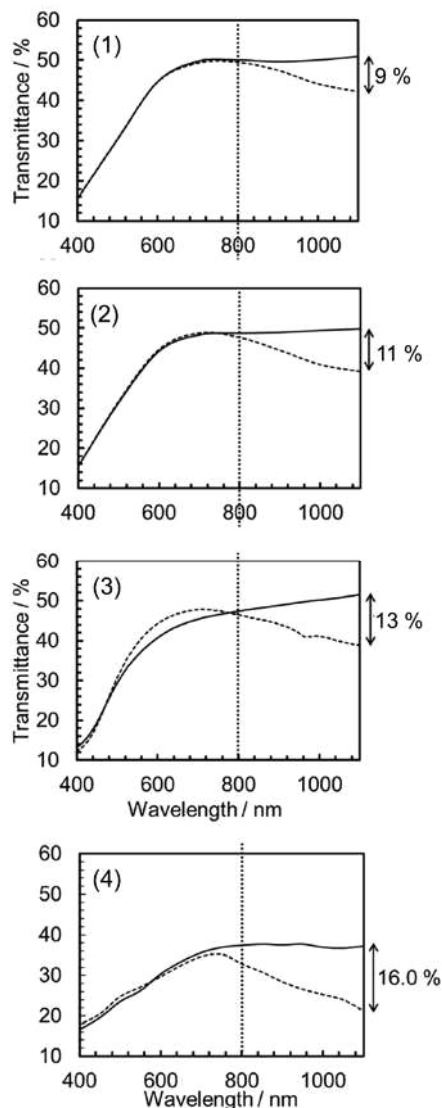


Fig. 1 V/Si 比を(1)1/3, (2)1/2, (3)1/1 として作製した VO_2 担持中空粒子のサーモクロミック特性。(4)は市販 VO_2

(共同研究分野：スマートコーティングプロセス学分野)

天然無機物の微粒子分散プロセスが色材特性、造形素材に及ぼす影響

女子美術大学芸術学部
日本画研究室
宮島 弘道、橋本 信、稲田 亜紀子
工芸研究室
荒 姿寿

1. 緒言

これまで「天然無機物の微粒子分散プロセスが色彩特性、造形素材に及ぼす影響」という課題で、接合科学研究所スマートコーティングプロセス学分野との共同研究を進めてきた。当初二回行われる予定だったが、コロナウイルス感染防止対策の観点から一回のみの開催となった。参加研究員は女子美術大学／橋本信・宮島弘道・稲田亜紀子・荒姿寿（今回は事後調査に参加）と尾藤衛巳特別招聘教授が参加（自費参加）、接合科学研究所内藤研究室において鈹物の粉碎実験と検討がおこなわれた。

今回は①『富士山天母山溶岩の成分差による色彩の違いと応用の可能性』、②『天然岩絵具白群・人工無機顔料などの市販顔料の粒度調査』の二つの課題について調査と検証を行った。今回の研究のため、事前に5種類の富士山由来天母山溶岩・天然岩絵具白群・市販の有機、無機顔料を送付し、事前に粒度径分布測定を依頼した。

2. 実験結果

①『富士山天母山溶岩の個体差による色彩の違いと応用の可能性』について

色味の異なる5種類の富士山由来天母山溶岩を橋本が事前に粉碎（各 ϕ 5mm ジルコニアボール 150g 250rpm 3.5h）したものを内藤研究室にて事前に追粉碎（ ϕ 0.5mm ジルコニアボール 200g 150G 10min）を依頼。D50%で $0.29\mu\text{m}$ のスラリーを得た。（図1）この資料を用いて顔料の濃度を変えサンプルを作成5種類の個体の違いによる色彩の違いも感じられるが、粒子濃度が濃い状態で溜め込んだサンプルの粒子の偏析による効果の違いが興味深い。（図2）

またこの追粉碎したスラリーを用いて、女子美術大学内で絹地（ソフトクロス、綾絹）の染色を荒がおこなった。結果、固着材ありとなしにかかわらず染めることができた。追粉碎スラリー単体で絹地を染色するに十分な細かさがあることが確認できた。（図3）

②『天然岩絵具白群・人工無機顔料などの市販顔料の粒度調査』について

前回までの共同研究でアズライトのブレイクダウンによる追粉碎を続け、粒度と色彩に一定の関連性がある結果がえられたことから、それを新たな表現へ応用する試みに繋げることができた。（宮島の科学研究費研究 課題番号 18K00217）今回は市販の天然岩絵具白群の粒度分布の計測を依頼した。前処理は超音波ホモジナイザー（40w 5min）で分散処理を行った。販売されている天然岩絵具白群の粒子径がわかることで、遊星ミルによる粉碎能力が判断しやすくなると思われる。実際、天然岩絵具白群には産地と絵具メーカーの違いにより様々な粒度と色彩がある。今回用意した4種類の白群はD50% $2\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$ に幅広く分布しており、原石の個体差による色彩の差を調整するため粒度に幅を持たせていることが確認できる。また今回の粉碎条件（ ϕ 0.5mm ジルコニアボール 200g 150G 10min）では前粉碎がなくても様にサブミクロン粒子にまで粉碎できることが証明された。（図2）更に興味深いのは4種類の天然岩絵具白群の中で最もD50%が大きい【やや濃口（中川）】が、粉碎後最もD50%が小さいことが確認できる。これは鈹物の粉碎における粒度コントロールにつながる有用な結果である。

また今回、市販ピグメントのウルトラマリンブルー・コバルトブルー・イエローオーカーの粒度分布調査を尾藤の提言により行うことになった。天然岩絵具白群に施した粉碎と同様の処理（ ϕ 0.5mm ジルコニアボール 200g 150G 10min）を行い、サブミクロン粒子へ粉碎することが出来た。ただし、ウルトラマリンブルーとコバルトブルーに関しては、グラフより再凝集の可能性が見受けられることから、実際はさらに細かい粒子に粉碎されている可能性がある。コバルトブルーに関しては $0.03\sim 1\mu\text{m}$ まで幅広く製造されており、より細かくできる可能性は残されている。塗布してみたの使用感は滑らかであり色彩の変化も大きく今後更に研究を進めたいと考えている。（図4）

3. 結言

共同研究開始から5年が経過し、追粉碎した天然顔料のサブミクロン粒子を遠心分離、若くは水簸分級してさらに粒子を制御し色彩の可能性をさぐる橋本の研究や、尾藤、稲田、宮島の天然・人工無機顔料の粉碎など新たな切り口の課題が生まれてきている。今後もこれらの課題に対応する中で、積極的に作品などへの転用も行っていきたい。今後、造形素材の広がりも含め更に接合科学研究所内藤研究室の助言を仰いでいきたい。

（共同研究分野：スマートコーティングプロセス学研究分野）

図1 富士山天母山溶岩 5 種類のサンプル粉碎粒度変化

粒子径分布のメジアン径(D50%)

サンプル	D50%(μm)		
	遊星ミル処理前 (粉体)	遊星ミル処理前 (スラリー)	遊星ミル処理後 ($\phi 0.5\text{mm}200\text{g}$ 150G10min)
サンプル 1	1.41	1.92	0.29
サンプル 2	1.47	2.23	0.27
サンプル 3	1.43	2.29	0.29
サンプル 4	1.15	2.05	0.27
サンプル 5	1.26	2.16	0.28

※前処理…超音波 40W 5min → ホモジナイザー 150W 1min

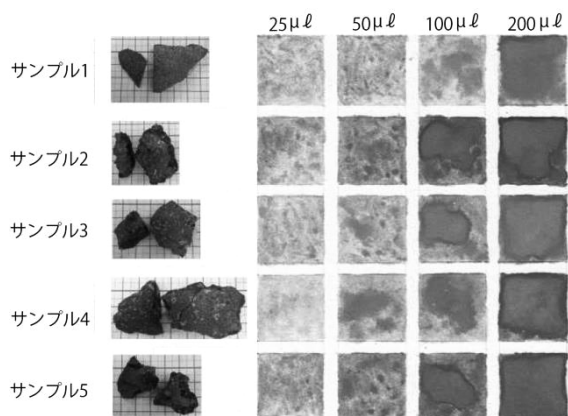
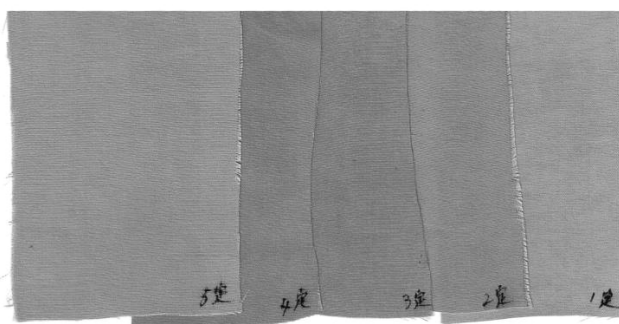


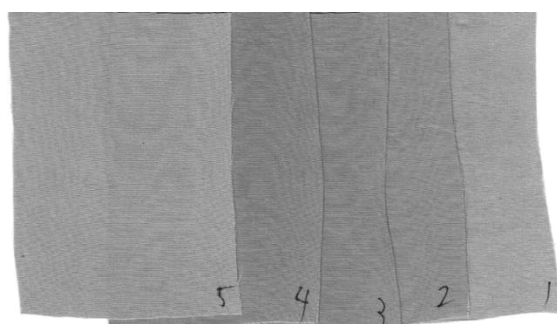
図2 富士山天母山溶岩 5 種類のサンプル粉碎処理後のスラリーの塗布
接合科学研究所内藤研究室において高速遊星ミルで前述の 20ml 試料を
0.5mm ジルコニアビーズ 200g を用い 150G の重力加速度で 10 分
粉碎し D50% で 0.29 μm のスラリー得た。 それを用いて左記のような
サンプルを作成した。これら 5 種類の溶岩については成分比により、多少
の色彩の違いが見られる。

上から接合研で粉碎した富士山天母山溶岩サンプル 1~5 について、左か
ら 25・50・100・200 μl 【5% 膠液を試料 1.8cc (1800 μl) に対して 0.2cc (200 μl)
添加】を 3cm 角の土佐麻紙 (ドーサ引き) に 25 μl 塗る場合は筆でのぼ
す感じで、200 μl 塗る場合は溜める感じで塗布した。200 μl 塗った紙には、
溜め込みによる粒子の偏析が見受けられる。

図3 富士山天母山溶岩 5 種類のサンプルによるソフトクロス (絹) への染付け



固着材あり



固着材なし

これ以外にも綾絹も同様に染付けをおこなったが、同様に固着材有無にかかわらず染め付けることが出来た。

前処理は <PG処理> 50°C20分 ⇒ 水洗 ⇒ 乾燥 ⇒ 染色 50°C20分 (50cc の顔料に 300cc のお湯を加え 2cc の分散剤) ⇒ 水洗い ⇒
乾燥の工程で定着剤のある・なしによる。

図4 富士山天母山溶岩 5 種類のサンプル粉碎粒度変化

粒子径分布のメジアン径(D50%)

サンプル	D50%(μm)	
	遊星ミル処理前 (スラリー)	遊星ミル処理後 ($\phi 0.5\text{mm}200\text{g}$ 150G10min)
1 (ウルトラマリンブルー)	2.77	1.18
2 (コバルトブルー)	1.27	0.55
3 (イエローオーカー)	0.24	0.33
4 (天然岩絵具白群青(USA))	2.63	0.56
5 (天然岩絵具白群青(中国))	5.83	0.45
6 (天然岩絵具白群青(中川))	2.39	0.78
7 (天然岩絵具白群青やや濃口(中川))	6.98	0.41

※前処理…超音波 40W 5min → ホモジナイザー 150W 1min

1. 緒言

近年、セメントコンクリートの代替材料としてジオポリマーが注目されている。ジオポリマーとは、アルミノシリケート粉体とアルカリ溶液との縮重合反応によって得られる非晶質のポリマーである。アルミノシリケート粉体として石炭燃焼飛灰(フライアッシュ、以下 FA)を用いることで、廃棄物の有効用途として期待されている。一方、FA 粒子の表面は安定なガラス層に覆われているため、ジオポリマー硬化反応の進行には長時間の養生や養生の際の加熱が必要といった実用上の課題がある。より緩和な養生条件でジオポリマーの硬化反応を促進するには、FA からの金属イオンの溶出性を向上する必要がある。

本研究では、遊星ボールミルを用いて FA を微粉砕することにより、 Al^{3+} イオンおよび Si^{4+} イオンの溶出性を向上し、ジオポリマーの硬化反応促進と機械的特性向上を試みた。種々の養生条件によるジオポリマー硬化体の圧縮強度におよぼす FA 粒子への微粉砕処理の効果を検討した。

2. 実験方法

本研究では、原料粉体として JIS 試験用 FA を用いて、遊星ボールミルによる微粉砕処理を行った。遊星ボールミルの条件は回転数を 600 rpm、処理時間を 30, 60, 180, 300 min とし、得られた微粉砕 FA に対して各種粉体特性を評価した。微粉砕 FA をそれぞれ 0.1 g ずつ遠沈管に入れ、その中に、30 wt% NaOH 水溶液と混合し、24 h 浸とろ過した。ろ液に対して ICP による濃度測定を行い、 Al^{3+} 、 Si^{4+} イオンの溶出特性を評価した。

未処理および微粉砕 FA を円柱容器に取り、30 wt% NaOH 溶液と水ガラスの混合スラリー（重量比 3:2）を加えて練り混ぜ、ペーストを作製した。得られたペーストを円柱容器に充填後に密閉し、室温で 24 h 静置して試料を脱型した。脱型後、70° C で 28 日養生して直径 10 mm、高さ 15 mm の硬化体を作製した。得られたジオポリマー硬化体に対して、SEM による形態観察、XRD による相同定、オートグラフによる圧縮強度試験を行い評価した。

3. 実験結果および考察

遊星ボールミル処理後の FA 粒子の SEM 写真を図 1 に示す。粉砕時間の増加とともに、粒子の形状が変化し、処理時間 180 min 以上ではほとんど元の球形を保っておらず微粉砕化が進行していた。これらの微粉砕 FA に対して、 Al^{3+} イオンおよび Si^{4+} イオンの溶出性を評価した。

微粉砕 FA を用いたジオポリマー硬化体の外観写真を図 2 に示す。処理時間 30 min までは緻密な外観を呈していたが、粉砕処理時間の増加にともない硬化速度が速まることにより室温での脱泡過程で硬化体中の気泡が抜けきれずに硬化した。処理時間 300 min では、外観に多数の空孔が見られた。

微粉砕 FA からの Al^{3+} イオンおよび Si^{4+} イオンの溶出特性を図 3 に示す。粉砕前の FA からは、 Al^{3+} イオンが約 80 mg/L、 Si^{4+} イオンが約 150 mg/L 程度溶出した。それに対して、粉砕処理時間の増加とともにいずれのイオンも溶出量が増加した。処理時間 300 min の微粉砕 FA からは、 Al^{3+} イオンが約 380 mg/L、 Si^{4+} イオンが

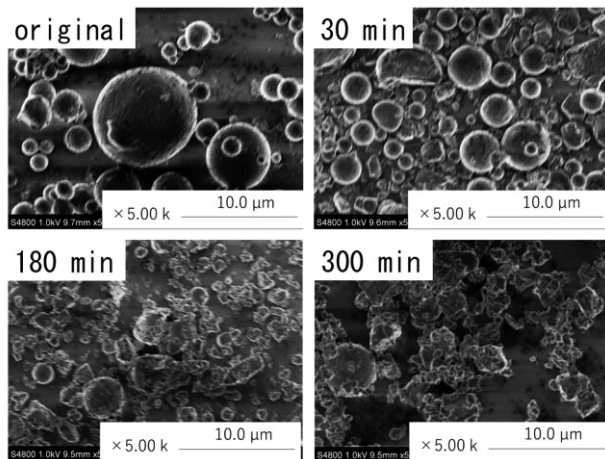


図1 各粉碎処理時間のフライアッシュ粒子の形態変化

約 550 mg/L 程度溶出した。それぞれ順に 3.7 倍、4.8 倍の溶出量を示した。FA 粒子を粉碎することで表面の安定なガラス層が破壊されるとともに、比表面積の増加が溶出性促進に効果的であると考えられる。

微粉碎 FA を用いたジオポリマー硬化体の圧縮強度試験の結果を図 4 に示す。粉碎処理時間 60 min 以上から圧縮強度は低下した。特に、処理時間 300 min では約 10 MPa と未処理の強度と比べて大きく低下した。FA を微粉碎することにより、 Al^{3+} イオンおよび Si^{4+} イオンの溶出性が向上して硬化反応が促進され、室温での脱泡過程で硬化体中の気泡が抜けきれずに硬化し、欠陥として強度低下を引き起こしたと考えられる。微粉碎 FA を用いることにより硬化反応が促進されるが、微粉碎 FA の粒子形態に合わせて養生条件を最適化する必要があると考えられる。図には示していないが、180 min 処理の微粉碎 FA に対して未処理の FA をフィラーとして 10 wt% 添加したところ、未処理以上の高い強度を示した。微粉碎 FA による硬化反応の促進と FA 粒子自身の構造的強度を活かした強度向上の両立の可能性が見出された。

4. 結言

遊星ボールミルを用いて FA 粒子を微粉碎することにより、 Al^{3+} イオンおよび Si^{4+} イオンの溶出性が向上した。微粉碎 FA を用いたジオポリマー硬化体は、硬化反応の促進に有効であるものの、強度向上には適切な養生条件を設定する必要があることがわかった。

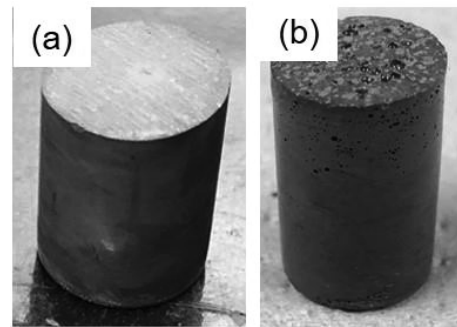


図2 微粉碎フライアッシュを用いたジオポリマー硬化体の外観 (a) 30 min 処理, (b) 300 min 処理

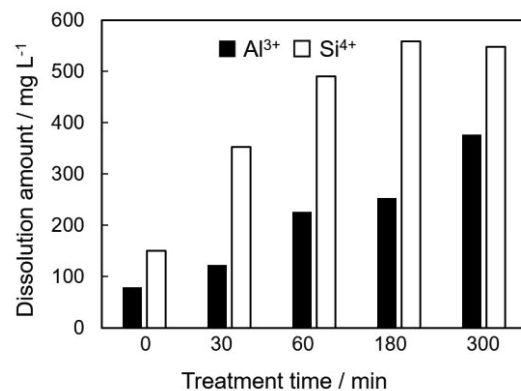


図3 微粉碎フライアッシュからの Al^{3+} , Si^{4+} イオン溶出特性

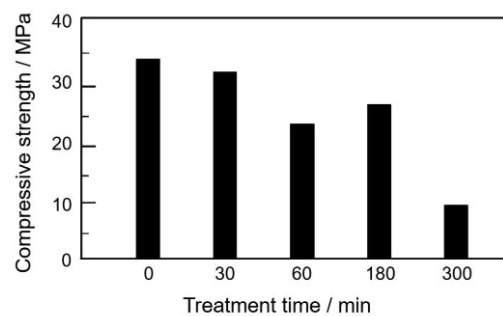


図4 微粉碎フライアッシュを用いたジオポリマー硬化体の圧縮強度

(共同研究分野:スマートコーディングプロセス学分野)

せん断変形による金属粒子の結晶方位制御に関する研究

九州工業大学大学院・工学研究院

本塚 智

1. 目的

金属粒子を、潤滑性を有する助剤と共にボールミルで扁平形状に塑性変形させると、特定の結晶面が偏平面と平行に配向する[1]。配向面は塑性変形のモード(圧縮、ねじり等)やひずみ速度に依存する[2]。ボールミルは主に圧縮で金属粒子を変形させるが、粒子への異種材料の被覆に用いられる摩砕ミルはせん断力を付与できる。高出力な遊星ミルは高いひずみ速度によって塑性変形の際の活動すべり系を変化させ[2]一般的なミルとは異なる組織を実現できると期待される。これら特殊なミルを用いて得られる金属組織の解明を目的とした。

2. 研究方法

出発材料としては、純鉄粒子(神戸製鋼所社製、ML35)および Fe-6.5Si 粒子(エプソンアトミックス社製、PIS65)を用いた。粉砕助剤としては黒鉛粉(日本黒鉛社製、UCP)等を用いた。これらを特注の摩砕ミルおよび遊星ボールミル(栗本鐵工所社製、BX254E)で処理した。Zr ボールを粉砕媒体とし、摩砕ミルの場合は金属粒子 5 g、直径 0.5 mm ボールを 130 g、遊星ミルの場合は金属粒子 5 g、5 mm ボールを 185 g 容器に導入した。粉砕助剤の添加量は、鉄粉に対して 0.7 wt%とした。また、一部の試料は遊星ミルで処理する際に、イソプロピルアルコールを 20 cc 添加した。得られた試料は走査型電子顕微鏡(SEM)、X 線回折装置(XRD)等で分析、評価した。

3. 研究結果

3.1 摩砕ミルによる金属組織制御

図 1 に摩砕ミルで粉砕媒体を入れず、黒鉛と共に処理した純鉄粒子の SEM 像を示す。処理前後で粒子形状に変化は認められず、塑性変形させられなかった。一方、鉄粒子の凹凸の窪みに黒鉛が埋めこまれており、表面に局在した力が黒鉛を鉄粒子に押し込んだものと推測された。

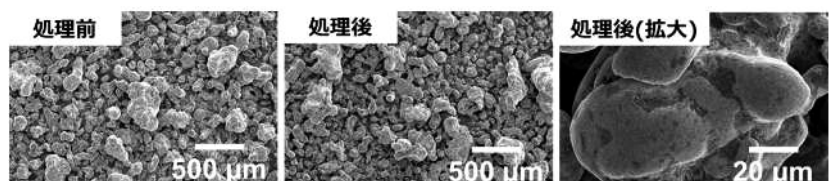


図 1 摩砕ミルによる処理前後の純鉄/黒鉛複合粒子の SEM 像

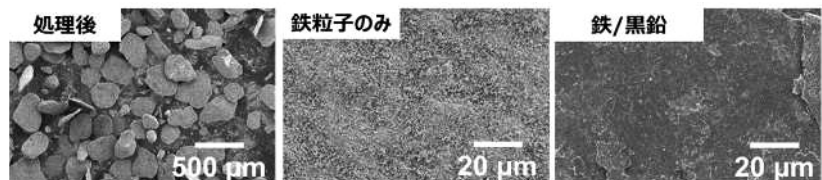


図 2 粉砕媒体を伴う摩砕ミル処理前後の純鉄/黒鉛粉の SEM 像

図 2 に示すように、粉砕媒体を導入すると鉄粒子は塑性変形した。黒鉛添加の効果についても評価した。鉄粒子のみで処理された試料は表面に無数の微粒子が生成し、EPMA による評価の結果、酸化鉄であった。黒鉛と処理された鉄粒子には微粒子が生成せず、肉眼で金属光沢が認められた。このことから、摩砕ミルは鉄粒子表面と雰囲気中の酸素との反応を促進し、黒鉛を入れると、形成された酸化物が還元されると推測された。

図 3 には摩砕ミルによる処理前後の鉄粒子の XRD パターンを示す。鉄粒子のみで粉砕された試料の回折パターンの強度比が処理前とほぼ変わらないのに対し、黒鉛と共に粉砕された鉄粒子においては、(200)の回折ピークが発達した。このことから

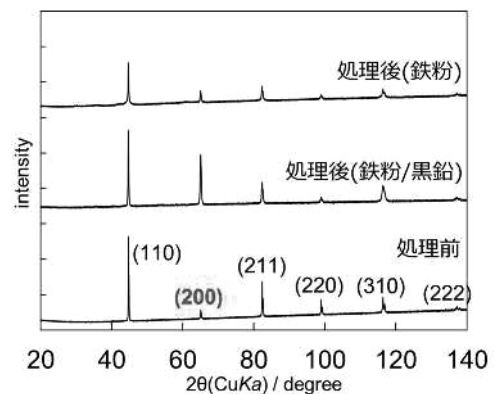


図 3 摩砕ミル処理された鉄粒子の XRD

結晶配向組織が形成されていることが分かる。一方、bcc 金属のせん断変形においては、(011)が発達することが報告されている[3]。この不一致は、摩砕ミルに粉碎媒体を入れることで粒子を塑性変形させられるものの、その変形様式はせん断ではなく、圧縮に近いことを意味している。

3.2 遊星ミルによる金属組織制御

図4に遊星ミルで粉碎媒体と共に処理した Fe-6.5Si 粒子の外観 SEM 像を示す。図から明らかなように、塑性変形が困難で、圧延の難しいケイ素鋼も遊星ミルであれば容易に塑性変形し、扁平化することが分かる。粉碎時間が 120 分を超えると、扁平粒子が割れて大きさが減少した。これは厚みの減少で粉碎中の粒子の曲げ応力が高まり、延性的に破壊したものと推察される。

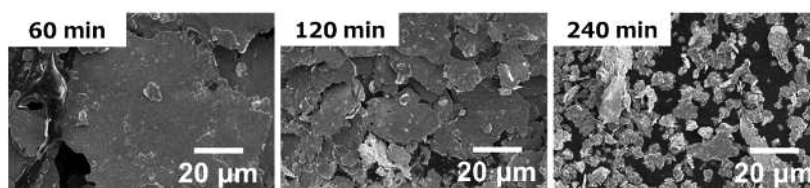


図4 遊星ミルで処理した Fe-6.5Si 粒子の外観 SEM 像

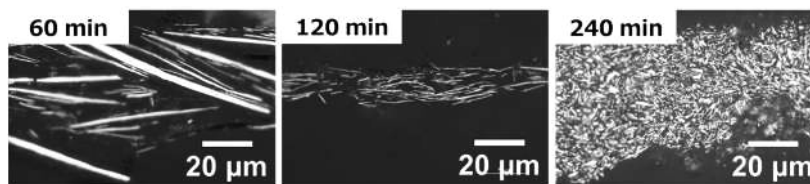


図5 遊星ミルで処理した Fe-6.5Si 粉末の断面光学顕微鏡像

図5には断面顕微鏡像を示す。粉碎によってフレークの厚みは低下し、120 分では厚みが $0.81 \pm 0.21 \mu\text{m}$ まで減少していることが分かった。一方、さらに粉碎時間を延ばしても厚みはあまり変化しないことが分かる。さらに、フレーク粒子の断面はほとんど曲がっていない。このことから、遊星ボールミル中でも、金属粒子は圧縮もしくは圧延様式で変形していると推察される。

図6にはXRDパターンを示す。粉碎時間の増加と共に、(200)の相対強度比が増加しており、(200)がフレーク面に平行に配向していることが分かる。

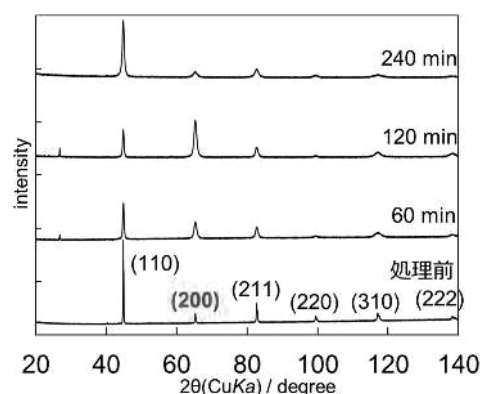


図6 遊星ミル処理 Fe-6.5Si 粉の XRD

240 分処理された試料は粉碎前とほぼ同じ相対強度比を示すが、これは図4で示した通り、フレークが割れてアスペクト比が低下することにより、XRD 用のガラスホルダー内で粒子配向が起こらなくなり、フレーク面に関連づけられた結晶配向が XRD で検出できなくなったことも影響している。遊星ボールミル特有の高いひずみ速度によって、塑性変形の際の活動すべり系が変化し、一般的なボールミルと比較して集合組織が変化することが期待された[2]が、結果的には集合組織の変化はあまり認められなかった。

4. 結論

摩砕ミルと遊星ミルを用いて純鉄およびケイ素鋼粒子を処理し、組織中の結晶配向を評価した。摩砕ミルにおいては、粉碎媒体によって金属粒子に塑性変形を誘起できるが、形成される集合組織から、その変形モードは専ら圧縮や圧延によるものと推察された。粉碎媒体を入れた場合でも、粒子表面には特徴的な生成物が形成され、摩砕効果は維持されていると考えられた。遊星ミルにおいては、金属粒子は扁平化して、その偏平面に(001)が配向した。この結晶配向の特徴から、遊星ミルでも変形様式は圧延や圧縮に近いものと考えられた。

5. 参考文献

- [1] S. Motozuka et. al., *AIP advance*, **5**, 097127, (2015).
- [2] J.F. Humphreys (Eds), *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [3] J. H. Park et. al., *Mater. Lett.* **147**, 38, (2015).

(共同研究分野:スマートコーティングプロセス学分野)

光造形法を用いた歯科用ジルコニア製作

産業技術総合研究所

吉原 久美子

大阪大学接合科学研究所

桐原 聡秀

1. はじめに

歯科治療において、審美性の要求と貴金属の高騰による代替材料使用の要望から、歯冠色のセラミックス人工歯冠の需要が高まっている。セラミックスは、アルミナ、ジルコニア、2ケイ酸リチウムガラスなど様々な材料があるが、強度・審美性が求められる場合にはジルコニアが使われることが多い。現在は、CAD/CAMによるジルコニアセラミックブロックを切削加工する方法にて歯冠を作製しているが、切削屑が多いこと、複雑な加工が難しいなどの欠点がある。そこで、光造形アディティブ・マニュファクチャリングにより歯冠形状を作製する方法が研究開発されている。しかしながら、現在の歯科用として研究開発されているシステムでは、緻密化が十分でなく、CAD/CAMにて製作する歯科用ジルコニアに比べ強度が劣っている¹⁻³。本研究では、緻密かつ十分な機械的強度を持つ、イットリア添加量の異なる歯科用ジルコニア作製の検討を行った。

2. 実験方法

光造形法のプロセス概要を Fig. 1 に示す。光硬化性アクリル樹脂に、3mol%イットリア添加ジルコニア粉末を分散させ、造形用ペースト素材とした。積層造形装置を用いて、ステージ上にペースト素材を層厚 50 μ m で平滑塗布し、波長 355nm の紫外線レーザを走査して描画することで、任意形状の2次元硬化層を形成した。この工程を繰り返し積層した後、脱脂、焼結することで、2軸曲げ試験サンプルや歯冠を作製した(Fig.2)。2軸曲げ試験は ISO 基準

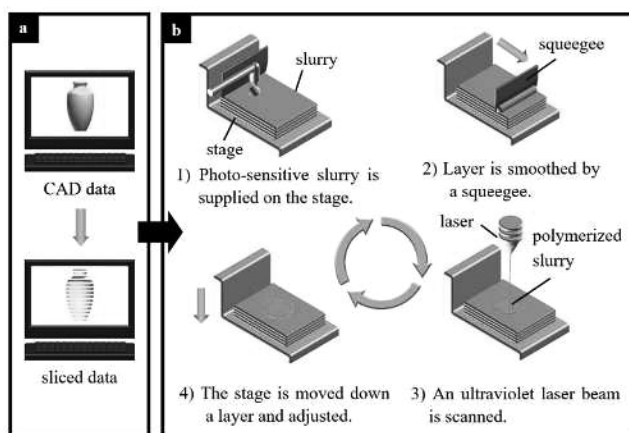


Fig. 1 Schematic illustrations of computational operations of graphic data (a) and lamination processes in stereolithography (b).



Fig. 2 Dental crowns along different directions prepared by additive manufacturing.

に従って行った。焼成前の **green body** と焼成体の断面を走査電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。比較として歯科用 CAD/CAM ジルコニアも同様に 2 軸曲げ試験をした。

3. 実験結果

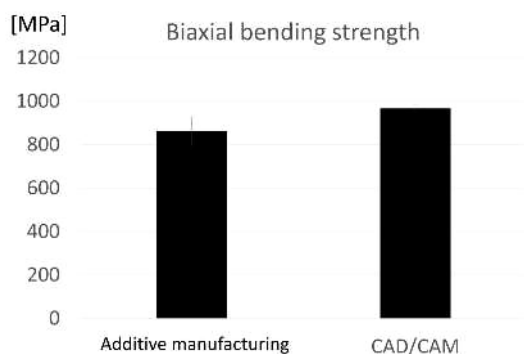


Fig. 3 Biaxial strength of two different zirconia specimens.

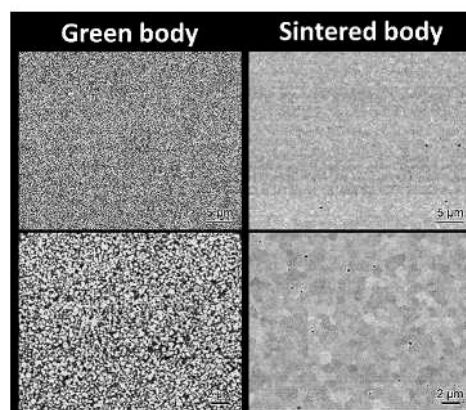


Fig. 4 Cross-sectional SEM images of zirconia prepared additive manufacturing.

2 軸曲げ試験の結果、光造形アディティブ・マニュファクチャリングで作製したジルコニアは歯科用 CAD/CAM ジルコニアに比べて少し強度が劣るが、これまでの文献で報告されているものに比べると大幅に改善された(Fig.3)。SEM での断面観察像から、焼成前の **green body** ではジルコニア粉末がアクリル樹脂中に分散できていることが示された。また焼成後の断面像から、積層界面が観察されず、緻密化できていることを確認できた(Fig.4)。

本研究から、本装置と使用した光造形樹脂—ジルコニアペーストを用いれば、かなり強度の高い歯科用ジルコニアを作製できることがわかった。今後は、歯科治療で主流になっている高透過型ジルコニアの光造形アディティブ・マニュファクチャリングの検討を進めたい。

【参考文献】

- 1.R.B. Osman, A.J. van der Veen, D. Huiberts, D. Wismeijer, N. Alharbi, 3D-printing zirconia implants; a dream or a reality? An in-vitro study evaluating the dimensional accuracy, surface topography and mechanical properties of printed zirconia implant and discs, J Mech Behav Biomed Mater 75 (2017) 521-528.
- 2.D. Anssari Moin, B. Hassan, D. Wismeijer, A novel approach for custom three-dimensional printing of a zirconia root analogue implant by digital light processing, Clin Oral Implants Res 28(6) (2017) 668-670.
- 3.J.M. Suominen, E.J. Frankberg, P.K. Vallittu, E. Levänen, J. Vihinen, T. Vastamäki, R. Kari, L.V.J. Lassila, Three-dimensional printing of zirconia: characterization of early stage material properties, Biomaterial Investigations in Dentistry 6(1) (2019) 23-31.

(共同研究分野：ナノ・マイクロ構造制御プロセス学分野)

La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}/Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} ナノコンポジット SOFC アノードの創製

群馬大学大学院理工学府

佐藤 和好

1. 緒言

Ni と酸化物イオン伝導体からなるサーメットは、高い水素酸化活性を有しており、固体酸化物形燃料電池 (Solid oxide fuel cells; SOFC) のアノード材料として広く用いられている。SOFC では、水素酸化反応 (Hydrogen oxidation reaction; HOR) により、アノードで水蒸気が生成する。従って、燃料利用率を高くすると、アノードの酸素分圧が高まり、金属 Ni の酸化が懸念される。そのため、燃料を 100% 利用することが出来ず、エネルギー転換効率は制限される。この問題を解決するため、Ni 代替材料の開発が活発に行われており、LaCrO₃ をベースとする La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} (LSCM) が、高いレドックス耐性、他の部材との高い物理的・化学的両立性、ならびに、炭化水素燃料を用いた際の良好な炭素析出耐性や硫黄被毒耐性の観点から有望視されている。[1] しかしながら、LSCM の単位反応場あたりの HOR 活性は Ni サーメットに遠く及ばないため、通常の LSCM 系アノードにおける正味の HOR 速度は SOFC への応用においては不十分である。一方、電極のナノコンポジット化により、HOR の反応場である触媒、酸化物イオン伝導体、および水素からなる三相界面を大幅に増大することができれば、低い HOR 活性を高い反応場の密度で補い、正味の HOR 速度の改善が期待できる。

我々は最近、コロイドプロセスをベースとしたボトムアップ法を開発し、SOFC のカソード材料のナノコンポジット化に成功している。[2, 3] 本研究では、この方法を応用し、La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} (LSCM)/Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} (GDC) ナノコンポジットアノードの創製を試みた。また、得られたアノードの HOR 活性を評価し、Ni サーメットの代替材料としての可能性を検討した。

2. 実験方法

本研究では、LSCM と GDC の重量比が 1:1 となるように仕込み組成を調製してナノ結晶複合体を合成し、実験に供した。まず、有機分子キャッピングを援用した塩基性アニオン錯体の水熱処理によって水中分散 GDC ナノ結晶を合成した。[4] 本ナノ結晶分散液に、La³⁺, Sr²⁺, Cr³⁺ および Fe³⁺ を溶解した水溶液を添加し、LSCM 前駆体を析出させた。得られた前駆体を洗浄、乾燥後に 700~1000°C で仮焼して LSCM/GDC ナノコンポジット粒子を得た。複合体中の LSCM の組成ならびに GDC の含有率は誘導プラズマ発光分析 (ICP-AES) で求めた。また、その微構造を、エネルギー分散 X 線分析を併用した透過電子顕微鏡観察 (STEM-EDS) で評価した。

エタノール中でのボールミルにより、1000°C で仮焼した LSCM/GDC ナノコンポジット粒子の凝集体を解砕した後、得られた乾燥粉末をビヒクルと混合してペーストを調製した。本ペーストをイットリア安定化ジルコニア (YSZ) ペレット (t~400 μm) 上にスクリーン印刷し、これを 1100°C で 2h 焼成してアノードを作製した。続いて、YSZ ペレットの反対の面に、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} を含むペーストを塗布し、これを 950°C で 2h 焼成してカソードを作製した。アノードの HOR 特性は、3% 加湿水素雰囲気下での交流インピーダンスプロットにより評価した。また、その微構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

3. 結果と考察

ICP-AES による組成分析の結果、得られた粒子中の LSCM の組成は、La_{0.79}Sr_{0.26}Cr_{0.48}Mn_{0.47}O_{3-δ} であり、GDC の含有量は 47 wt% であったことから、概ね、狙った組成の粒子が得られていることがわかる。

図 1 に前駆体ならびにこれを 700~1000°C で熱処理を行った試料の XRD パターンを示す。前駆体では、GDC に関するピークのみが観察されることから、LSCM の前駆体は無秩序構造を有していることが考えられる。この前駆体を 700°C で熱処理すると、LSCM に帰属されるピークが出現し、熱処理温度の増加に伴って、ピーク強度が増加した。なお、結晶相は LSCM と GDC のみであり、異相やピークシフトが認められなかった。元素分布の均一性は、異相や固溶体の生成抑制に寄与することから、LSCM 前駆体中の構成元素が極めて均一に分布していることが強く示唆され、LSCM 前駆体が非晶質であることが、これを支持している。

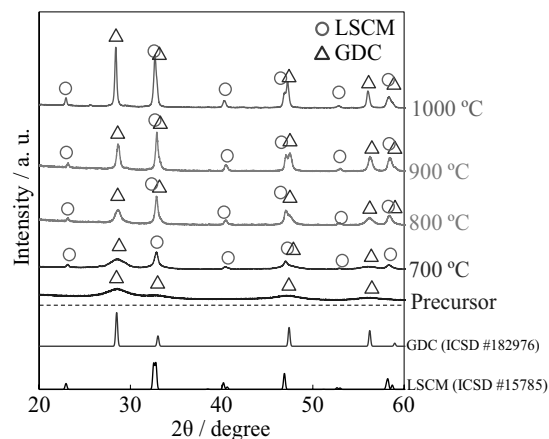


Fig. 1 XRD patterns of LSCM/GDC heat treated at 700- 1000 °C

図 2 に 1000°C で仮焼した LSCM/GDC ナノコンポジット粒子の STEM 像ならびに EDS による元素マッピング像を示す。これより、得られた粒子は均一な粒子径を有しており、また、粒子サイズは 70nm 程度と極めて微細であった。EDS による元素マッピングにより、La と Cr が共存している LSCM と、Ce に代表される GDC が均一に複合化されていることがわかる。このことは、水溶液中で、GDC ナノ結晶表面に LSCM 前駆体が選択的に核生成していることを示すと同時に、LSCM と GDC が相互の粒成長を抑制したため、粒子のナノサイズ化が達成されたことを強く示唆している。

図 3 に開発した粒子を用いて作製したアノードの微構造を示す。アノードは、約 100nm の微細なグレインからなる均一な多孔構造を有しており、また、アノードと電解質は良好な接合界面を形成している。これより、本アプローチによって、LSCM/GDC ナノコンポジットアノードの作製に成功したことが証明された。

図 4 に本研究で作製した LSCM/GDC ナノコンポジット粒子と市販のサブミクロンサイズの粒子をボールミル混合して作製した粒子を用いて作製したアノードにおける 800°C での HOR 特性の評価結果を示す。ここで、インピーダンスプロットの円弧の直径は HOR における界面分極抵抗(R_p)を示しており、本研究で得られたナノコンポジットアノードの R_p は $0.22 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、市販の粒子から作製したものと比較して 1/3 程度であった。また、この値は、従来の Ni/YSZ サーメットアノードと同等以上であった。これにより、本ナノコンポジットアノードが、Ni サーメットの代替材料として、高いポテンシャルを有することが証明された。

4. まとめ

これまでの共同研究により開発を進めてきたナノコンポジット粒子合成を用いた SOFC カソードの高性能化アプローチをアノードに応用し、Ni サーメットの代替材料として高いポテンシャルを有する、酸化物アノードの作製に成功した。このことは、本アプローチが極めて高い汎用性を有することを強く示唆している。

参考文献

- [1] S. Tao, J. T. Irvine, Nat. Mater., 2, (2003) 320-323
- [2] K. Sato, T. Kinoshita, H. Abe, J. Power Sources, 195, (2010) 4114-4118
- [3] K. Sato, C. Iwata, N. Kannari, H. Abe, J. Power Sources, 414, (2019), 502-508
- [4] K. Sato, M. Arai, J. C. Valmalette, H. Abe, Langmuir, 30, (2014) 12049-12056

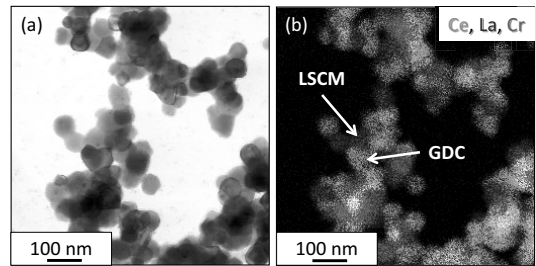


Fig.2 (a)STEM and (b)EDS images of LSCM/GDC nanocomposite particles

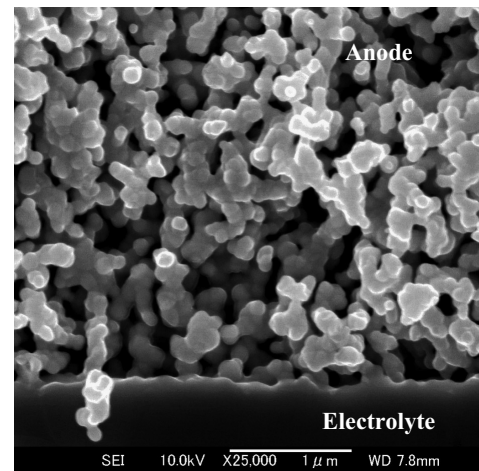


Fig.3 Cross-sectional SEM image of anode/electrolyte interface

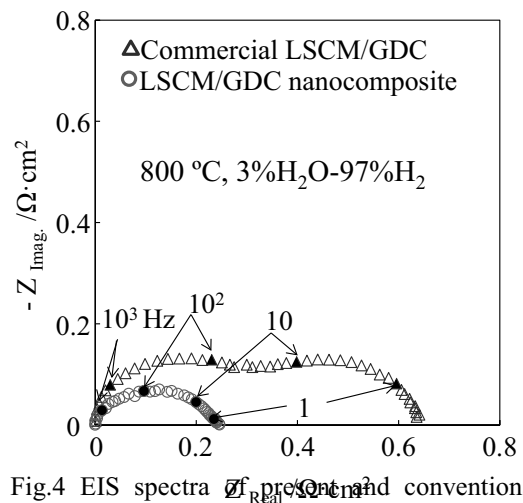


Fig.4 EIS spectra of protonic and conventional LSCM/GDC anodes

(共同研究分野：ライフィノベーション材料プロセス学分野 (阿部浩也 准教授))

溶液を反応場とする微粒子合成と機能探索：液相プロセスを用いた複酸化物ナノ粒子の合成と ライフイノベーション関連材料への展開

筑波大学 数理物質系 物質工学域
鈴木 義和

1. はじめに

本研究は、筑波大学・鈴木グループと大阪大学・阿部グループの共同研究グループが最近合成に成功した「ユニ状構造をもつ NiCo_2O_4 微粒子」[1]に関する研究をさらに発展させ、より低コスト化が期待できる、 NiMn_2O_4 微粒子合成及びスーパーキャパシタを中心とするライフイノベーション関連材料への展開を行うものである。スーパーキャパシタの電極には電解液との界面を大きくするため、比表面積の大きな活性物質を付着させる必要がある。レドックスキャパシタの電極には活性物質として遷移金属酸化物が広く用いられており、近年では特にスピネル構造を持つ金属酸化物が注目されている。このうち、 NiMn_2O_4 は構成元素それぞれの埋蔵量が豊富であることから比較的安価で、低コストな活性物質として有望な材料である。しかし、その容量は未だ実用化するには低く、比表面積向上のための粒制御メカニズムの研究も十分とは言えない。そこで本研究では湿式法(水熱法、ソルボサーマル法、ゾルゲル法)を用いて高比表面積を持つ NiMn_2O_4 を作製し、そのスーパーキャパシタ特性を評価した。以下では、ゾルゲル法での検討について報告する。

2. 実験方法

出発原料には $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いた。まず、目的の化学量論組成となるように秤量した原料粉末とクエン酸を 25 mL の蒸留水に入れ、マグネティックスターラーで 2 時間攪拌した。この溶液を定温乾燥機で 90°C -24 時間の加熱処理を行った後、連続して 170°C -2 時間の加熱処理を行った。これを乳鉢で 10 分間粉碎し、前駆体粉末を得た。最後にこの前駆体粉末を 400°C -4 時間焼成することで目的試料を得た。この手順を基準として、ゾルゲル法での合成ではゲル化剤として微量のエチレングリコール (0.62 mL) 添加した試料も作製した。エチレングリコールを添加しない試料名は ca、添加した試料名は caE とした。作製した試料は X 線回折法 (XRD) で構成相の同定、走査型顕微鏡 (SEM) および走査透過型電子顕微鏡 (STEM) で表面構造観察、ガス吸脱着法により比表面積および細孔径分布測定を行った。また、三電極法により容量特性の評価を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に本研究で得られた試料の XRD パターンおよび STEM-EDS マッピングを示す。XRD パターンからは、合成した試料がスピネル相から構成されていることを確認できたが、構成化合物についての詳細な情報、すなわち NiMn_2O_4 、 MnNi_2O_4 、 NiMn_2O_4 - MnNi_2O_4 固溶体あるいは NiMn_2O_4 / MnNi_2O_4 混合物のいずれであるかまでは特定できなかった。本共同研究での STEM-EDS マッピングからは、構成元素が均質に分散している微構造を確認することができ、さらに別途実施した SEM-EDS での点分析 (Fig. 2) からは、Ni:Mn 比が約 1:2 であることを確認することができた。

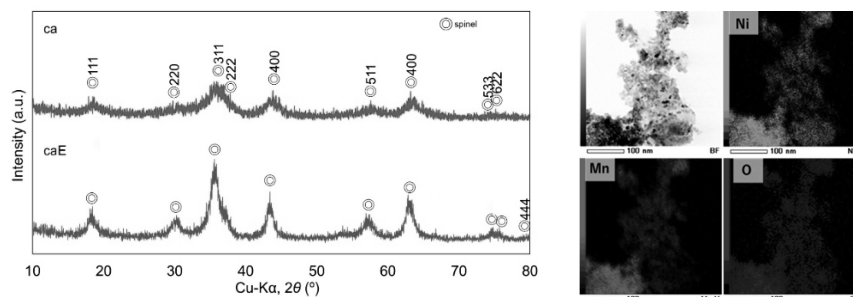


Fig. 1 XRD patterns and STEM-EDS elemental mapping ('ca' sample) of the NiMn_2O_4 powder [2].

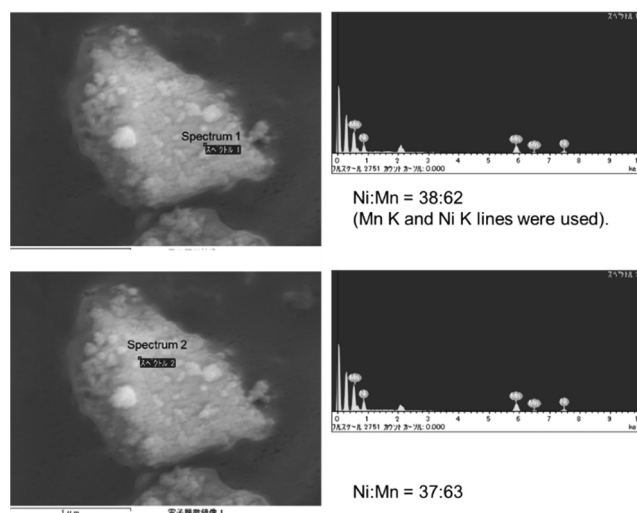


Fig. 2 Microstructure and composition of NiMn_2O_4 powder ('ca' sample) [2].

Fig. 3 に Ni フォーム上に作製した電極の CV 測定結果および充放電曲線を示す。これまでの研究でウニ状の微構造となるように微構造制御した NiCo_2O_4 系[1]には容量的に及ばないもの、スーパーキャパシタ特性示すことが明らかになった[2]。今後の共同研究では、分散性を改善した NiMn_2O_4 の微構造制御をさらに進めていく予定である。

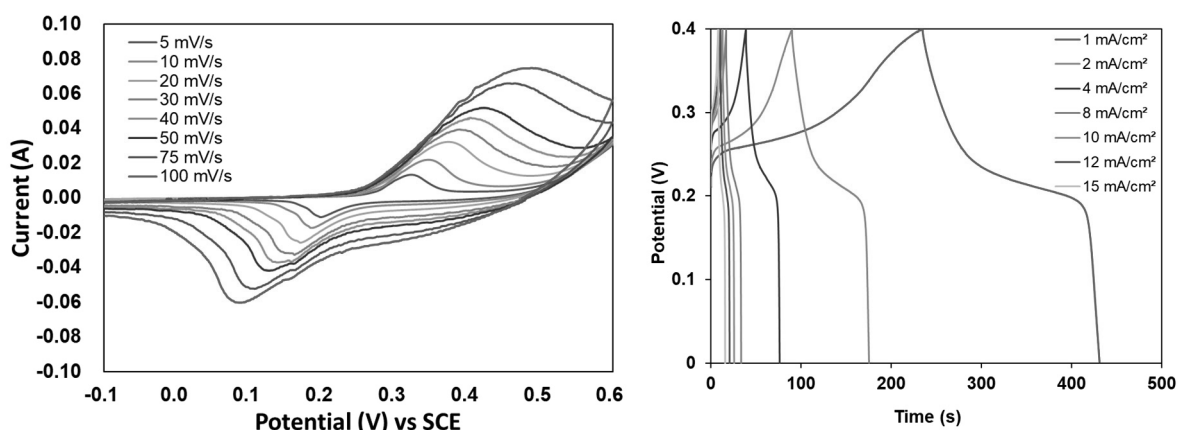


Fig. 3 (Left) Cyclic voltammetry (CV) curves with different scan rates of the NiMn_2O_4 electrodes. (Right) Cyclic voltammetry (CV) curves with different scan rates of the NiMn_2O_4 electrodes. The NiMn_2O_4 sample mass on the Ni foam was $\sim 10.1 \text{ mg/cm}^2$ -Ni foam [2].

謝 辞

本研究は、令和 2 年度接合科学研究所共同研究および科研費基盤研究(B)JP20H02431 の助成を受けて行われました。実験を担当した大学院生(当時)の石塚 光君、中村祐也君に感謝いたします。また、本研究での STEM-EDS および SEM-EDS 観察をご支援いただいた技術部の村上 猛様、塔本健次様、植原邦佳様に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] K. Fukui, Y. Nakamura, H. Abe and Y. Suzuki, "Hydrothermal synthesis and electrochemical capacitor application of urchin-like NiCo_2O_4 particles: effect of urea concentrations," J. Ceram. Soc. Jpn., 127 [11] 843-848 (2019). <https://doi.org/10.2109/jcersj2.19069>
- [2] H. Ishitsuka, Y. Nakamura, H. Abe and Y. Suzuki, "Synthesis, microstructure and electrochemical characterization of NiMn_2O_4 nanoparticles via a simple citric acid method," J. Ceram. Soc. Jpn., in press <http://doi.org/10.2109/jcersj2.21009>

(共同研究分野：ライフノベーショナル材料プロセス学分野)

目的

一般に酸化物半導体を用いたガス検知の場合、その表面に吸着酸素を負電荷吸着 (O^- , O^{2-}) させることが重要である。吸着酸素量を増やすためには、酸化物半導体の表面から内部に掛けて形成される空乏層を増大させればよい。空乏層の拡がりを可視化できれば、酸化物半導体ガスセンサの高感度化設計指針が得られる。本研究では、酸化物半導体 p-n 接合界面での表面電位計測により、空乏層の拡がりを観察すると共に微細構造との相関を明らかにすることを目的としている。特に接合界面における微細構造観察は空乏層の拡がりが酸化物半導体のどの部分から形成されているのかを明らかにするために重要である。昨年度は KPFM を用いた表面電位計測により、p-n 接合界面を形成させたコアシェルマイクロ球状粒子 (p-MgO/n-MgFe₂O₄/n-Fe₂O₃) の空乏層の拡がりを可視化した結果を報告した¹⁾が、今年度は薄膜(n-SnO₂/p-CuO/SiO₂/Si)での空乏層の拡がりを可視化した結果について報告する。

一般に、pn 接合界面から電荷が存在し難い空乏層が拡がることが知られている。空乏層が形成されると、負電荷吸着酸素量が増大し、センサ応答の増加につながる。事実、SnO₂ に CuO を担持した半導体センサが H₂S に対して特異的に高い感度と選択性を示すことが報告されている²⁾。この CuO-SnO₂ センサ素子の優れた H₂S 検知特性は、CuO(p 型)と SnO₂(n 型)間の pn 接合の形成による強い電子的相互作用に起因すると考察している。本研究では、真空蒸着法を用いて作製した SnO₂ および CuO 薄膜における断面の電位障壁高さをケルビンプローブ原子間力顕微鏡(KFM)により計測し、SnO₂ および CuO 薄膜を蒸着したセンサの 3 ppm H₂S に対する応答特性を評価した。

実験方法

図 1 に実験手順を示す。本実験では表面を熱酸化した Si ウェーハ基板(SiO₂/Si)上に Sn 及び Cu の薄膜を真空蒸着法により成膜した。Sn 線 (φ0.5 mm, 10 cm)、および Cu 粉末(粒径 100 μm, 0.16 g)を蒸着源として、真空度約 6.0×10⁻³ Paにおいて電流値 59.5 A、通電時間 5 min で抵抗加熱型真空蒸着を行った。引き続き、SiO₂/Si 基板上に蒸着した Cu, Sn, Cu-Sn 薄膜にそれぞれ 600 °C で 3 h の熱処理を施し、センサ素子とした。走査型電子顕微鏡を用いて蒸着膜の表面状態を確認し(本誌不掲載)、生成相の同定には X 線回折(XRD)を用いた。作製したセンサ素子を用いて、300 °C、250 °C、200 °C、150 °Cでそれぞれ 3 ppm H₂S に対するセンサ応答を比較した。また、前述の試料を導電性樹脂 Technovit5000 に樹脂埋めし、真空デシケーター内で脱泡・乾燥させた。その後、エメリー紙#400, #1200, #1500, #2000, #4000 の順で研磨を行い、バフ研磨をダイヤモンドスラリー(3, 1, 0.25 μm)を用いて鏡面仕上げし、コロイダルシリカを用いて化学腐食研磨し、KFM 測定用試料とした。島津製 SPM-9700HT を用いてカンチレバー幅 28 μm、力定数 2.8 N/m、走査範囲 20 μm×20 μm、走査速度 0.1 Hz の条件で膜断面の表面電位を測定した。

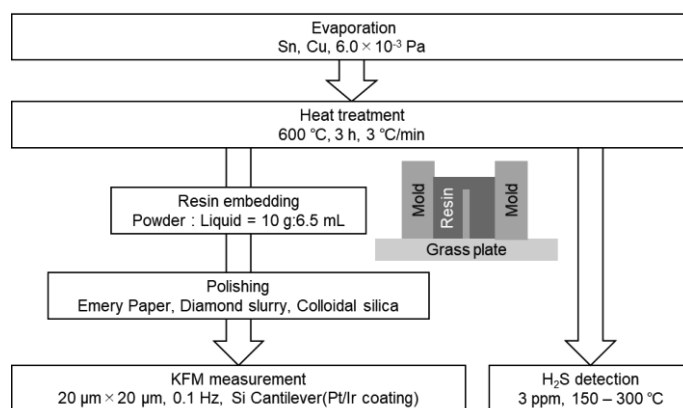


Fig. 1 Experimental procedure.

3. 結果及び考察

図2に熱処理後の蒸着膜の相同定結果を示す。素子の蒸着膜が酸化され、CuO, SnO₂それぞれが存在することが確認できる。SnO₂のICDDデータでは26.49°で第一ピーク、33.74°で第二ピークが確認できるが、蒸着膜では、

33.74°に配向していることが分かる。これは、基板であるSiによって、エピタキシャル成長していることが考えられる。また、SnO₂膜がCuO膜を覆っていることから、SnO₂のピークがCuOのピークより強く出ていると考えられる。

図3に3 ppm H₂Sに対するSnO₂、CuO-SnO₂薄膜センサの応答の結果を示す。センサ応答Sは以下の式で与えられる。

$$S = (\text{空気中の抵抗 } R_a) / (\text{被験ガス中の抵抗 } R_g)$$

図3(a)に150~300°Cの温度範囲におけるセンサ応答を示している。SnO₂およびCuO-SnO₂薄膜センサは200°Cにおいて応答の差が最も大きく、その差は2倍である。図3(b)には150~300°Cの温度範囲におけるR_aを示している。

SnO₂膜のみと比較して、どの温度域でもCuO膜と組み合わせることでR_aが約一桁増加している。これらより、p型のCuOとn型のSnO₂との界面でp-n接合による空乏層の拡大が生じ、吸着酸素の増大に寄与することで、R_aとH₂Sに対する応答が増大したと考えられる。

図4(a)にKFMを用いてCuO-SnO₂蒸着膜断面の表面電位を測定した結果を示す。SiO₂/Si基板の電位障壁(図1(b))はAからHまでの4領域を平均して、おおよそ-0.1Vであった。A-B, C-DとE-F, G-Hの間で電位障壁の挙動が異なっていたが、これはA-B, C-Dでは樹脂成分の割合が、E-F, G-Hでは銅粉末の割合が大きいことでE-F, G-Hの樹脂領域の導電性が高く、電位障壁が低くなったことによると考えられる。蒸着膜存在領域において、SiO₂/Si基板領域、樹脂領域よりも電位障壁が高くなっていた。SiO₂/Si基板側に1つ(▲)、樹脂側に1つ(●)、その中央に大きく1つ(■)と3つのピークが確認できる。CuO上にSnO₂を重ねて蒸着していることから、▲領域と●領域はそれぞれCuO, SnO₂の電位障壁であり、中央の■領域が、空乏層が拡大し電位障壁が高くなったCuO-SnO₂界面であると考えられる。

(参考文献)

- 1) C. Sakaguchi, Y. Nara, T. Hashishin, H. Abe, M. Matsuda, S. Tsurekawa, H. Kubota, Direct observation of potential phase at joining interface between p-MgO and n-MgFe₂O₄. *Scientific Reports*, **10**, 17055 (2020).
- 2) T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Sensing Behavior of CuO-Loaded SnO₂ Element for H₂S Detection. *Chemistry Letters*, **20**, 575 (1991).

(共同研究分野:ライフィノベーション材料プロセス学分野)

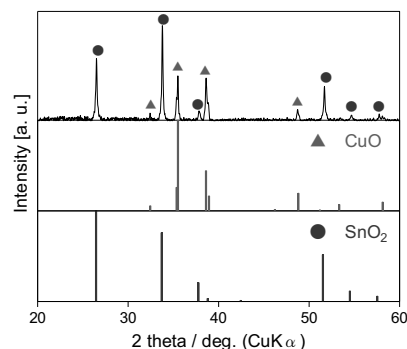


Fig. 2 XRD patterns of CuO-SnO₂. The bar graphs are based on the ICDD database of XRD patterns; CuO: 01-080-0076, SnO₂:01-077-0542.

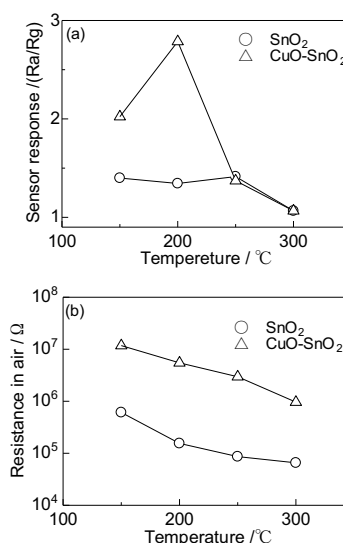


Fig. 3 Temperature dependence of (a) Sensor response to 3 ppm H₂S of SnO₂ and CuO-SnO₂ and (b) Sensor resistance in air of them.

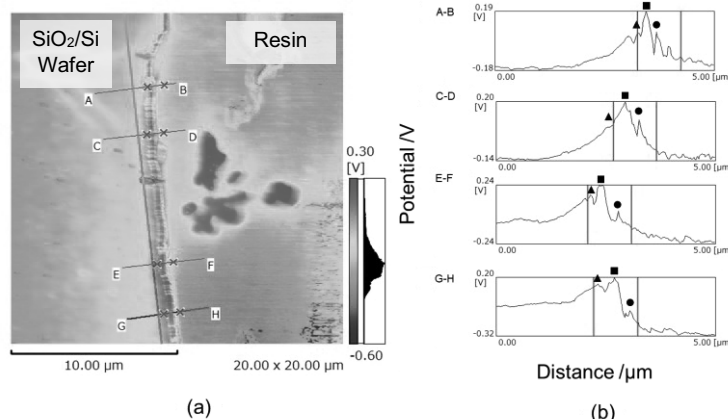


Fig. 4 Characterization of CuO-SnO₂ film in the cross-section. (a) scanning image of potential phase. (b) line profiles of A-B, C-D, E-F, and G-H. ▲ region reflects CuO, ■ pn junction, and ● SnO₂.

国際共同研究課題・研究報告書

Microstructure and Mechanical Properties of Friction Stir Processed Near- α Titanium Alloy

ハルビン工業大学 材料科学学院 Mingrun Yu

大阪大学 接合科学研究所 麻 寧緒

1. 諸言

Titanium (Ti) alloys has low density, high specific strength, excellent corrosion and high-temperature resistance. They have been widely employed as structure materials in aviation, nuclear, and chemical industries. However, the poor machinability of Ti alloys overshadows the conventional manufacturing processes. The formation of brittle undesirable phases, over-coarsened grains, and significant residual stresses, which are caused by conventional manufacturing processes, limit the use of Ti alloys. Friction stir processing (FSP), which is a solid-state approach for microstructural modification, is one of the candidates for Ti alloy manufacturing. Severe plastic deformation was performed on the base materials during FSP, resulting in the considerable grain refinement due to dynamic recrystallization. The continuous dynamic recrystallization (CDRX), which was powered by the friction heat and plastic strains, led to a stable grain size of $\sim 10 \mu\text{m}$ at 400 r/min and 95 mm/min. A further smaller grain size was obtained by using an additional cooling system, which also led to 2.7 % and 50.4 % improvement for tensile strength and elongation respectively. Zhang et al. reported that the highly refined grain microstructure, which was obtained by FSP, led to the excellent low-temperature mechanical properties of the Ti-6-4 and Ti-15-3 alloys.

Although some studies have been conducted on the FSP of Ti alloy, the following critical points were still unclear so far: (1) the mechanism of the dynamic recrystallization of Ti alloys in FSP; (2) the texture evolution of the stirred materials; (3) fracture mechanism of the friction stir processed Ti alloys. In this work, FSP was performed on TA5 alloy, which was a kind of near- α Ti alloys. The temperature distributions and material flows during FSP was simulated by coupled Eulerian-Lagrangian (CEL) method. Misorientation evolution was studied to reveal the processes of dynamic recrystallization, and texture evolution was studied by analyzing the crystal directions along the stirred materials. The mechanical properties of the processed alloy were tested. The relationship between the microstructure and mechanical properties of the friction stir processed TA5 alloy was further discussed.

2. 実験方法

In this work, FSP was performed on 5 mm thick TA5 plates, which had been cut into 250 mm long and 150 mm wide pieces. TA5 alloy is one of the α -Ti alloys, which has good corrosion resistance and mechanical properties. Illustrations of the FSP and its simulation in this study are given in Fig. 1. FSP was performed along the mid-line of the plate after the mechanical polishing on the surface of processed zone. The FSP tool was meshed with free-tetragonal elements of C3D10M. It was meshed coarsely at the holding area, whereas the elements were finer round the pin and shoulder. The diameter of the should was 12 mm and the plunge depth was 0.2 mm. The diameters of the root and top of the pin were 4.1 mm and 3.1 mm, respectively and the pin length was 2.8 mm. The near- α titanium sheet was meshed using the hexagonal elements (EC3D8RT). The elements of the FSP zone were ~ 0.25 mm long, which was about 10 times finer than other element in the rest region of the sheet. This made the model predict the material flow precisely.

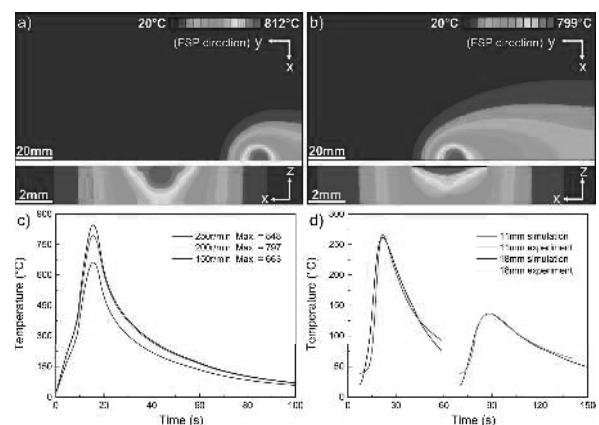


Fig. 1 Temperature histories in simulation and experiment

3. 実験結果と考察

FSP processes were simulated by CEL method. In this work, the Johnson-Cook model was used to describe the plasticity of near- α titanium alloy.

$$\sigma = (A + B\varepsilon_{pl}^n) \left[1 + C \ln \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \right] \left[1 - \left(\frac{T - T_r}{T_m - T_r} \right) \right] \quad (1)$$

where ε_{pl} is the effective plastic strain, $\dot{\varepsilon}$ is the effective strain rate, T is the processing temperature, T_r is the room temperature (20 °C), T_m is the melting temperature (1673 °C), and, the A , B , C , n and m are constants. Heat was transferred basing on Fourier law of heat conduction as follows:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (2)$$

where ρ is the density of near- α titanium alloy, C_p is the specific heat, K is the thermal conductivity, T is temperature, and t is time. The original temperatures of the workpiece and FSP tool are same with the room temperature. The simulated temperature distributions are shown in Fig. 1.

Flows of the plasticized TA5 alloy during FSP are shown in Fig. 2. In the airview (X-Y plane), the material at the AS was found to flow around the FSP tool towards the RS and the material at the RS was refilled to the back of the tool. It should be noticed that the RS material was mainly refilled to the AS and RS areas, whereas the refilling flow was weak in the middle. This was considered responsible for the internal defects, such as cavity and tunnel. The less materials refilling to the middle area behind the FSP tool could be attributed to influence of the shoulder. As shown in the profile (Y-Z plane), vortex of the plasticized materials was found between the shoulder and pin. This was caused by the downward component of the shoulder's rotation, which was tilted by 3 ° and the materials thus moved upward through the vortex partially other than refilling backward, which was in accordance with former studies. The materials flowed around the FSP tool in the cross-section (Z-X plane).

4. 結論

In this work, FSP was performed on 5 mm thick TA5 plate. The grain microstructure was highly refined and equiaxed by means of dynamic recrystallization in FSP, resulting in better mechanical properties than that of the BM. The temperature was remained below the transition point of Ti during FSP. High-temperature materials were distributed behind and at the AS of the FSP tool more than other regions. The material flowed forward to the up at the AS and backward to the downside at the RS, generally.

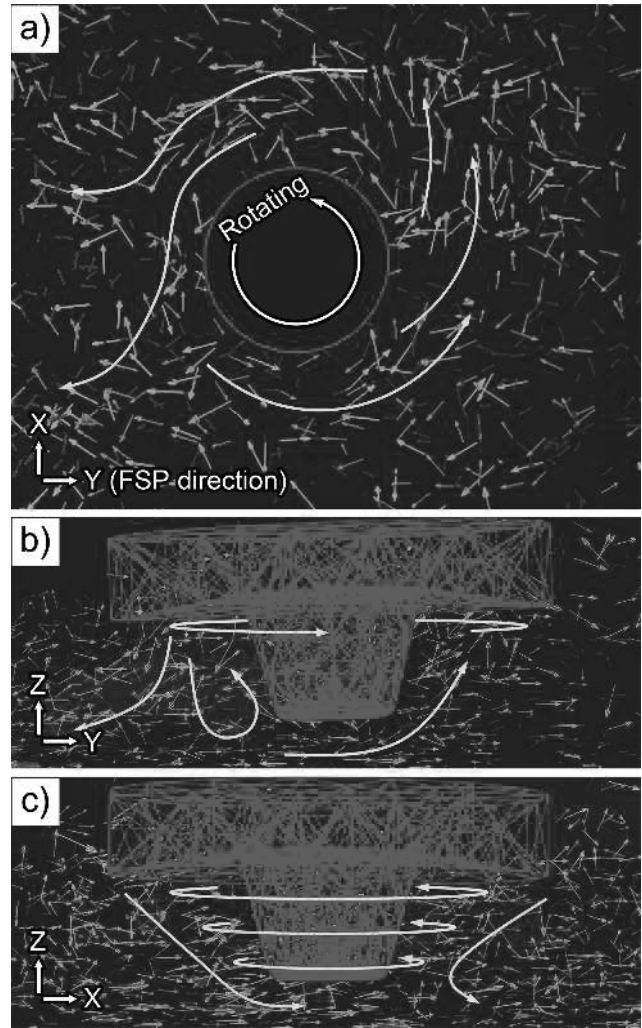


Fig. 2 Material flows at standard planes: a) X-Y plane, b) Z-Y plane, c) Z-X plane

(共同研究分野：接合構造化解析学分野)

1. Introduction

Cold-spray is a potential additive manufacturing technology, in which spray particles are deposited on a substrate by plastic impact. A successful bonding between spray particles and substrate always requires a critical velocity. When the sprayed velocity surpasses the critical value, a tight bonding between spray coating and substrate could be built. Therefore, the critical velocity is the most important parameter in cold-spray processes. In our previous work, we have created a novel method to predict the critical velocity for cold-spray. The spray particle was simplified as an atom and the cold-spray bonding was considered as a process of sprayed atom crash into the surface of substrates. Fortunately, it is easy to evaluate the energy barrier for the atomic mixture process by first principle calculations. If the kinetic energy of atoms could overcome the energy barrier, the spray atoms could enter into the substrates, which corresponds to a success bonding. Although our former model could predict the critical velocity accurately, some problems remain intractable. There are many assumptions and simplifications in our previous model. For example, it is difficult to understand why the spray particle should be simplified as one atom. It is also hard to answer the physical meaning of strain concentration zone which is used for correcting the energy barrier. Therefore, a modified model should be built to make the whole process more clearly. In the present work, an improved model has been proposed to predict the critical velocity of cold-spray systems. Here we take Cu/Al cold-spray systems as example to verify the correction of the new model and calculated method.

2. Model Description and Calculation Details

When the spray particle impacted on the substrate, a severe plastic deformation occurred in the contact interface between the spray particle and the substrate (see Fig. 1a). In the atomic scale, the spray atoms were moved to the substrate and were squeezed into the substrate (see Fig. 1b). Then a tight bonding was successfully established. During the impact process, the spray atom went through an equilibrium position with low energy state and a peak energy position with high energy state. The energy barrier of spray atoms entering into substrates can be determined by the energy difference between equilibrium position and the peak energy position (see Fig. 1c). Based on previous work, we knew that the peak energy usually appeared when spray atoms came close to substrate atoms (the vertical distance between spray atoms and substrate atoms is about 0.1 nm). The equilibrium position was determined by fully relaxing the interfacial slab, which allows the variation of lattice parameters. After that, the atoms in the sprayed layer were moved close to the surface of substrates and the top sprayed atom was fixed. Then optimizing the atomic position in the interfacial slab and the peak energy will be obtained. Different from the previous atomic impact model, a new interfacial slab model was applied to describe

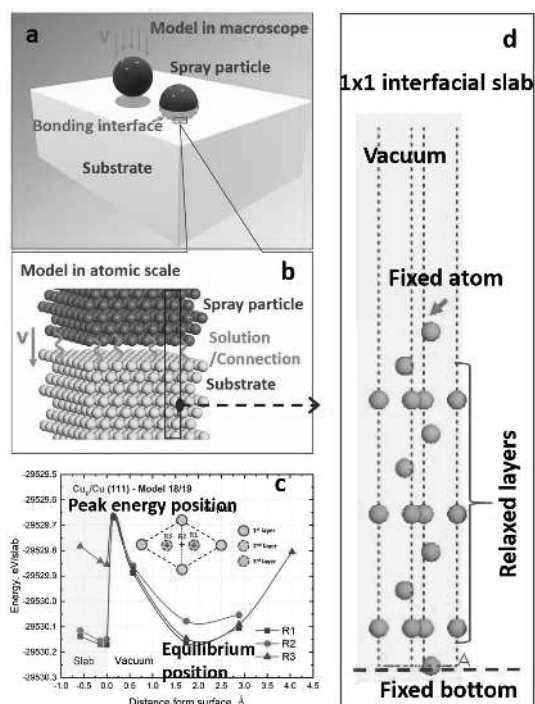


Fig. 1 Calculated interfacial models for Cu/Al cold-spray system

the bonding process of Cu/Al cold-spray systems (see Fig. 1d). The interfacial model contained some atomic layers of both spray particles and substrates. In order to be as close to the real condition as possible, the number of atomic layers should be large enough, which is sufficient to reflect the plastic deformation. Unfortunately, the thickness of plastic deformation layers was usually a few microns or more, which indicates hundreds of atomic layers. It is impossible to run such a large model by first principle calculation. Therefore, an “extrapolation” method will be applied to simplify the calculation. The energy barrier of interfacial models with different atomic layers were calculated and the relationship between energy barrier and numbers of atomic layers can be obtained. Then the real energy barrier can be obtained by extrapolating the number of atomic layers to infinity. Here we use symbol “M/N” to distinguish the interfacial models with different atomic layers. The former number M stands for the number of atomic layers for spray particles and the latter N is the number of atomic layer for the substrate. Plane (111) of Cu and Al was selected as surface structure to build the interfacial model since the plane (111) was the predominant surface plane for FCC structure. Considering the symmetry of structure, a 1x1 interfacial slab was used for calculation. There are four models will be calculated for the Cu/Al cold-spray system, i.e. Al_p/Al_s, Cu_p/Cu_s, Cu_p/Al_s and Al_p/Cu_s (The subscript p stands for spray particles and s for substrates). All calculations were performed with CASTEP code based on the density functional theory (DFT). The generalized gradient approximation (GGA) in Perdew-Burke-Eruzerh (PBE) formula was applied to describe the exchange-correlation potential. The ion-electron interaction was evaluated by ultrasoft pseudopotentials of Vanderbilt type. The cutoff energy of 450 eV was used for plane-wave expansions. The k-points meshes within Monkhorst–Pack framework were set as 11x11x1, 10x10x1 for Cu substrate and Al substrate, respectively. The geometry optimizations were considered to be converged when the energy change per atom, maximum residual force, maximum atomic displacement, maximum stress was less than 1x10⁻⁵ eV, 0.03 eV/Å, 1x10⁻³ Å and 0.05 GPa, respectively.

3. Results and Discussions

Fig.2 shows the variation in energy during the spray particle impacting on the substrate (Taking the 5/5 Cu_p/Al_s model for example). When the spray atoms come close to the substrate, there is an equilibrium position which indicates a proper distance between spray atoms and substrate atoms. Keeping on shortening the atomic distance, the atomic layers both in spray particle side and in substrate side will be compressed due to the repulsion nature among atoms. This process is accompanied by an increase in the total energy of the system to the peak. Then the atoms in the interface will change position with each other, which implies the spray atoms have been mixed into the substrate and a bonding interface have been successfully formed. Meanwhile, the total energy of slab decreases due to the compression release.

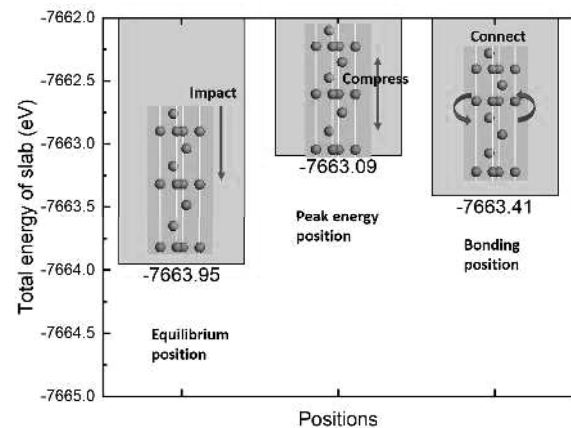


Fig. 2 Variations in energy during the impact process for the Cu/Al case.

Fig.3 shows the relationships between the energy barrier and the number of atomic layers for the Cu/Al cold-spray system. It can be seen that the energy barrier of cold-spray decreases exponentially with the increase of the atomic layer number. When the number of atomic layers is large enough, the energy barrier will tend to a constant. The calculated results also prove that the particle impact could affect a considerable depth of atomic layers, which corresponds to the experimental observations. For a real cold-spray system, it is difficult to determine the number of relaxed atomic layers accurately. But we know that the cold-spray system is usually considered as a plastic system which indicates there is a thick relaxed layer could fully absorb the impact energy. Therefore, for the Cu/Al cold-spray system, an accurate energy barrier can be obtained by extrapolating the number of atomic layers to infinity. Here we use a power function, i.e. $E_b = a + b/x^c$, to fit the relationship between the energy barrier and the number

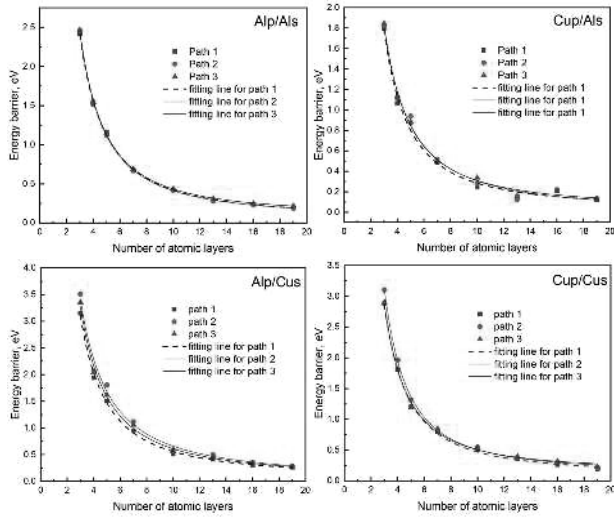


Fig. 3 The relationships between the energy barrier and the number of atomic layers for the Cu/Al cold-spray system, the relationship can be fitted by a power function, i.e. $E_b = a + b/x^c$

Table. 1 The calculated energy barrier for the Cu/Al cold-spray system

Cu/Al cold-spray system	Path 1	Path 2	Path 3	Previous study
Alp/Als	0.06 eV	0.07 eV	0.098 eV	0.089 eV
Cup/Als	0.036 eV	0.006 eV	0.042 eV	0.06 eV
Alp/Cus	0.07 eV	0.04 eV	0.06 eV	0.07 eV
Cup/Cus	0.11 eV	0.13 eV	0.16 eV	0.11 eV

Table. 2 The calculated critical velocity (v_{crit}) for the Cu/Al cold-spray system

Cu/Al cold-spray system	$v_{crit}(m/s)$ Improved model	$v_{crit}(m/s)$ former model	$v_{crit}(m/s)$ Experiments	$v_{crit}(m/s)$ FEA calculation
Alp/Als	653-834	795	797-824 [1], 721-867 [2]	760-770 [3]
Cup/Als	134-356	425	425 [4]	510-530 [3]
Alp/Cus	537-710	710	700-730 [5]	600-630 [3]
Cup/Cus	585-705	585	539-568 [1]	575-585 [3]

is the mole mass of spray materials. Although the deviation for the improved model is larger than that for the former one, it is worthy to note that our new models have more clear physical meaning without any assumptions. The deviation between the calculated critical velocity and the experimental one mainly results from the oxidation state of bonding interfaces and the influence of elevated temperature during the impact. It should note that the first principle calculation could only predict the properties of materials under the ground state. While cold-spray is usually conducted at normal temperature. The large temperature gap between the ground state and room temperature will make the energy barrier to be overestimated. Higher temperature corresponds to larger lattice parameters which is beneficial for the cold-spray bonding. On the contrary, the oxides on the sprayed surfaces will increase the energy barrier. In order to clarify the influence of oxidation on the cold-spray bonding, the bonding interface containing oxygen atom is investigated.

of atomic layers. Where a, b and c are fitting parameters, E_b is energy barrier and x is the number of atomic layers. The energy barrier also depends on the impact path which has different atomic arrangement. The calculated energy barriers are listed in Table. 1. It is exciting to see that the calculated values in present work meet that in our previous work very well. But there are some values, such as the Cup/Als and Cup/Cus cases, are slightly lower or larger

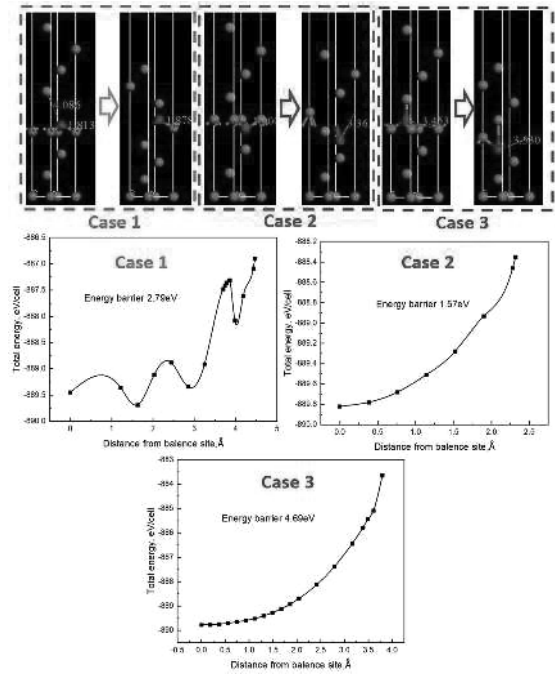


Fig. 4 Variations in energy during the impact process for the 4/4 Alp/Als interface containing one oxygen atom.

than that in our previous work.

The calculated critical velocities of Cu/Al cold-spray system are listed in Table 2. Here we use the following equation to evaluate the critical velocity $v_{crit} = \sqrt{2E_b/M}$, where E_b is the energetic barrier calculated by DFT and M

Fig.4 shows the energetic variation for the 4/4 Al_p/Al_s interface containing one oxygen atoms. It can be seen that the oxidation on the spray surface will dramatically affect the energy barrier of cold-spray. Meanwhile, the energy barrier depends on distribution of oxygen atoms. For case 2, when the oxygen atom is located on the sublayer of the substrate, the energy barrier is 1.57 eV which is close to the non-oxidation condition. When the oxygen atom distributes on the surface of substrate, the energy barrier will be 2 times or more than that without oxidation. The influence of oxidation on cold-spray bonding is quite complex. We will focus on this question in the latter study.

4. Conclusions

- (1) An improved model had been built to predict the critical velocity for the Cu/Al cold-spray system successfully.
- (2) As compared with our previous model, the new model could predict the critical velocity without any assumptions, which had more clear physical meaning.
- (3) An acceptable result could be obtained by using the new model.
- (4) The oxidation on the spray surface dramatically increased the energy barrier of cold-spray, which depended on the distribution of oxygen atoms on the spray surfaces.

5. References

- [1] M. Hassani-Gangaraj, D. Veysset, K.A. Nelson, C.A. Schuh, *Scri. Mater.* 145 (2018) 9-13.
- [2] K. Kang, S. Yoon, Y. Ji, C. Lee, *Mater. Sci. Eng. A* 486 (2008) 300-307.
- [3] M. Grujicic, C.L. Zhao, W.S. DeRosset, D. Helfrich, *Mater. Des.* 25 (2004) 681-688.
- [4] X.Ning, J.Jang, H. Kim, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7449-7455.
- [5] T. Liu, J.D. Leazer, L.N. Brewer, *Acta Mater.* 168 (2019) 13-23.

(共同研究分野：接合構造化解析学分野)

Research on Thermal Modelling of Alternating Current Square Waveform Arc Welding

Abhay Sharma

Department of Materials Engineering, KU Leuven, Belgium

1) Introduction

The instantaneous change of polarity during the welding with square waveform alternative current (AC) creates two distinct but partially overlapping weld pools. The conventional ellipsoidal heat source model lacks the versatility to embody the overlapping weld-pools in the numerical simulation. The effects of the square waveform on weld bead geometry and the chemical composition of weld bead are known for over a decade. In recent times, several new thermo-mechanical-metallurgical phenomena associated with the square waveform welding have emerged vis-a-vis ability to weld at higher velocity without compromising the weld penetration [1], the effect on the grain size and width of the partially melted zone [2], arc stability [3], and improved melting efficiency [4]. As mentioned above, a better understanding of the phenomena needs the capability of accurate thermal simulation, which in turn requires dedicated efforts towards developing a heat source model.

2) Objectives

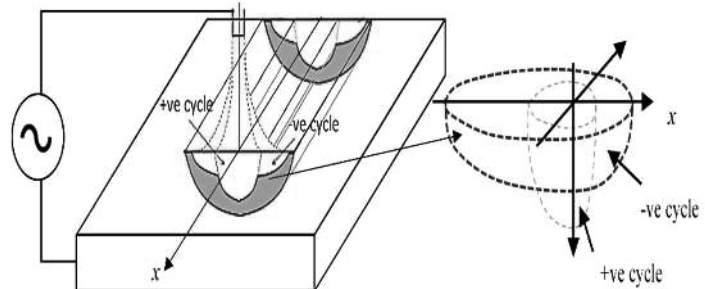
This investigation's main objective is to develop a heat source model that can be used in numerical analysis for the AC square waveform process. This work's specific investigation is to determine the optimum parameters of heat sources for a candidate material (2.25Cr-1 Mo heat resistant steel) for predicting peak temperature at different locations in the workpiece. In what follows, the experimental work followed by the development of the heat source model is given. The model is then validated, and the effect of the various process conditions on the thermal cycle is discussed.

3) Experimental procedure

A rectangular 2.25 Cr-1 Mo heat resistant steel plate of 20 mm thickness was used as the workpiece material. US-521S wire of 4 mm diameter was used as the electrode material. The combination of wire and flux materials was chosen based on the AWS classification AWS A5.23 F9P2-EG-B-3 for AC power source. PF-200 bonded flux with mesh size 10 x 48 was the flux material. The dimension of the workpiece was 300 mm X 80 mm X 20 mm, and the length of the weld run was 200 mm. The thermocouple position for temperature measurement was obtained by measuring the width, penetration, heat affected zone width and depth from the weld macrograph in the trial experiment.

4) Heat source model for AC square arc welding

The shape of the penetration profile inspires the shape of the heat source. The double ellipsoidal heat source, because of its generalization capabilities, is the most used heat sources for welding simulation. The double ellipsoidal heat source is characterized by the dimensions in lateral, longitudinal (i.e., front, and rear), and depth directions, a , b_f , b_r , and c , respectively. The cross-section of the AC square waveform weld is a composite profile of two individual penetrations because of polarity reversal. The +ve cycle produces a deep and narrow weld pool. The -ve



$$\text{if } \xi > 0 \quad Q_{g,p}(x, y, z) = \frac{6\sqrt{3}f_f Q_p \varphi}{ab_f c \pi \sqrt{\pi}} e^{-3(x-vt)^2/b_f^2} e^{-3y^2/a_1^2} e^{-3z^2/c_1^2}$$

$$\text{else if } \xi < 0 \quad Q_{g,p}(x, y, z) = \frac{6\sqrt{3}f_r Q_p \varphi}{ab_r c \pi \sqrt{\pi}} e^{-3(x-vt)^2/b_r^2} e^{-3y^2/a_1^2} e^{-3z^2/c_1^2}$$

$$\text{else if } \xi = 0 \quad Q_{g,p}(x, y, z) = \frac{6\sqrt{3}Q_p \varphi}{a_1 c_1 \pi \sqrt{\pi}} \left(\frac{f_f}{b_f} + \frac{f_r}{b_r} \right) e^{-3y^2/a_1^2} e^{-3z^2/c_1^2}$$

Figure 1 Overlapping heat sources for AC square welding

cycle, on the other hand, spreads the arc that leads to a shallow and wider weld pool. The +ve and -ve cycles have a time lag of $(1/2f)$ that corresponds to a spatial difference of $v/2f$. The preliminary investigation confirmed that the spatial difference and the time lag between the two cycles are too small to impact the thermal cycle. Therefore, two overlapping heat sources with the same origin are considered, as shown in Fig. 1.

5) Results and discussion

5.1) Model validation

The double ellipsoidal heat source dimensions can predict the dimension of the weld pool. The deviation between the measured and predicted weld-pool dimensions does not exceed 1 mm. In addition to that, the percentage prediction error for both width and depth are also not exceeding 10%. The actual weld shape is in good agreement with the simulated weld-pool shape. The shape of the heat-affected zone resembles the predicted isotherms. The simulated weld profile does not fully capture the convex shape weld metal profile. In the thermal simulation of welds, these effects, up to some extent, are addressed by considering fine meshing pattern in the weld region. However, the convex shape is primarily because of the fluid flow effects, which merits further investigation.

5.2) Relation between process conditions and the dimensions of heat source

The expansion of the weld-pool in front and rear direction (b_f and b_r) increases with an increase in the frequency. The increment is at the cost of a reduction in the weld width (a). The depth direction dimension does not change with a change in the frequency. The spreading of the centre core of the arc is restricted because of the frequent polarity reversal at higher frequencies. The lower frequency allows +ve and -ve cycles to act for a longer duration, which is a kind of anti-phasing (time lagging) in the twin-wire welding system that influences the heat transfer pattern and changes the weld microstructure. Higher frequency accelerates the influence of the arc deflection. A quick reversal of the current direction at higher frequency keeps the peak temperature low (20 and 60 Hz), creating a more considerable difference between the arc and the workpiece temperature. The combined effect of deflection of the arc and the temperature difference helps spread the arc in the longitudinal direction.

5.3) Parametric effects on thermal cycle

The thermal cycle of the AC square waveform welds is influenced by the heat input (welding current), current frequency, and EN ratio. The increase in the welding heat causes the rise in peak temperature because of the current increase. The cooling rate at 600 A is around 10.7 °C/sec. An increase in frequency causes a dip in the peak temperature. The change in frequency does not change in the heat input but changes the heat spread pattern, as discussed earlier. Due to the increase in heat spreading, the peak temperature slightly reduces at a higher frequency. The cooling rate does not alter with a change in the frequency. The EN ratio increase from 0.5 to 0.75 causes a small dip in the peak temperature and the cooling rate. The increase in the melting rate and the shallow weld pool without a change in total heat input causes the dip in the peak temperature and the cooling rates.

6) Conclusions

The modelling of the welding process based on pure heat transfer analysis is vital to understand the residual stress and distortion phenomenon. The fluid dynamics-based models provide details of the weld pool; however, they are too computationally prohibitive to implement complex welding processes or applications like additive manufacturing. Consequently, simpler heat sources like the uniform heat generation rate are used. Moreover, the interaction between the welding arc and workpiece while using the latest power sources is highly dynamic. The proposed numerical model demonstrates that the source term in heat transfer modelling is a trade-off between the physical phenomenon and the computations' complexity. The outcomes of the research presented here provide the significance of peak temperature for optimizing the heat source dimension, specifically for the AC square waveform submerged arc welding process and in general for other welding processes as well. The model can be further developed for predicting the relevant thermal and mechanical

properties of the different geometric configurations of welds like T-Joint, lap joint, and groove welding.

References

- [1] Mohanty, U.K., Sharma, A., Nakatani, M., Kitagawa, A., Tanaka, M. & Suga, T. (2018). A semi-analytical nonlinear regression approach for weld profile prediction: a case of alternating current square waveform submerged arc welding of heat resistant steel. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 140(11), 111013(1-11).
- [2] Wang, Y., Chen, M., & Wu, C. (2020). High-frequency pulse-modulated square wave AC TIG welding of AA6061-T6 aluminum alloy. *Welding in the World*, 1-14.
- [3] He, K., Zhou, Z., Wang, C., & Li, X. (2016). Arc signal analysis of square wave alternating current submerged arc welding using local mean decomposition. *Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing*, 10(9), JAMDSM0104-JAMDSM0104.
- [4] Mohanty, U. K., Abe, Y., Fujimoto, T., Nakatani, M., Kitagawa, A., Tanaka, M., Suga, T. & Sharma, A. (2020). Performance Evaluation of Alternating Current Square Waveform Submerged Arc Welding as a Candidate for Fabrication of Thick Welds in 2.25 Cr-1Mo Heat-Resistant Steel. *Journal of Pressure Vessel Technology*, 142(4), 041506 (1-11).

(Joint Research Laboratory: Energy Control Processing)

Joint research report of JIJRec program

QIN Xiaomeng, Department of Materials Science and Engineering, City University of Hong Kong

Research Activity

I studied in Osaka University, funded by 2020 JIJReC grant, as a visiting student from 1 January 2021 to 28 February 2021. I resided at Osaka University Kasugaoka House. I conducted the research under the supervision of Prof. Hidetoshi FUJII, Joining and Welding Research Institute (JWRI), Osaka University. My research work continues the line of previous work relating to alloying by friction stir processing in CoCrFeNi high entropy alloy. As a visiting student, I was also involved in the regular group meeting of the lab.

Research Results

Our previous work demonstrated that the grain refinement induced by friction stir welding (FSW) could greatly improve the strength of CoCrFeNi high entropy alloy. In this study, CoCrFeNi HEA, which has a single FCC phase, was processed by FSP with additional alumina or graphite powders. The strength of the CoCrFeNi HEA is expected to enhance via grain refinement and second phase precipitation while maintaining ductility because of its heterogeneous structure. The base metal (as-cast CoCrFeNi ingot) and alloying powder (alumina and graphite powders.) were prepared in CityU. Fig. 1 shows the summary of the experimental flow graph. Fig. 2 shows the schematic of FSP on the CoCrFeNi plate along with powders in the pre-drilled holes.

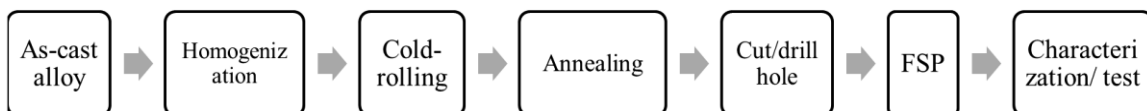


Fig. 1 The summary of the experimental flow graph.

Table 1

Detailed friction stir welding process parameters

Parameters	Values
Alloying addition	Al
Friction stir welding tool	WC- Φ 15-6-1.9
Axial force (Kg)	1500
Welding speed (mm/min)	50
Rotation speed (rpm)	300, 400

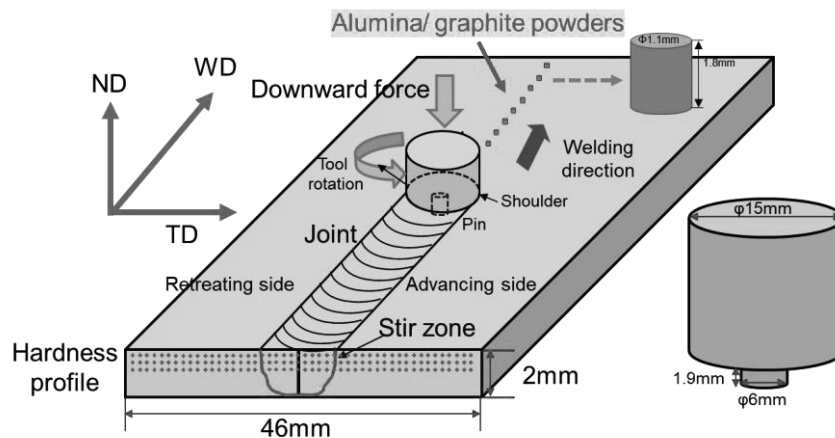


Fig. 2 Schematic of FSP on the CoCrFeNi plate along with powders in the pre-drilled holes.

All the scheduled FSP work has been finished in JWRI, while characterization and test work are also needed to do in the future. It mainly includes the following: (1) hardness profiles along the cross-section of the joints and deep microstructure analysis of the Al-addition FSPed samples; (2) all the characterization and test work of carbon-addition FSPed samples.

I would like to thank Joining and Welding Research Institute (JWRI), Osaka University, for giving financial support under JWRI International Joining Research Collaboration (JIJReC) 2020 program, opportunity and providing all the facilities to carry out the experiment. It is a great pleasure to have the opportunity to work with the excellent researchers in Prof. FUJII's lab.

Strengthening mechanism of powder metallurgy titanium material with homogeneous nitrogen solutes using core-shell structured Ti(N) powders

Dr. Tingting Song

Royal Melbourne Institute Technology (RMIT) University, Australia

1. Introduction

The interstitial solid solution behavior of nitrogen atoms dissolved in commercially pure Ti fabricated by spark plasma sintering (SPS) followed by extrusion process was investigated. Microstructural observations of the extruded (Ex) Ti-(N) samples before homogenization, ExTi-(N), revealed the nitrogen element's segregated regions as a result of a short time of SPS process. Because of the inadequate sintering time, nitrogen atoms were unable to dissolve in the α -Ti matrix homogeneously, which caused a material degradation through brittle failure initiating at high nitrogen absorbed regions. Applying homogenization heat treatment at 1123 K for 10.8 ks followed by hot extrusion, improved microstructural homogeneity and the nitrogen segregation was prevented. Furthermore, grain morphology was transformed from coarse elongated grains with substructures into refined equiaxed α -Ti grains. The yield strength and ultimate tensile strength of the Ti-(N) sample with 0.69 wt. % nitrogen reached a maximum of 957 MPa and 1117 MPa, respectively, which represented 148% and 214% increase over as-extruded pure Ti sample. In addition, the 50% enhancement of elongation of homogenized Ti-(N) alloys compared to the non-homogenizing condition was achieved. The improvement of strength and elongation were primarily attributed to grain refinement and solid solution strengthening. The quantitative evaluation of strengthening and mechanisms was discussed in detail by the Hall-Petch formula and Labusch model.

2. Experimental procedure

Commercially pure titanium, having an average particle size was $62.27 \pm 0.92 \mu\text{m}$, was used as a starting powder in this experiment. The nitrogen-soluted Ti powder named as core-shell structured Ti(N) powder, was prepared by heating a pure Ti powder in a tube furnace under a nitrogen gas atmosphere between 978 K and 1073 K for 600 s. The gas flow rate was maintained at 5 L/min. In this process, the additive nitrogen atoms dissolved into the titanium crystal lattice in a solid-state. The powder consolidation process was carried out in an SPS apparatus under vacuum ($<6 \text{ Pa}$). A batch of 200 g nitrided Ti powder was filled into cylindrical graphite die with a diameter of 42 mm. The samples were first heated to 1373 K and held at that temperature for 3.6 ks. At this temperature, a uniaxial pressure of 30 MPa was automatically applied to the sample. After the SPS process, the samples were heat-treated at 1123 K for 10.8 ks to homogenize the distribution of nitrogen atoms in the α -Ti matrix. In preparation for a hot extrusion in a final step, the samples were preheated to 1273 K for 300 s in an image furnace under an argon atmosphere (5 L/min). A hot extrusion process was subsequently performed at a speed of 6 mm/s using a 2000 kN hydraulic press (HP). The investigation of microstructure features of the extruded samples by SEM-EBSD and XRD was carried out. Room temperature uniaxial tensile tests were also conducted under a strain rate of $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

3. Results and discussion

The tensile strength increased notably as a function of nitrogen content as shown in **Fig. 1**, and the corresponding tensile properties are further summarized in **Table 1**. It is worth noting that the yield strength (σ_{ys}) and ultimate tensile strength (σ_{UTS}) were significantly improved by adding nitrogen atoms. However,

the elongation to failure decreased to 10% of the extruded Ti sample with 0.69 wt%N. The yield strength was further increased in all conditions for the specimens by homogenizing solute nitrogen atoms. For example, the sample after adding nitrogen to 0.69 wt% has an increase of σ_{UTS} and σ_{YS} by 214% and 148%, respectively, compared to extruded pure Ti samples. It is also affirmed that the elongation improved in all groups and it was up to 50% when nitrogen reached 0.69 wt%, compared to those of non-homogenizing conditions. The results clarified that the greater strength arose from the effect of grain size reduction; however, it adversely impacted the ductility of the alloy. The small grain has a large surface area, which corresponds to the larger grain boundaries region. Thus, the material deformation can be less due to a higher possibility that the dislocation motion is hindered around grain boundaries. In contrast, our current results showed improvement in elongation even though the grain size decreased substantially. It can be explained by the grain morphological changes. Substructure strengthening was also a notable contributor to the strength increment while increasing the plastic deformation resistance. However, homogenizing nitrogen atoms into the α -Ti matrix showed a great effect to transform the microstructure from substructures to equiaxed grains, which revealed less strain hardening behavior in a specific area. These results showed a better solid solution behavior, which is represented by the further increase of lattice constant expansion. Therefore, it was beneficial compensation to the ductility property of Ti material.

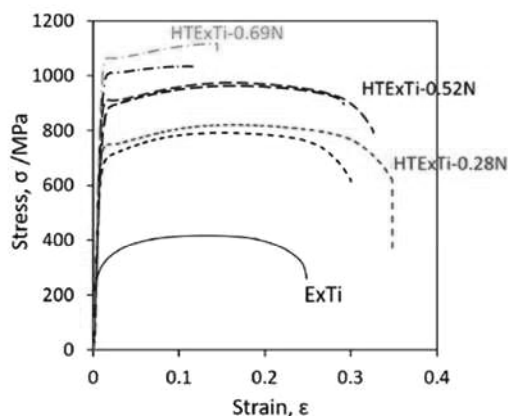


Fig.1 Tensile stress-strain curves of extruded materials with different nitrogen contents with/without homogenization step.

Table 1 Average grain size and tensile properties of extruded Ti-(N) materials.

Materials	Grain size (μm)	Young's modulus (GPa)	0.2%YS* (MPa)	UTS* (MPa)	Elongation** (%)
ExTi	22.84	94	305	450	27
ExTi-0.28N	19.98	86	670	803	31
ExTi-0.52N	18.29	89	813	972	30
ExTi-0.69N	16.47	94	902	1028	10
HTEXTi-0.28N	11.57	89	706	811	37
HTEXTi-0.52N	11.18	98	876	973	33
HTEXTi-0.69N	10.35	102	957 (+214%)	1117 (+148%)	15 (+50%)

* ExTi values used as reference to calculate %change.

** ExTi-0.69 N value used as reference to calculate %change.

4. Conclusions

The microstructure of the extruded sample containing high nitrogen concentration (0.69 wt. %) showed coarse elongated grain with substructures and nitrogen segregation regions. The uniform nitrogen distribution within the α -Ti matrix was achieved by applying the homogenization at 1123 K for 10.8 ks to the as-sintered Ti-(N) before conducting the hot extrusion process. Tensile properties of extruded Ti with 0.69 wt.% N samples were extensively increased to 214% (σ_{YS}) and 148% (σ_{UTS}) compared to those of extruded pure Ti samples. The achievement of high strength Ti-(N) sample was mainly attributed to the mechanism of nitrogen solid solution strengthening, in agreement with the Labusch model.

Published paper under the support of the program:

A. Issariyapat, P. Visuttipitukul, T. Song, A. Bahador, J. Umeda, M. Qian, K. Kondoh: Tensile properties improvement by homogenized nitrogen solid solution strengthening of commercially pure titanium through powder metallurgy process. *Materials Characterization* 170 (2020) 110700.

(国際共同研究分野: 複合化機構学分野)

1. Introduction

Seam-welded pipes have been widely used in industrial fields such as pressure vessels and cylindrical shell structures. The deformation problem induced by welding process is quite prominent and common due to lower structural stiffness in thin-walled pipes. In this study, the welding deformation in seam-welded pipes with different diameters (D60 and D180) were investigated by both experiments and numerical simulation. A hybrid computational model was proposed for welding numerical simulation of thin-walled pipes to improve modelling and calculation efficiency. Welding inherent deformation components correlated with pipe diameter were clarified using the proposed hybrid computational model.

2. Numerical modelling

Sequentially coupled thermal-mechanical analysis was employed in the half model based on symmetry. The transient thermal field was firstly calculated based on the thermal model in Fig.1(a), and the nodal temperature history was mapped to the hybrid mechanical model in Fig.1(b) as a thermal load in the following analysis. In Fig.1(a), the thermal model included a fine mesh part near the weld line and a coarse mesh part away from the weld line to avoid the additional processing of mesh generation in transition zone. The heat transfer between the two parts was controlled by the thermal contact relationship: $q = k(T_A - T_B)$.

In Fig.1(b), solid elements and shell elements were both included in the hybrid mechanical model, considering that shell elements were more suitable for deformation calculation in thin-walled structures even with a lower mesh density, and the solid elements could model the localized details near the weld line where a relatively fine through-the-thickness mesh was required. In the shell-to-solid interface, the shell to solid coupling method based on Abaqus was employed to assemble constraints that couple the displacement and rotation of each shell node to the average displacement and rotation of the solid surface in the vicinity of the shell node. In this way, the rotational degree of freedom of shell elements could be coupled with solid elements.

3. Results and Discussions

The welding deformation in D60 welded pipe using regular full solid model and hybrid model was compared in Fig.2. It indicates that the hybrid computational model could obtain nearly the same welding deformation as regular model both in deformation modes and values. For straight seam-welded pipes, there was a combined form of welding deformation incorporating the change of roundness and longitudinal bending. The longitudinal bending is to the weld side. And for the deformation on the circumference, it shows that the welded pipe presents a convex shape. The maximum distortion can be observed in the cross section of two ends of the weld line.

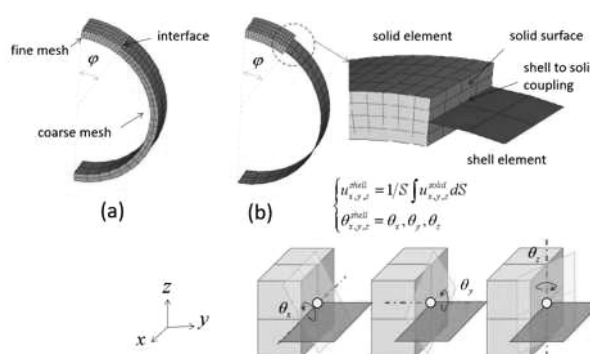


Fig. 1 Schematic of hybrid FE model of pipe seam welding (a) heat transfer model: (b) mechanical model

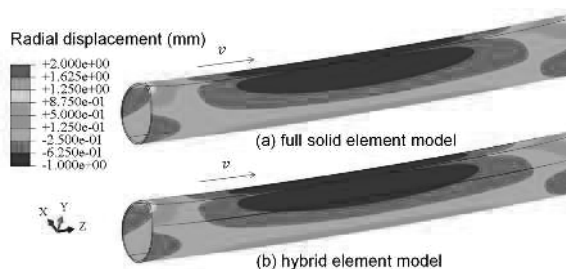


Fig.2 Welding deformation in radial direction based on regular model and hybrid model

As shown in Fig.3a-b, the bending deformation simulated with regular model (D60-A and D180-A) and hybrid model (D60-B and D180-B) was both agreed well with measured results. For weld side in Fig.3a, the bending direction is to the weld side with large curvature near the two ends of the welded pipe and small curvature in the middle part. D180 pipe presents a larger longitudinal bending deformation comparing with D60 pipe. Fig.3b shows the bending direction on the opposite side of the weld is the same as the weld side with lower magnitude. And the maximum curvature can be observed in the middle part. In comparison with D60 pipe, the bending in D180 pipe is small enough, which suggests that the D60 welded pipe has a global bending deformation in the axial direction, while a single-sided bending deformation is produced in D180 welded pipe. Fig.3 c-d shows that the cross sections of two ends of the welded pipe presented larger radial deformation than middle one due to the longitudinal bending along the weld line. And the roundness error in the cross section of welding stop side (L500) was slightly larger than that of welding start side (L0). Fig.3c also shows that the inward radial deformation of L0 and L500 sections appeared at about 45 degrees and further from the weld line on the circumference. In Fig.3d, the radial deformation of L500 section in D60 and D180 welded pipes was compared. It clearly shows that the pipe with larger diameter has a much greater radial deformation, and the inward deformation on the circumference is closer to the weld line.

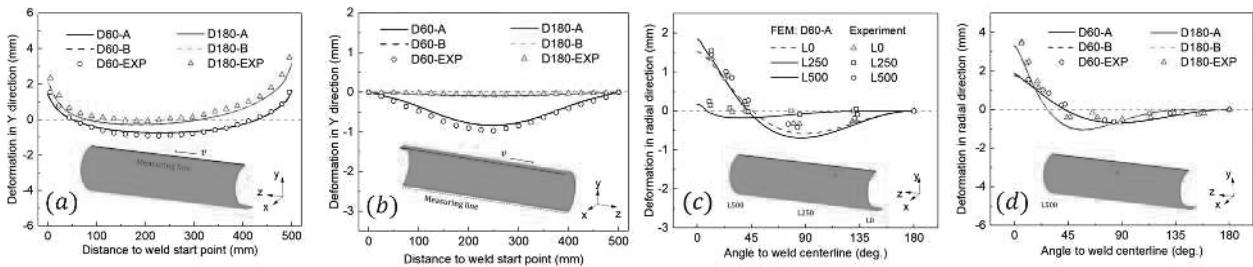


Fig.3 Welding deformation by simulation and measurements: (a)-(b) axial bending; (c)-(d) hoop bending

Fig.4 shows that the shrinkage in hoop direction increases with the increasing pipe diameter, and the increase become very limited when the diameter is greater than 180 mm. For the bending deformation in hoop direction, it decreases as the pipe diameter increases. In Fig.4b, it can be found that the shrinkage in axial direction among the pipes with various diameter has no significant difference.

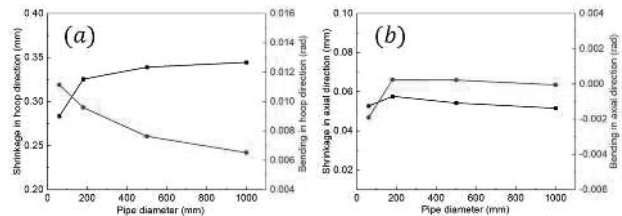


Fig.4 Welding inherent deformation in seam welded pipes with different diameters in (a) hoop and (b) axial direction

4. Conclusions

- (1) A hybrid computational model was proposed for the welding simulation of thin-walled structures to improve modelling and calculation efficiency, the simulated results agreed well with both regular FE model and measured data.
- (2) Welding deformation in thin-walled pipes presents a combined form incorporating convex bending on the circumference and axial bending toward the weld side in addition to the shrinkage in both directions. The maximum distortion occurs in the two ends of weld line. The convex bending on the circumference is attributed to the fact that larger compressive plastic strain was generated on the inner wall due to its higher constraints than the outer side.
- (3) Pipe diameter only has an effect on the value of welding inherent deformation components, but not on the deformation modes. A larger correlation was observed between the pipe diameter and the shrinkage and bending in hoop direction, while the deformation in axial direction were less influenced.

(共同研究分野：接合構造化解析学分野)

1. Introduction

Ti3Al-based alloys have good comprehensive properties and are considered to be a new high-temperature structural material in the aerospace field, especially in thin-walled structures^[1-3]. Nearly all those structures using this alloy have welded joints. The thin-walled structure is prone to buckling distortion during the welding process, which seriously affects the performance and Quality of the welded structure. Further loading of a structure that has already buckled may result in significant and somewhat unpredictable deformation, which may result in a complete loss of the bearing capacity of the member. Therefore, how to predict and control the buckling deformation generated during the welding of thin plates has important theoretical and practical significance.

In this paper, according to the Low stress no distortion theory and the principle of welding stress and strain described by Dieter Radaj to design M-EBW to control plastic strain by applying synchronous preheating heat sources. Use M-EBW to apply preheat sources on both sides of the front of the molten pool to form tensile stress in this area. Then reduce the compressive plastic deformation of the front and both sides of the molten pool during the welding process to reduce the welding buckling deformation. Corresponding measures are taken to prevent the transient instability deformation of the workpiece under the joint action of the welding temperature field, so as to ensure that the effective "temperature difference tensile effect" follows the welding heat source, and quantitatively controls the longitudinal compressive plastic strain of the weld. The multi-beam electron beam welding experiment was carried out on Ti3Al alloy, while the sheet metal welding distortion and residual stresses were measured and analyzed. The finite element model was used to simulate the temperature distribution and stress evolution of the thin plate. The analysis results were verified through experiments, and the effect of multi-electron beam on stress and strain during welding was discussed. The control mechanism of buckling distortion in bead-on-plate welded joint was clarified employing by FEM analysis. Ti3Al alloy sheet multi-beam electron beam welding technology research, while the sheet metal welding distortion and stresses revolution were measured and analyzed. M-EBW change the residual stress field and to redistribute it, and using M-EBW technology can achieve the effect of low stress and no deformation after welding.

2. Research methods

Test material is 1.3mm thick Ti3Al alloy sheet. Its size is 300mm x200mm x1.3mm. Its chemical composition as shown in the Tab1, and its mechanical property as shown in Fig1.

Tab1. Chemical composition of Ti3Al alloy (mass wt,%)

Nb	Al	O	H	N	C	Ti
31.88	13.07	0.056	0.00013	0.015	0.03	Bal.

Experiments using electron beam welding equipment ZD150-15MHCV3M, and the degree of vacuum requires less than 5×10^{-4} Pa. Electron beam welding process parameters are as follows: Accelerating Voltage $U_a = 90$ kV, Welding Current $I_b = 13$ mA, Focusing Current $I_f = 1800$ mA, Welding Speed $v = 24$ mm / s. Multi-beam electron beam welding adjust the scanning track, beam energy ratio, beam number and spacing of multi-beam beam to carry out the electron beam welding. Obtain one

conventional electron beam welding and three multi-beam electron beam welding process parameters. Namely conventional electron beam welding, welding and after welding both sides of the slow cooling, preheating before welding + welding + slow cooling after welding, welding and slow cooling after welding, and numbered EBW, DS1, DS2, DS3. Using altimeter and slide calliper rule measured the size of Welding Parts before and after welding. Welding Parts deformation amount obtained include horizontal, vertical, angular deformation and deflection.

3. Results and Discussions

The simulation model can be verified by the weld shape. The weld area is determined by the melting point (1779°C) of Ti3Al alloy .as shown in the fig.1. Because the frequency of thermocouple can not satisfy the temperature fluctuation of multiple preheating beams, the simulation model can be verified by the weld shape and residual stress instead of the temperature curve. Table 3. Simulation and experimental results of multi-beam preheating electron beam welding (ebw) with parameters are shown in Fig. 7. The calculated geometry of the fusion zone is determined by the fusion temperature of SUS304 stainless steel (1440 °c) . Compared with the results of Fig. 1, the experimental weld appearance is basically consistent with the simulated weld appearance.

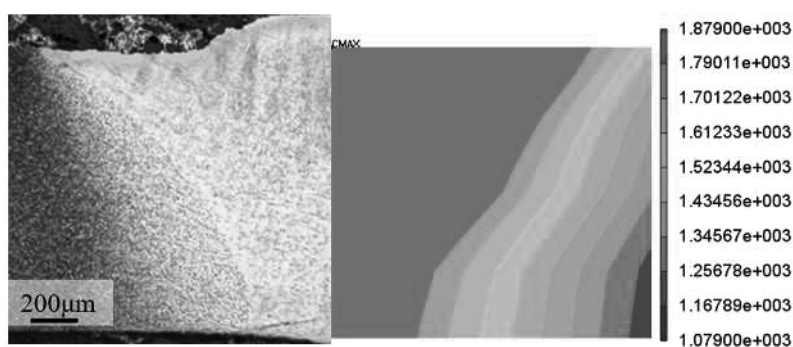


Fig1.The weld configurations of EBW

5. Conclusions

- (1) Multi-beam electron beam welding by both sides in the bath after a simultaneous auxiliary heat source. We can achieve a lower residual stress and control welding distortion of purpose by adjusting the temperature gradient zone of plastic deformation.
- (2) Different variant of multi-beam electron beam welding parameters have different deformation. Transverse and longitudinal welding deformation is reduced 40%, angular distortion decreased 17.5%, and the deflection in the opposite direction down 13%. Multi-beam electron beam welding can control the welding residual stress and the welding deformation.
- (3) Multi-beam electron beam welding get better weld quality, and welding residual stress peak decreased by 30%. The residue on the entire welding parts should be distributed more evenly. The multi-beam electron beam welding can reduce the welding residual stress.

(共同研究分野：接合構造化解析学分野)

1. Introduction

As the demand of reducing the emission of climate-damaging gases like CO₂, it is very significant to apply lightweight materials in the automotive and aerospace industries. Due to their superior weight-specific mechanical properties, carbon fiber reinforced plastics (CFRP) are highly favorable in aerospace and automotive applications. However, their brittle failure behavior limits the structural integrity and damage tolerance in case of impact or crash event respectively. Metallic materials are comparatively ductile but heavy. In recent years, hybrid components and structures made up of metal and CFRP gain high attention as two types of materials can be combined in a manner to offset the drawbacks of every single material and an optimum of mechanical properties can be reached. The joining or hybridisation of the metallic component and CFRP can be mainly achieved by different approaches. Laser welding is an advanced approach which is able to join CFRP and metal. During the joining process, the laser beam heats and melts the plastic components and promotes the mechanical and chemical adhesions between two components. However, due to high energy input and fast cooling, the residual stresses appear, which affect the mechanical performance. Figure 1 (a) shows the sketch of bonding CFRP-metal hybrid sample using the laser welding technology which was performed at Joining and Welding Research Institute of Osaka University. The aim of this work is to measure and analyze the residual stresses in the CFRP-steel hybrid component.

2. Residual stress measurement

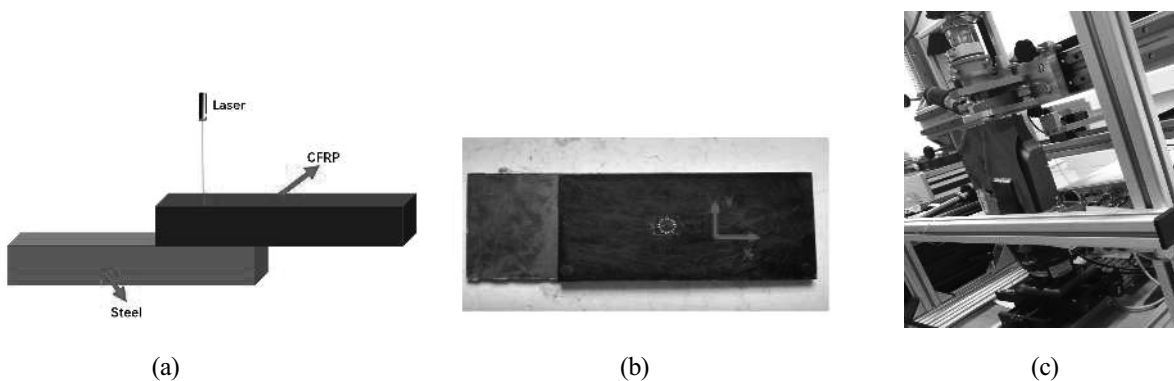


Figure 1: (a) sketch of bonding CFRP and steel using laser welding technology, (b) the bonded CFRP-steel hybrid component, illustrating a used strain gauge attached at the center of the CFRP sample for residual stress measurement using hole drilling method and (c) experimental device of hole drilling method for measuring residual stresses.

The measurement of residual stress can be generally classified as non-destructive, semi-destructive and destructive. Each method has its own advantages and boundaries. The most widely used non-destructive method is X-ray diffraction (XRD), which is capable of providing reliable near-surface residual stress measurements in crystalline materials. However, this technique fails to measure the residual stress in CFRP and hybrid component. This constraint holds for synchrotron and neutron diffraction on this regard. The well-known semi-destructive approach is the hole-drilling method (HDM), which has been standardized in ASTM E837-13a. This standard describes the process from the attachment of the strain gauge rosette to the drilling of a hole for relieving the residual stresses as well as the determination procedure of the original residual stresses from the measured strains. The HDM is capable of providing reliable results within the range of 10 to 800 μm from the specimen surface of various materials,

such as metal, polymer and composite. HDM was utilized in this work for measuring the residual stresses of CFRP-steel hybrid component which was carried out at Kassel University in Germany, see Figure 1(c) for the experimental device. In the process of HDM, a small hole at the geometrical center of the strain gauge attached on the surface of the sample was incrementally drilled. A small drilling step size of 20 μm was utilized for ensuring the quality of the measured strain, e.g. having a smooth strain profile across the piles. Note that the residual stresses cannot be directly measured but need to be evaluated upon the calibration coefficients and the measured strains during drilling. The calibration coefficients were calculated by using finite element analysis (FEA) based on the real material properties of the sample.

3. Results and Discussions

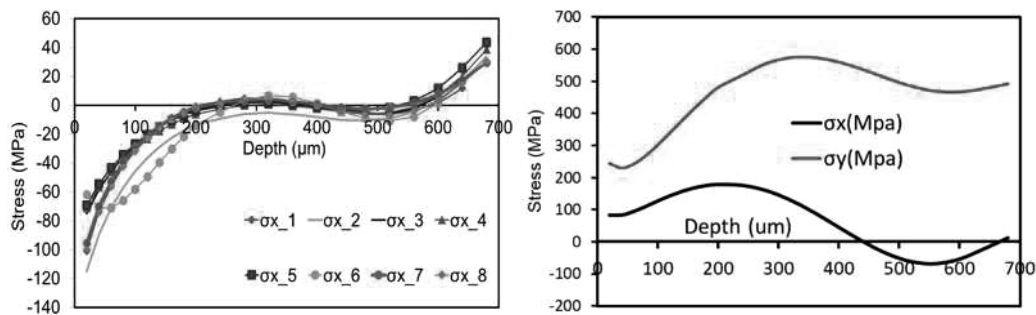


Figure 2: Measured residual stresses (a) σ_x at the center point of the CFRP side (b) σ_x and σ_y at the center point of the metal side.

Figure 2(a) provides the in-depth residual stress σ_x at the middle point of the CFRP side, where a special strain gauge with 8 rosettes was used for obtaining sufficient strain information during drilling. It can be seen that at the surface of the samples the residual stresses are characterized with compressive stresses with the value of -70 MPa. Also, it can be clearly seen that all combinations show the same results except the combinations of 2 and 6. As the depth increases, the residual stresses are reduced and then switched to tensile stresses at the depth of 500 μm . Deeper in the material, residual stresses start to diverge strongly (from a surface distance of about 0.7 mm, not shown for the sake of clarity), as the surface strain response becomes insensitive to the effects of residual stresses existing at increasing distances from the measurement surface. Figure 2(b) shows the residual stresses σ_x and σ_y at the middle point of the metal side of the sample where the standard strain gauge was used. It is seen that σ_x and σ_y are tensile stresses with the value of 100 and 250 MPa respectively close to the surface of the sample. As the depth increases, the values are increased and reach the maximum values of 180 MPa and 580MPa at the depth of 200 μm and 350 μm respectively.

4. Conclusions

- (1) The CFRP-steel hybrid samples were fabricated by using laser welding technology.
- (2) The evaluation formalism for orthotropic materials was employed for measuring non-uniform residual stresses in hybrid materials. The calibration coefficients were calculate based on the real material type and geometry of the samples.
- (3) Residual stresses of the CFRP and steel sides were measured through hole drilling method and then analyzed.

As the future work, the CFRP-steel hybrid samples will be bonded by using laser welding technologies with different laser energy values and residual stresses of these samples will be measured through hole drilling method. The measured residual stresses will be compared with numerical simulations. A relation of input laser energy and residual stresses is expected to be established.

(共同研究分野：接合構造化解析学分野)

1. Introduction

Wire and arc additive manufacturing (WAAM) has gained increasing attention in the last few decades. Compared with other additive manufacturing technologies, such as laser additive manufacturing, electron beam melting, and micro-droplet deposition manufacturing, WAAM has many advantages in fabricating large-scale metal components, including high deposition rate, good product quality, and low equipment cost. Microstructure and micro-segregation are two key factors directly affecting the macroscopic mechanical properties. In order to further improve the quality of the WAAM components, the mechanism of microstructure evolution and element re-distribution during the solidification process should be investigated.

2. Calculation details

In this work, PF simulations were conducted to incorporate the solidification parameters, namely temperature gradient and solidification speed. PF simulations incorporating these solidification parameters were then conducted. The relationship between the controllable process parameters and the microstructure evolution, as well as the micro-segregation was revealed through combination of the FE and PF models

To simulate the microstructure of the WAAM-deposited ER2319 alloy, the quantitative PF model was employed to simulate the solidification process within the molten welding pool. Since Al and Cu are the main elements in the ER2319 alloy, the material was assumed to be an Al-Cu binary alloy in the PF simulations.

3. Results and Discussions

In this study, two groups of process parameters were selected to investigate the influence of the substrate moving speed and the current on the microstructure and micro-segregation. In the first group, the current was fixed at 180 A, and the corresponding substrate speed varied from 3 mm/s to 5 mm/s. As discussed above, the microstructure and solute distribution could be obtained via the FE model combined with the PF model.

Fig.10 (a-c) illustrates the concentration field of the Cu element simulated via the PF model under the process parameters of 180 A-3 mm/s, 180 A-4 mm/s, and 180A-5mm/s, respectively. The substrate speed was left as the only variable parameter in this group. It is evident that the substrate moving speed in WAAM has a great influence on the morphology and size of the dendrites. The primary dendrite arm spacing (PDAS) grew significantly upon increasing the substrate moving speed, because the increased speed could rapidly reduce the temperature gradient. According to Hunt's model [32], the PDAS increases as the temperature gradient decreases, meaning that the PF simulations were qualitatively consistent with Hunt's theoretical model.

Graphs of solute concentration along the selected lines are shown in Fig. 10(d,e). Fig. 10(d) displays the concentration distributions along the lines ①, ②, and ③, which pass through the column dendrites in Fig. 10(a-c), respectively. The concentration exhibits a similar distribution pattern along the three lines. The lowest solute content is found in the solid phase, while a sharp increase appears in the area close to the interface. The concentration reached the peak ahead of the interface, and then declined gradually in the liquid far away from the interface. Furthermore, by comparing the three curves, it can be found that a higher substrate moving speed contributed more solute content to the solid phase. This phenomenon can also be detected in Fig. 10(e), which illustrates the concentration distribution perpendicular to the dendrite growth direction. Additionally, the solute concentration reached a peak in the interdendrite region of the two primary dendrites, and the concentration inside the dendrites increased upon increasing the substrate moving speed.

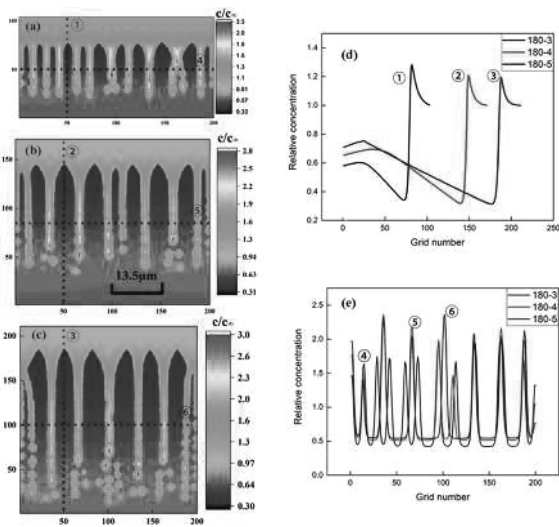


Fig. 1 Growth of solidification dendrites and concentration field of the Cu element determined via the PF model at $t=24500\Delta t$ with process parameters of (a) 180 A-3 mm/s, (b) 180 A-4 mm/s, and (c) 180 A-5 mm/s. (d, e) Concentration distribution along the selected lines in (a-c).

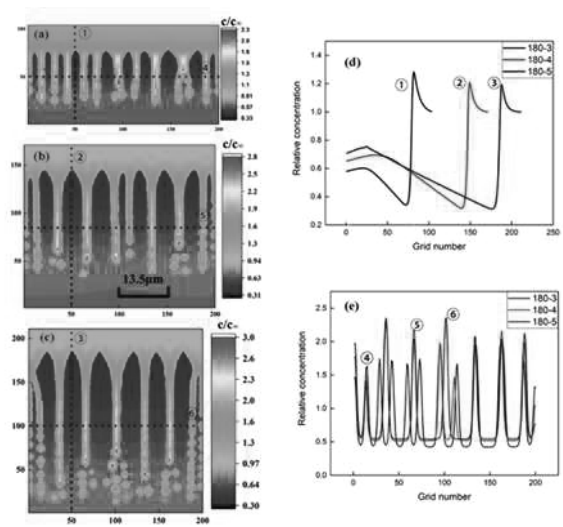


Fig. 2 Growth of dendrites and concentration field obtained via the PF model at $t = 24500\Delta t$ with process parameters of (a) 180 A-5 mm/s, (b) 200 A-5 mm/s, and (c) 220 A-5 mm/s. (d, e) Concentration distribution along the selected lines in (a-c).

In the second group, the moving speed of the substrate was fixed at 5 mm/s, while the current was set to 180 A, 200 A, and 220 A. Fig. 2 (a-c) illustrates the microstructure and concentration field simulated via the PF model under the process parameters of 180 A-5 mm/s, 200 A-5 mm/s, and 220 A-5 mm/s, respectively. The PDAS decreases slightly with increasing the welding current. Furthermore, the concentration distribution along the lines normal to the growth direction and through the column dendrites resembles the results in Fig. 1. This means that the moving speed of the substrate and the current have a similar influence on the microstructure and solute distribution; however, the effect of the substrate moving speed is more obvious. It should be noted the excessive heat input prolongs that the Cu concentration in the interdendritic region had no evident change as the current increased. This phenomenon can be seen from the maximum values of the color bars in the concentration field; it is due to the fact that the solidification speed, which is a function of the substrate moving speed, is fixed in this group. However, the growing current leads to an increase in the temperature gradient in the molten pool, which in turn results in the transient cooling rate (the product of the temperature gradient and the solidification speed) increasing. The higher the cooling rate in the solidification process, the higher the offset degree in the phase diagram. Therefore, the concentration of Cu in α -Al increases with the current even if the moving speed of the substrate is kept constant.

4. Conclusions

- (1) The PDAS decreased slightly upon increasing the current, but the substrate moving speed had a larger impact on the PDAS, which grew significantly with increasing the substrate speed.
- (2) Micro-segregation appeared in the solidification process, and it was found that the increasing current and moving speed of the substrate contributed to improving the Cu solubility inside the dendrites.

(共同研究分野：接合構造化解析学分野)

1. Introduction

The bonding mechanism in cold spray is still much debated even-though this process has been widely applied and practiced. As the particle surface undergoes plastic deformation the oxide scale fractures into discontinuous segments which allows contact of the clean metallic surface and thereby bonding formation. This was also confirmed by our previous TEM observation in cold sprayed Cu deposits recently. From the quality of the cold spray metallic deposits, making clear of the detailed distribution of the interfacial oxide scale helps to predict and tailor the microstructure and thereby the properties of the deposits. However, quantitative tracking of the oxide scale during bonding formation is desired but has not been realized yet by numerical simulation. On the other hand, it is known that for ASI and material jetting fragmentation bonding mechanism, the critical velocity is directly linked with the phenomenon occurs when a successful bonding is formed. However, the bonding criterial for ‘oxide scale breaking up’ has not established yet although it is demonstrated and accepted by more and more researchers.

2. Calculation details

In this work, the oxide scale break-up governed bonding mechanism was further developed by quantitatively tracking the oxide scale at the inter-particle boundary during bonding formation. Cu was chosen as an example and oxide scale was quantitatively tracked for the first time by numerical simulation through a newly developed material mode. Following this approach, the ratio of the fresh metal contact area along the inter-particle boundary was estimated as a function of the particle impact velocity. Experimental examinations of the interfacial microstructure by TEM and uniaxial tensile test of the deposit along through-thickness direction are well in line with the simulation results. Finally, based on the oxide-scale break-up bonding mechanism, a cold spray bonding criteria was established from the energy balance perspective, which is reconcilable with the jetting and ASI mechanisms and allows predict the deposit properties from impact velocity. The widely used Lagrangian algorithm was employed for simulation. Figure 1 shows the schematic diagram of the geometric model for particle impact simulation. To realize the oxide scale on surface of both the Cu particle and the Cu substrate, a core-shell structured meshing strategy was used as shown in Fig.1. A 50 nm thick oxide scale shell was fixed on the Cu. The mesh size was 0.5 μm in the impact region (meshing resolution of 1/56 dp). The bottom of the substrate is constrained.

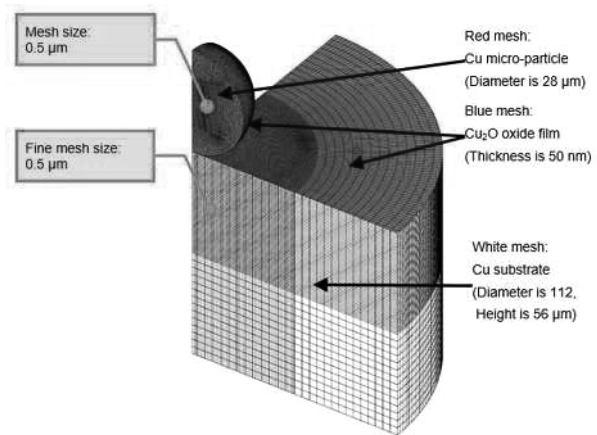


Figure 1 Finite element model setup for a single particle impact.

A 50 nm thick oxide scale shell was fixed on the Cu. The mesh size was 0.5 μm in the impact region (meshing resolution of 1/56 dp). The bottom of the substrate is constrained.

3. Results and Discussions

Figure 2 shows the snapshots of the temperature (TEMP), effective plastic strain (PEEQ) and experimental cross section observations of the particle deposited on the substrate at different impact velocities at the time the particle impact induced plastic deformation just finished. Similar to the previous experimental and simulated results [18, 23, 53], the plastic deformation at the particle boundary is inhomogeneous for an individual particle. That is high plastic strain and high temperature rise is generated at the rim of the boundary while the center of the boundary undergoes much lower plastic strain and lower temperatures. On the other hand, as the impacting velocity and thereby the kinetic energy of the Cu particle increases, the plastic deformation at the boundary becomes more intensive and the high plastic strain area is greatly expanded suggesting and thereby more fresh metal contact formation at the

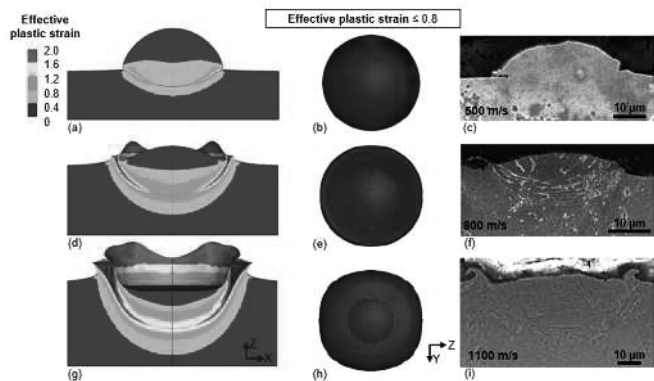


Fig.2. Contours of the effective plastic strain (a, d and j), temperature (b, e and h), of the 28 mm diameter Cu particles deposited on Cu substrate at different particle impact velocities of 500, 800 and 1100 m/s. (d), (h) and (i) are experimental observation of the polished cross sections of the Cu particles deposited at corresponding particle impact velocities showing the high accuracy of the newly developed material mode.

boundary. As the particle impact velocity increases to 800 and 1100 m/s, evident material jetting can be observed at the rim of the particles and much higher temperature (Figs.2a, d, e and PEEQ (Figs.2b, e, h) can be observed at the regions close to the jetting. It can be derived from Figs.2a, e, i and b, f, j, that the maximum local strain increases from 3.5 to 3.8 and 4.3 as the impact velocity increases from 500 m·s⁻¹ to 800 m·s⁻¹ and 1100 m·s⁻¹. Meanwhile, the highly strained region extends with the increasing particle impact velocity. It is worth noting that, at each particle impact velocity, the final morphology of the experimentally deposited Cu particle agrees well with that of the simulated one. This confirms the validity of the simulated results in this work. According to the oxide scale break-up mechanism, the fresh metal contact can be only formed in between the cracked oxide scale segments. Because of the brittle nature of the oxide scale (ceramic), it is rational to assume that the surficial oxide scale on the Cu feedstock powder cannot be plastically extended during the particle impacting. In the present work, the high accuracy of the modeling by using the newly developed material mode allows precisely predicting the ratio of the fresh metal exposure and thereby the bonding quality.

4. Conclusions

- (1) Quantitative tracking of the oxide scale on feedstock particle during high-velocity impact in cold spray was realized by numerical simulation. Oxide scale break-up induced fresh metallic contact at the inter-particle boundary dominates the particle bonding formation.
- (2) For an individual particle, heterogeneous plastic deformation of the particle makes oxide scale segments mainly concentrated at the center while a large area of clean metallic bonding was formed at the rim of the interface. As the particle impact velocity increases from 500 to 1100 m/s, the metallic bonding area increases from 29.6% to 94.1% of the total inter-particle boundary well supporting the tensile mechanical properties.

(共同研究分野：接合構造化解析学分野)

1. Introduction

Laser joining steel with Carbon Fiber Reinforcement Plastic(CFRP) in the manufacture of automobile could not only reduce the total weight but also save the energy consumption. In this research, dual phase steel DP590 was joined with CFRP by laser welding technology. The influence of laser powers on the welding formations, interfacial microstructure evolutions and interfacial thermal cycles were investigated. Then the relationships between interfacial microstructure evolutions and thermal cycles were clarified. After that, fractured behaviors of joints produced under various laser powers was evaluated and the reason for the strength variations were analyzed.

2. Experiment process

In this research, the thickness of steel was 1.4mm while it was 3.0mm for CFRP. The matrix of CFRP was composed by the 80% PA6 and 20% carbon fibers. The steel and CFRP sheets were prepared with the dimension of 75mm(width)* 40mm(length). A fiber highyag Almega AX-V16 with the maximum laser power of 30 kW was adopted as the heating source, and the laser beam was applied directly on the DP590 surface. During the laser welding, the heat transferred from the steel surface to the interface and melt the PA6 in CFRP. Then the melted PA6 was attached on the steel to realize the connection between steel and CFRP as seen in Fig. 1(a). In all the welding processes, the DP590 sheet was set at the upper side, as seen in Fig. 1(b). For the laser powers, they were adopted as 300-800W with the interval of 100W. The welding speed, welding length and defocused distance were employed as 5.5mm/s, 40mm and +93mm, respectively.

3. Numerical simulation

A three-dimensional thermal analysis finite element (FE) model was built using an in-house code JWRIAN following the actual sample dimensions, boundary conditions, and welding parameters. The heat distribution of laser beam was expressed using the Gaussian volume heat function. Fig. 2 presents the mesh of the FE model. Finer meshes with the dimension of 0.6 mm × 0.6 mm × 0.4 mm was divided in the laser direct heating zone, while coarser meshes with 1.6 mm × 0.6 mm × 0.4 mm were divided in the rest regions to shorten the calculation duration based on an acceptable accuracy. Fig. 3 presents the thermal physical properties of DP590 and CFRP from room temperature up to 225 °C and 1000 °C, respectively, which were measured by JFE Techno-Research Corporation. For the material properties beyond the measured ranges, the method of interpolation and extension was adopted.

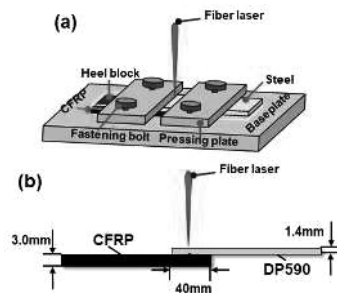


Fig. 1 Schematic diagram of overlapped form of Al/steel

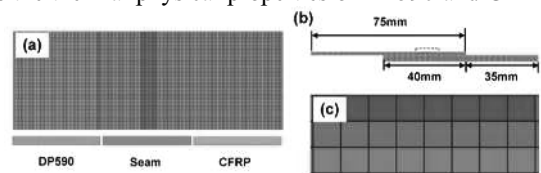


Fig. 2 Generated meshes

3. Results and discussions

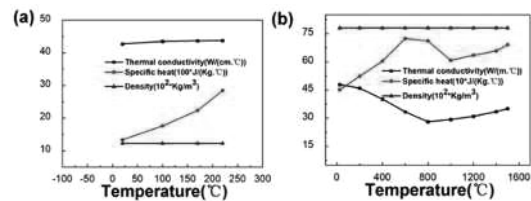


Fig. 3 Materials properties

The weld formations and corresponding cross-sections of steel/CFRP joints produced under different laser powers were presented in Fig. 4. It could be found that melting of steel did not occur in the selected ranges of laser powers which indicated that the adopted welding parameters were reasonable. In addition, some CFRP was found at the edges of the workpieces. This was caused by the pressure effect of jigs. During welding, the steel and CFRP workpieces were restrained by the clamping jigs. Under the heating effect of laser beam, some CFRP was melted. The melted CFRP had high fluidity and spilled out of the workpiece under the pressure of the jigs. With the increase of laser powers, the melting width and depth of CFRP were both enhanced. For instance, when the laser power was 300W, the melting width and depth of CFRP were 13.82 mm and 0.45 mm, respectively. When the laser power becomes 500W, these values increased to 18.88 mm and 0.62 mm, respectively. With the further increase of laser power to 800W, the melting width and depth of CFRP were further increased to 23.35 mm and 0.97 mm, respectively. Enhancement of melting width and depth was caused by the higher interfacial peak temperatures originated from higher laser power which will be presented in the later welding simulation results.

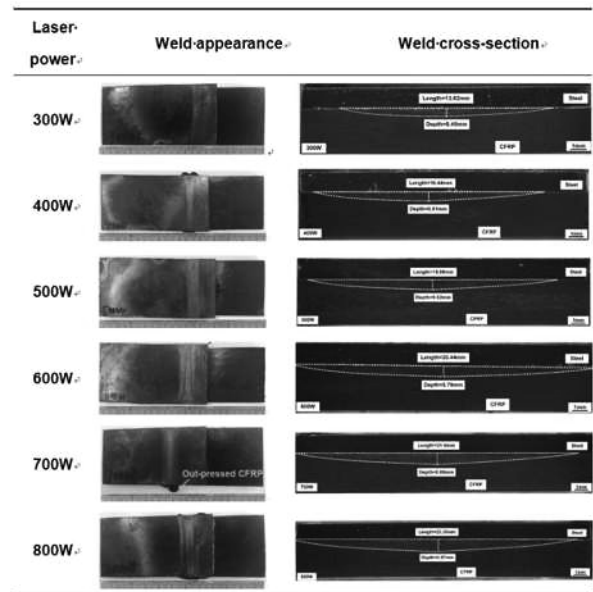


Fig. 4 Weld formation for the joints produced under various laser powers

To better clarify the effect of heat input on the laser welded steel/CFRP joints, interfacial microstructures were observed. Fig. 5 shows the interfacial microstructure at selected regions (from the center to the edge of the interface) for the joint obtained at 300W, 700W and 800W. When the laser power was 300W, an obvious gap was found in the steel/CFRP interface as seen in Figs. 5(a-c), which indicated that the steel and CFRP were not tightly bonded. During the laser welding of CFRP to steel, the connection of interface was mainly realized by the adhesion of melted resin matrix along steel. When the jigs were removed after the welding process, a deformation mismatch existed between CFRP and steel due to their differences in thermal expansion coefficient. The insufficient melting of the resin matrix could not offer enough resistance to this deformation mismatch and led to the unbonded interface. In the center and middle regions of the melting zone, some porosities were found, as shown in Fig. 5 (a-b). It was caused by the volume shrinkage of resin after being heated and then cooled. It could be figured out that the size of porosities in the edge region, as seen in Fig. 5(c) was smaller than that of the center region as seen in Figs. 5(a, b). This was originated from the larger shrinkage in the center zone induced by higher temperature. The unbonded interface between CFRP and steel was disadvantageous for the bonding strength of the joint. When the laser power increased to 700W, it could be seen that the gaps between steel and CFRP were disappeared, and a tightly bonded interface was formed, as seen in Figs. 5(d-f). Porosities with large sizes were formed in all three observed regions. With the further increase of laser power to 800W, a different interfacial morphology was presented, i.e., some resin matrix in the central region was burned, which formed an unfavorable bonding condition. In addition, the number of porosities was increased due to the more severe shrinkage of the resin matrix resulted from the increased laser power. Previous researchers also found this similar

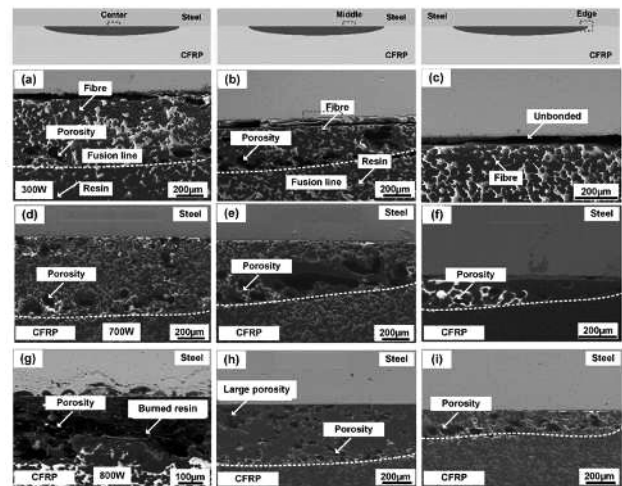


Fig. 5 Interfacial microstructure for the joints produced under various laser powers

phenomenon when excessive heat input was adopted. Burning of the resin matrix also indicated that the interfacial temperature at 800W was higher than the decomposed temperature of the resin matrix, namely 335°C. The burned resin matrix would reduce the effective interfacial bonding area, which would lead to the reduction of joint strength. Therefore, the laser power should be controlled lower than 800W to avoid burning of the resin matrix.

The calculated thermal cycles at the center of interfaces for the joints produced under different laser powers were presented in Fig. 6. The peak temperatures were 242 °C, 272 °C, 286 °C, 299 °C, 310 °C and 342°C at the laser powers of 300W,

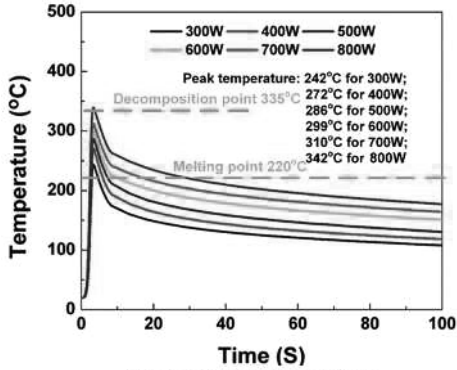


Fig. 6 Interfacial thermal cycles

400W,500W, 600W, 700 and 800, respectively. Since the peak temperature under the laser power of 300W was slightly higher than the resin’s melting point 220°C, melting of resin matrix occurred only in a very limited region, which was responsible for the unbonded interface as seen in Figs. 5(a-c). However, under the laser power of 800W, the peak temperature reached 342 °C, which was higher than the resin’s decomposition temperature 335°C. As a result, the burning loss of resin matrix occurred, as seen in Figs. 5(g).

To clarify the influence of laser powers on the bonding strength, the tensile-shear test was carried out and corresponding load-displacement curves were presented in Fig. 7. With the increase of laser powers from 300W to 700W, the tensile-shear load increased monotonically and reached the highest tensile-shear load of 3855N when laser power was 700W. The increase of bonding area with laser power was one major reason for this enhancement of tensile-shear load. However, with the further increase of laser power to 800W, the tensile-shear load of the joint decreased to 3689N. The burning loss of the resin matrix as seen in Fig. 5(g) originated from the excessive heat input caused this this reduction.

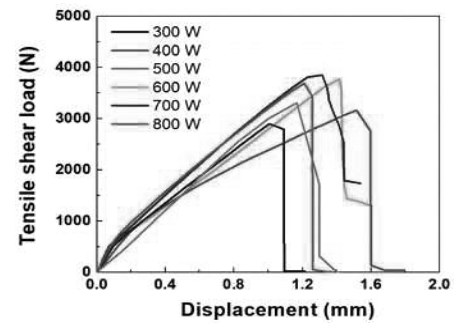


Fig. 7 Tensile-shear strength

The fractured surface on the steel side for the joint produced under different laser powers were given in Fig. 8. The fractured surfaces at the steel sides were relatively smooth when lower laser powers of 300W and 400W were adopted,

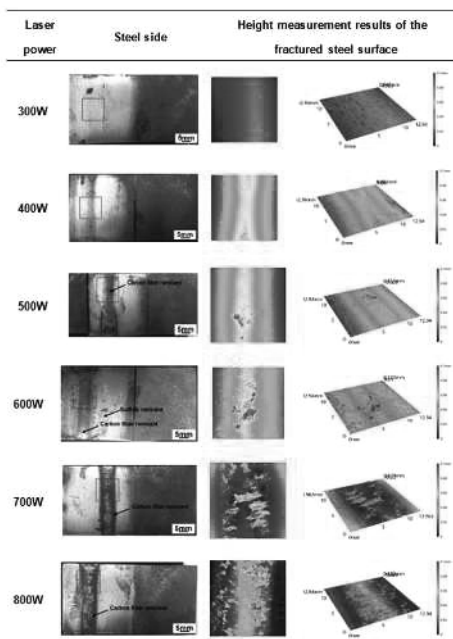


Fig. 8 Fractured surfaces

indicating that the joints were fractured along interface (interface failure, IF). With the increase of laser powers to 500W and 600W, it could be found the fractured steel surface was rough with some CFRP remnant. In addition, some yellow structures were also presented on the steel sides, which was caused by the sulfide of resin under high heating temperatures. This kind of fracture for the joints could be defined as cohesion failure (CF). When the laser powers of 700W and 800W were adopted, various fractured surfaces were found on the steel side. In the central region, the fractured surface of steel was relatively smooth and free of CFRP remnant. In the outer region, a continuous CFRP remnant was presented. This kind of fracture model for the joints could be defined as interface failure + cohesion failure (IF+CF). Therefore, the fracture modes of the steel/CFRP joints under different laser powers can be classified into three categories (IF, CF and IF+CF) and the fractured model of IF+CF was most beneficial for the bonding strength of the joint.

4. Conclusions

(1) Deeper penetration, larger melting width were formed under the higher laser powers, and porosity was created in the CFRP matrix due to the mismatch of thermal expansion coefficient between

PA6 and carbon fiber.

- (2) Burning loss of resin occurred under the laser power of 800W due to the excessive peak temperature at the middle of interface, which exceeded the decomposition temperature of the resin matrix.
- (3) Three different fracture modes, interfacial failure (IF), cohesion failure (CF) and a combination of interfacial and cohesion failure (IF+CF) were presented with the increase of laser power from 300W to 800W. The highest tensile-shear strength was produced under the laser power of 700W due to its larger bonding width, free of burning loss, and appropriate bonding condition (IF+CF).
- (4) Decomposition of the resin matrix due to excessive peak temperature is disadvantageous to the joining strength. The values of peak temperature should be kept at 310°C-335°C.

(共同研究分野：接合構造化解析学分野)

Preparation and characterization of nano TiO₂ coated Al₂O₃ particles

Guangdong University of Technology
Da-Wang Tan

1. Purpose

Fine Al₂O₃ particle is characterized by good hardness and high temperature resistance. Adding Al₂O₃ as a second phase in the bulk ceramics could enhance high temperature stability and tribological resistance. However, adding naked Al₂O₃ particles may deteriorate the mechanical properties due to the interfacial reaction and/or huge difference of coefficient of thermal expansion. Therefore, coated Al₂O₃ particles would be more effective to improve the properties. In the previous studies, CVD and sol-gel processing were used to prepare coated particles, but the low efficiency and high cost limited its wide applications. Besides, small particle layer on a core particle surface is easier to obtain expected Ti containing coatings (e.g., carbide, nitride, etc.) after treatment. So, it is interest to develop a simple and economical method to produce Ti containing layer on ceramic particles. The present study attempted to prepare nano TiO₂ powder layer on Al₂O₃ particles, which was expected to obtain various Ti containing ceramic layers after treatment.

2. Experimental

Powders of Al₂O₃ and TiO₂ with an average particle size of ~2.8 μm and ~30 nm, respectively, were chosen as the raw materials. The particle microstructure and size distribution were showed in Fig. 1. The Al₂O₃ particle with nearly equiaxed polyhedral morphology had good dispersion. The coating process was conducted using a special attrition-type mill at 3000 rpm for 10 min in ambient conditions. The milling processor included a main chamber (inner diameter 80mm) and an internal elliptical rotor; the gap between rotor and chamber was 1 mm. The TiO₂ to Al₂O₃ powder mass ratio was fixed at 5%. After the processing, the TiO₂/Al₂O₃ composite powder mixture was observed by scanning electron microscopy.

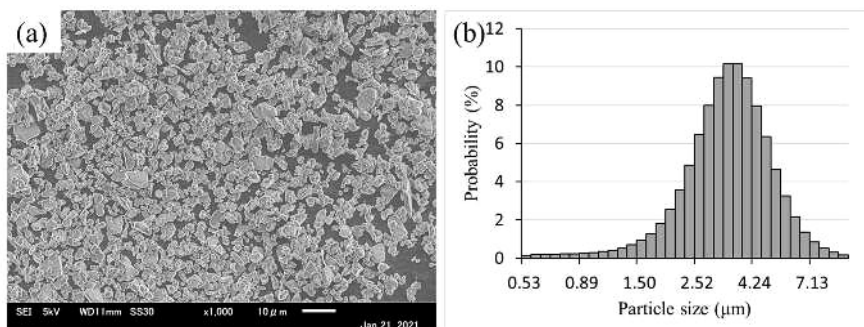


Fig.1 (a) microstructure, and (b) particle size distribution of raw Al₂O₃ powder.

3. Results

Figure 2 illustrated the microstructure and element distribution of nano TiO₂ coated Al₂O₃ particles. The particle size of coated Al₂O₃ particles was similar to that of the raw one, as showed in Fig 2(a). The element Ti distribute in the particle area and match the location of Al and O, seen in Fig 2(b, c, d). The Ti, Al and O element distribution maps suggest that nano TiO₂ were dispersed uniformly to form the TiO₂ layer on the surface of Al₂O₃ particles.

The comparison of surface morphology between uncoated and coated Al₂O₃ particles was illustrated in Fig 3. The edged raw Al₂O₃ particle showed a glossy like surface while the coated one exhibited a rough surface, which further supported that Al₂O₃ particles was uniformly covered with

nano TiO₂ powder after mixing. Presumably, the two kinds of particles organized well into core-shell structure with the host Al₂O₃ particle as a core. It is expected that the proposed mechanical method would be promising to design the composite core-shell structure coated by Ti containing ceramic layer as the shell part.

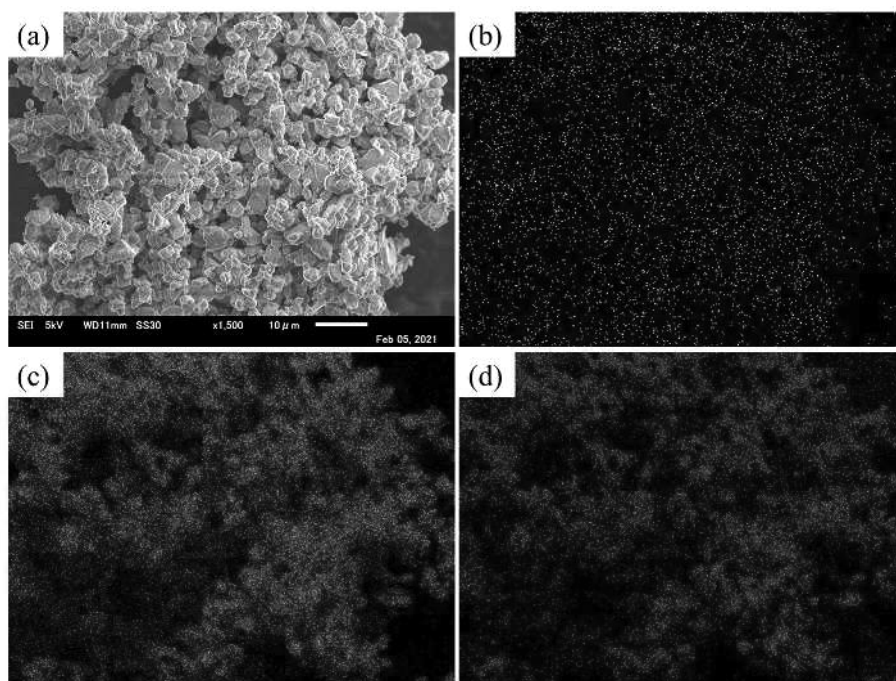


Fig.2 Microstructure and element distribution of coated Al₂O₃ particles, (a) for SEM graph, and (b), (c) and (d) for distribution of element Ti, Al and O on the area in (a), respectively.

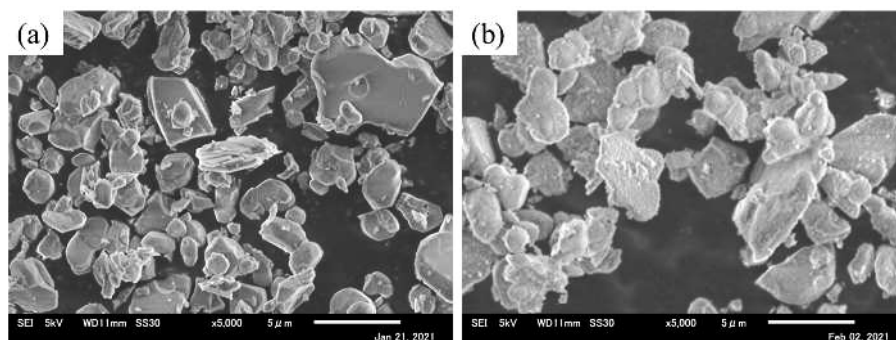


Fig.3 Surface morphology of coated Al₂O₃ particles, (a) before, and (b) after coating process.

4. Conclusions

(1) Nano TiO₂ coated Al₂O₃ particles were mechanochemically organized from the constituent powder mixture in short times.

(2) Core-shell structure particles with the host Al₂O₃ particle as a core and Ti containing ceramic layer as the shell part was expected.

Acknowledgement

This work was conducted under *JWRI International Joint Research Collaborator (JJReC) 2020* program. The author was sincerely grateful to Prof. Makio Naito, Dr. Takahiro Kozawa, Dr. Akira Kondo, and Ms. Fukuyama Kayo for the hospitality and help on conducting the experiment.

(Dep. of Smart Coating Processing)

