

整理番号	2019-J-079	報告者氏名	中本将嗣
------	------------	-------	------

研究課題名

酸化物粉末の還元・焼結により形成される微細構造における特異拡張濡れの異種金属接合への応用

<代表研究者> 機関名： 大阪大学 職名： 助教 氏名： 中本将嗣

<研究内容・成果等の要約>

異なる性質を持つ材料を適材適所で組合せ、優れた特性を発揮する部材、製品を創製する設計思想は「マルチマテリアル化」と呼ばれて、多種多様な部材、製品において機能の高度化が期待されている。本研究では、特異拡張濡れ（金属表面に付与した微細構造への浸透により熔融金属が異常に濡れ広がる現象）に基づく、異種金属間の接合において熱膨張・熱収縮の影響を低減できる新しい異種金属材料の接手法を提案し、部材や製品の軽量化や耐食性向上等につながるマルチマテリアル化の実現を目指した。本研究では、新しい手法として被接合金属間の界面に塗布した混合酸化物粉末の還元・焼結により形成させた金属微細構造での特異拡張濡れによる接合を提案した（図1）。本研究での提案手法は、異種金属の混合酸化物粉末を用いることで異種金属接合の課題である熱膨張・収縮の違いによる応力発生が抑制され、異種金属接合における接合界面最適化が期待できる。本研究では、提案手法による異種金属接合実現に向けたファーストステップとして、1) 金属種の組み合わせによる混合酸化物粉末の還元・焼結により形成される構造の創製および2) 同構造への液体 Sn の特異拡張濡れの有無の明確化を目的とした。

1) 混合酸化物粉末として CuO-Fe₂O₃, CuO-Co₃O₄, CuO-NiO, Fe₂O₃-Co₃O₄, Fe₂O₃-NiO, Co₃O₄-NiO の6種類の組み合わせにおいて、金属基板 Cu, Fe, Co or Ni 上での表面微細クレバス構造の作製を試みた。金属基板上に塗布された混合酸化物粉末を還元・焼結させることにより、全体に渡り微細構造が同じで、2種類の金属が均一な分布を有する二種金属焼結層の表面微細クレバス構造の作製に成功した。

2) また、CuO-Fe₂O₃, CuO-Co₃O₄, CuO-NiO, Fe₂O₃-Co₃O₄, Fe₂O₃-NiO, Co₃O₄-NiO の6種類の混合酸化物粉末を金属基板 Cu, Fe, Co or Ni 上で還元・焼結し作製した Cu-Fe、Cu-Co、Cu-Ni、Fe-Co、Fe-Ni、Co-Ni の表面微細クレバス構造上で液体 Sn の濡れを調査した。Cu-Fe、Cu-Co、Fe-Co の二種金属焼結層に対しては液体 Sn が焼結層上を完全に濡れ広がった一方、Cu-Ni、Fe-Ni、Co-Ni の二種金属焼結層では液体 Sn の濡れは限定的であったが、すべての試料において毛細管現象により液体 Sn の特異拡張濡れが生じることを明らかにした。

本研究の成果により、混合酸化物粉末の還元・焼結による表面微細クレバス構造での特異拡張濡れを利用した異種金属接合実現に向けた基盤技術 1) 混合酸化物粉末の還元・焼結による二種金属焼結層の表面微細クレバス構造の作製、2) 同微細クレバス構造上での特異拡張濡れを確立することができた。

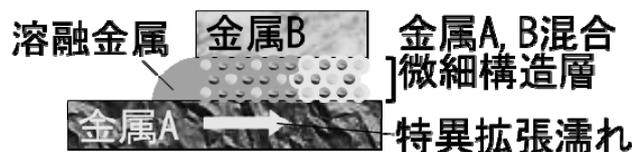


図1 混合粉末を用いた異種金属接手法

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

ポスター

1. 山田理久, 影山拓海, 延在鳳, 中本将嗣, 田中敏宏: “レーザー照射ならびに混合酸化物粉末によって形成した表面微細クレバス構造における特異拡張濡れを利用した異種金属接合の試み”, 日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部鉄鋼プロセス研究会・材料化学研究会 令和元年度合同講演会・ポスターセッション, 兵庫, 2019.12. **【優秀発表賞】**

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

本研究では、新しい手法として被接合金属間の界面に塗布した混合酸化物粉末の還元・焼結により形成させた金属微細構造での特異拡張濡れによる接合を提案する。本研究での提案手法は、異種金属の混合酸化物粉末を用いることで異種金属接合の課題である熱膨張・収縮の違いによる応力発生が抑制され、異種金属接合における接合界面最適化が期待できる。本研究では、提案手法による異種金属接合実現に向けたファーストステップとして、1) 金属種の組み合わせによる混合酸化物粉末の還元・焼結により形成される構造の創製および2) 同構造への液体 Sn の特異拡張濡れの有無の明確化を目的とした。

1) 混合酸化物粉末の還元・焼結による表面微細クレバス構造の作製

微細構造を形成させる金属基板として Cu, Fe, Co, Ni、酸化物粉末として CuO, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO を用いた。混合酸化物粉末/金属基板の組み合わせとして CuO-Fe₂O₃/Cu, CuO-Co₃O₄/Cu, CuO-NiO/Ni, Fe₂O₃-Co₃O₄/Co, Fe₂O₃-NiO/Fe, Co₃O₄-NiO/Ni を選択した。金属元素 A, B のモル比が 1:1 となるようにした混合酸化物粉末にエタノールを加え、スラリーに調整し、金属基板上に塗布した。H₂ ガス中で 873~973 K、保持時間 0.5~1 h の条件で還元・焼結処理を実施した。混合酸化物粉末を還元・焼結処理して得られた焼結層に対して、XRD による相同定, SEM-EDX による断面観察および元素分析を行った。

(a)



(b)



(c)

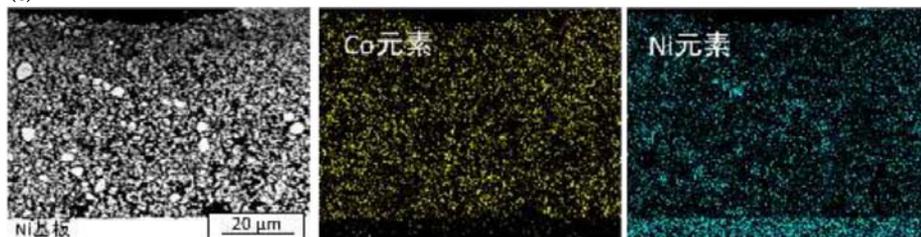


図 2 二種金属焼結層の断面観察および元素マッピングの結果の例 (a) CuO-Fe₂O₃/Cu, (b) CuO-Co₃O₄/Cu, (c) Co₃O₄-NiO/Ni

XRD による相同定において、すべての試料において酸化物粉末は還元・焼結後には金属に還元されていることを確認した。つまり、すべての試料に対して作製した焼結層は、利用した混合酸化物粉末に含まれていた 2 種類の金属元素からなる二種金属焼結層になっていた。焼結後の試料の断面観察および元素のマッピングの結果を例として CuO-Fe₂O₃/Cu, CuO-Co₃O₄/Cu, Co₃O₄-NiO/Ni (還元・焼

結後はそれぞれ Cu-Fe/Cu, CO-Co/Cu, Co-Ni/Ni) の試料について図 2 に示す。すべての二種金属焼結層においても、基板上で金属粒子同士が結合し、それぞれの組み合わせで一定の空隙率を有する微細構造が得られた。つまり、混合酸化物粉末の還元・焼結により表面微細クレバス構造が形成されることが分かった。更に、それぞれの焼結層において二種の金属元素がほぼ均一に分布していることが分かった。同構造、元素の分布は CuO-NiO/Ni, Fe₂O₃-Co₃O₄/Co, Fe₂O₃-NiO/Fe (還元・焼結後はそれぞれ Cu-Ni/Ni, Fe-Co/Co, Fe-Ni/Fe) の試料についても同様であった。以上より、混合酸化物粉末の還元・焼結処理によって、Cu、Fe、Co、Ni からなる全 6 通りの金属の組み合わせ Cu-Fe、Cu-Co、Cu-Ni、Fe-Co、Fe-Ni、Co-Ni において、それらの異なる 2 枚の基板上に、同二種の金属元素で構成された同一形状・成分の表面微細クレバス構造を作製できることが分かった。同構造における液体金属の特異拡張濡れを用いて異種金属間の接合を行えば、接合後の界面の化合物分布の偏りが抑えられることが期待できる。

2) 混合酸化物粉末の還元・焼結による表面微細クレバス構造上での液体 Sn の特異拡張濡れ

6 種の混合酸化物粉末 CuO-Fe₂O₃, CuO-Co₃O₄, CuO-NiO, Fe₂O₃-Co₃O₄, Fe₂O₃-NiO, Co₃O₄-NiO をそれぞれ金属 Cu, Cu, Cu, Fe, Fe, Co 基板上に塗布し、還元・焼結して形成した二種金属焼結層上で液体金属 Sn の特異拡張濡れが生じるかを調査した。まず、15×10 mm のサイズに切り出した金属基板表面の 10×5 mm の範囲に対して、Cu-Fe, Cu-Co, Cu-Ni, Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni の二種金属焼結層を作製した。焼結層の片方の端に Sn を設置し、H₂ ガス雰囲気下で 773 K まで昇温し、Sn を溶融させ、液体 Sn の焼結層への濡れを確認した。

濡れ実験前後の試料を真上から観察した外観写真の例として Cu-Fe/Cu, Cu-Ni/Cu, Co-Ni/Co についての結果を図 3 に示す。すべての試料に関して溶融した Sn は単に液滴の形状で留まることなく、焼結層上を濡れ広がり、また、焼結層以外の領域には液体 Sn が全く濡れ広がらなかったことから二種金属焼結層において液体 Sn が特異拡張濡れを示すことが確認された。一方で、濡れ広がる程度は試料に依存した。図 3 に示すように、Cu-Fe/Cu, Cu-Co/Cu の試料の二種金属焼結層に対して液体 Sn は焼結層の全範囲を完全に濡れ広がった。Fe-Co/Fe についても同様に焼結層を還元で濡れ広がる挙動を示した。一方で、図 3 からわかるように Co-Ni/Co の二種金属焼結層に対しては、Sn はいくらか濡れ広がったものの、焼結層において一部の領域が濡れておらず、不完全な濡れとなった。これは Fe-Ni/Fe の試料でさらに顕著であった。Cu-Ni/Cu の焼結層に関しては、外観上焼結領域全体に濡れ広がっていたが、詳細を観察するとところどころに不濡れの領域が取り残された状態であった。

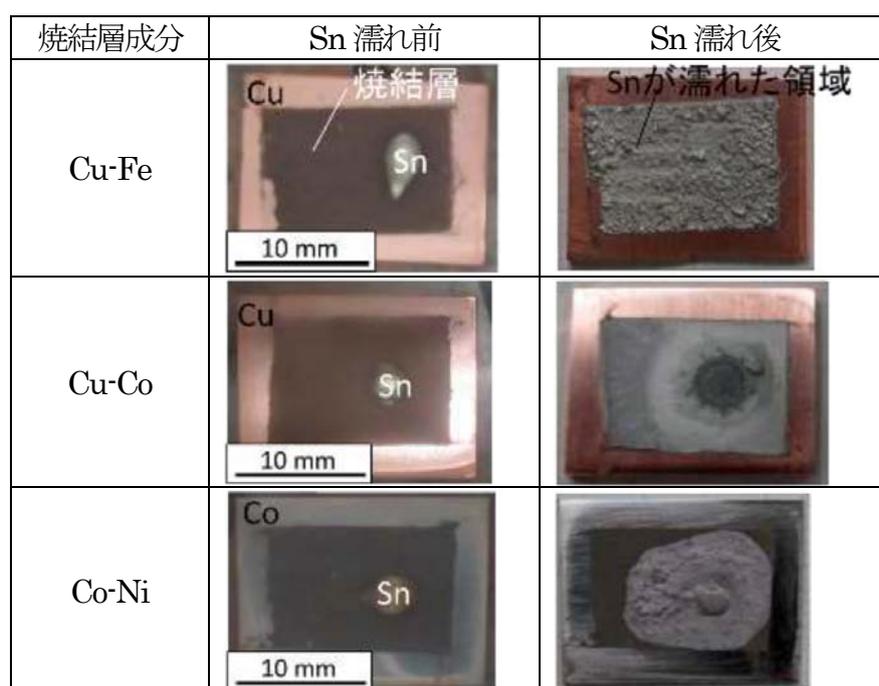


図 3 二種金属焼結層上における Sn の濡れ実験前後の試料の外観

図 4 に濡れ実験後の試料の断面観察結果の例として Fe-Co/Fe, Co-Ni/Co の試料について示す。Fe-Co/Fe の試料では、Fe-Co の二種金属焼結層（表面微細クレバス構造）に Sn が浸透しており、特異拡張濡れが生じているのが確認できる。これは Cu-Fe/Cu, Cu-Co/Cu についても同様であった。Co-Ni/Co については Sn が濡れた領域と濡れていない領域の境界の断面の観察結果を示している。図中で Co 基板上の右側の明るく見える部分が液体 Sn の浸透した領域で、左側のグレー部分が液体 Sn の浸透しなかった領域である。Fe-Ni/Fe, Cu-Ni/Cu においても同様な選択的な浸透現象が観察された。一般的に液体金属と固体金属との濡れは 2 つの金属間での金属間化合物の形成や溶解度に大きく影響を受けることが知られている。本研究において対象としている Fe, Cu, Co, Ni と Sn との 2 元系の状態図ではすべての系で金属間化合物が存在し、また、ある程度の液体 Sn への溶解度を有する。Cu, Co で液体 Sn 中の溶解度が高く、Fe, Ni は低くなっている。また、Fe-Sn 系は高温において 2 液相分離領域、Ni-Sn 系において金属間化合物はある程度の固溶域を有している。これらの傾向からは Cu, Co と比較すると Fe, Ni は Sn との仲があまり良くないと推察される。つまり、液体 Sn は Fe, Ni に対して Cu, Co よりも濡れない性質をもつものと予想される。厳密にはそれぞれの 3 元系で比較検討する必要があるが、このような濡れ性の違いが特異拡張濡れの挙動に影響した可能性が考えられる。

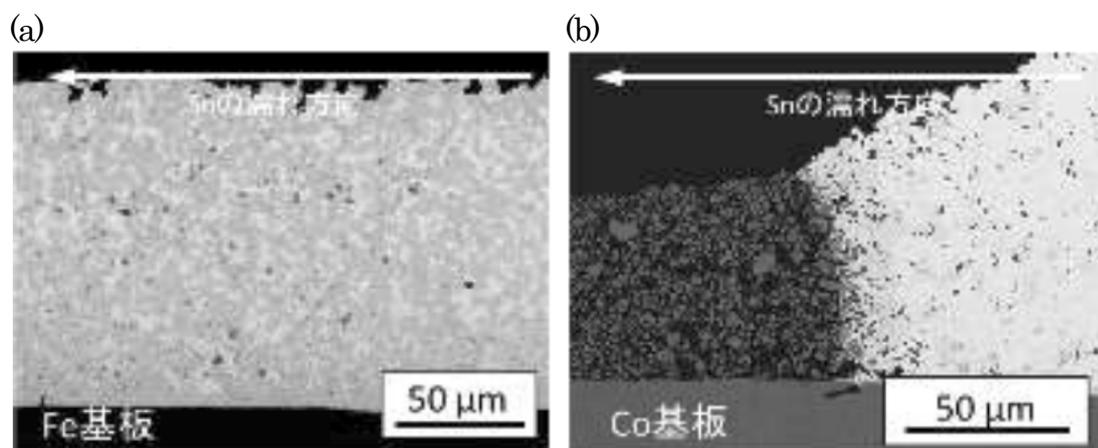


図 4 濡れ実験後の試料断面(a) Fe-Co/Fe, (b) Co-Ni/Co

また、図 4 の液体 Sn が濡れ広がった領域において明るさの濃淡の異なる相が観察される。これは液体 Sn と二種金属焼結層を構成する金属との反応による化合物の形成によるものと考えられるが、形成された化合物は焼結層中で均一に分散していることがわかる。これは異なる化合物の形成での熱膨張係数の違いによる欠陥や割れの発生を抑制する可能性を示唆する。

以上の結果から以下のような知見を得た。

- 1) 混合酸化物粉末として $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$, CuO-NiO , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NiO}$ の 6 種類の組み合わせにおいて、金属基板 Cu, Fe, Co or Ni 上での表面微細クレバス構造の作製を試み、金属基板上に塗布された混合酸化物粉末を還元・焼結させることにより、全体に渡り微細構造が同じで、2 種類の金属が均一な分布を有する二種金属焼結層の表面微細クレバス構造の作製に成功した。
- 2) $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$, CuO-NiO , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NiO}$ の 6 種類の混合酸化物粉末を金属基板 Cu, Fe, Co or Ni 上で還元・焼結し作製した Cu-Fe, Cu-Co, Cu-Ni, Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni の表面微細クレバス構造上で液体 Sn の濡れを調査し、Cu-Fe, Cu-Co, Fe-Co の二種金属焼結層に対しては液体 Sn が焼結層上を完全に濡れ広がった一方、Cu-Ni, Fe-Ni, Co-Ni の二種金属焼結層では液体 Sn の濡れは限定的であったが、すべての試料において毛細管現象により液体 Sn の特異拡張濡れが生じることを明らかにした。