

1. はじめに

機械部品を製造する金型には、常に高い耐久性や耐摩耗性、硬度が求められている。そのため材料表面を局所的に塑性変形させて高強度化するショットピーニング(SP)は有効で、これはサブミリから数十マイクロメートル粒子を高速で衝突させることで材料表面に塑性ひずみを与え、圧縮残留応力や加工硬化による表面改質が行われる。SPの粒子衝突速度は100~300m/s程であり、材料内部の実効ひずみ速度は $10^3 \sim 10^4$ 1/s程度である。材料の塑性変形の端緒となる転位運動はひずみ速度に依存し、一般に高変形速度域になるほど加工硬化しやすく、材料強靱化のための表面改質として有効である。しかし、従来のSPでは衝突速度に限界があるうえ、制御不能な多量の粒子衝突によって表面損傷やエロージョンを誘発する場合もある。さらに高速度化したレーザーピーニング(LP)も有名であるが、材料表面の局所発熱、凹凸や損傷・欠陥なども同時に発生し、さらなる表面改質の向上は難しい。また窒化といった原子レベルの拡散・侵入による固溶強化法も有名であるが、材料組織の観点からの改質や性能向上は見込めない。そこで、本研究では局所的にレーザーアブレーションを誘起することでマイクロ・ナノスケールの微小粒子を高速で射出させる技術開発を目的とする。目標とする衝突速度は500~1000 m/sと従来の表面改質技術よりも高速度である。つまり、今までに比べて微小かつ高速な粒子衝突によって大きな応力および速度勾配を誘発できることから 10^6 s⁻¹を超える超高ひずみ速度に達することができ、材料表面に限定して高強度化を実現できる超精密な表面改質技術として期待できる。

2. 目的

本研究では、「局所的にレーザーアブレーションを誘起することでマイクロ・ナノスケールの微粒子を高速で射出させ、その高速衝突による表面改質技術を開発すること」を目的とする。具体的には図1に示すレーザー誘起粒子衝突試験(Laser-induced Particle Impact Test: LIPIT)の開発であり、レーザーアブレーションを駆動力としてマイクロ・ナノサイズの粒子を高速射出する。目標とする衝突速度は500~1000 m/sと従来の表面改質技術よりも高速度であり、さらなる微小サイズの粒子を精度よく射出できる。つまり、今までに比べて微小かつ高速な粒子衝突によって、大きな局所応力とその速度勾配を誘発できることから 10^6 1/s以上の超高ひずみ速度に達

する。したがって、本技術は極微・極短という特別な時空間の力学現象を利用することで、材料表面に限定して高強度化・高靱化を実現できる超精密な表面改質技術になりうる。しかもレーザー直径程度に限定した表面改質を実現できるため、微細形状のμ金型などへの応用も期待できる。このような精密な表面改質技術の確立にはマイクロ・ナノサイズの単一粒子の高速射出を実現し、高速粒子の衝突現象に関する力学的な理解が不可欠である。これにより、転位運動よりも高速な強制変形によって誘起された新しい加工硬化層の生成(ナノ双晶やナノ結晶化といった組織制御)、さらにはナノ秒時間および高い衝突圧力において生成した化学反応による材料結合(コーティング)など、これまでに無い新たな材料加工の体系化が期待でき、本技術は萌芽的な表面加工技術と位置付けられる。したがって、本申請ではLIPITの開発とそれによる新しい金属組織の生成や加工層の形成を目標とする。

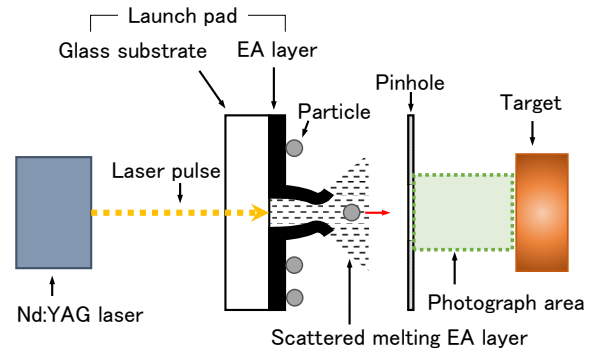


図1. レーザー誘起粒子衝突試験

3. 実用的な価値、実用化の見込など

本研究で開発する微粒子射出法では、マイクロ・ナノスケールの微小粒子を高速飛翔させることができ、材料の表面加工、かつ、超高速変形が可能といった特色がある。したがって次のように新しい表面加工や改質技術として期待できる。①新しい加工硬化層(表面改質層)の生成 | 10^6 1/sを超えるという今までに例がない超高ひずみ速度における表面硬化(硬度上昇)の機構解明と、それによって得られる力学的な効果について検討する。特に、金属材料の表面に、ナノ間隔で双晶を導入した強靱材料の創成に着目している。つまり、双晶が発生しない金属に対しても、本技術によって微小粒子を高速衝突させることで双晶を導入可能と考えている。その根拠として、前項目の研究内容に記載したように、高速衝突のみ双晶生成を確認できた。なお、こ

の材料は fcc 構造であり、従来の低負荷速度の加工ではすべり系支配の変形のため双晶変形は発生しない。本研究で開発する粒子射出法を用いて実験的に検討しつつ、分子動力学法による高速衝突解析を組み合わせることで、特異な変形の発生機構を明らかにする。さらには、サブミクロンやナノサイズ粒子も視野に入れており、超精密な表面改質技術の展開も見込んでいる。これは、膜厚がナノサイズのナノ薄膜やナノ材料の強靱化を目的とし、従来のイオン注入法より本技術の方が、衝突粒子が大きくかつ制御して衝突できることから、応力緩和が低減しにくいと予想でき、信頼ある表面改質の効果が期待できる。②その他加工法(コーティング・穴あけ加工等) | 微小粒子を高速で衝突させると粒子が融着して堆積することが知られており、コールドスプレー法として実用化されている。この加工方法は材料組織が変化しにくい低温で実施可能という長所があるが、融着挙動や材料表面硬化の現象には未解明な点が多く、利用に制限がある。従来のガス銃を用いた粒子射出では多数の粒子が衝突してしまい、単一粒子の衝突現象の解明は行えない。しかし、本技術は単一、もしくは少量の粒子を衝突させることから、材料表面の現象を検討することが容易に行える。さらに現象解明だけでなく、本研究のような数マイクロやナノメートルオーダーの粒子衝突になると変形が極表面に限定され、大規模な融解は低減することも予想され、新たな表面改質として展開できる可能性がある。本技術は、このほかにもメンブレン材料に対して射出粒子を貫通させるような穴あけ加工技術など、様々な工学応用が期待できると考えられる。③宇宙構造物の材料開発への展開 | 本研究の根本は超高速衝撃における材料強度問題という普遍的な学術分野になるため、今後は宇宙産業に関わる研究にも展開できると考えている。近年活発化する宇宙開発により、多くの人工衛星が通信・放送や地球観測、GPS などの様々な目的のために打ち上げられているが、宇宙環境は人工衛星の任務の障害となる要素が多くある。その 1 つとして、宇宙デブリや原子状酸素などの超高速飛翔体に対する材料塑性や破壊に関する問題が挙げられる。宇宙デブリは 7-8 km/s 程の超高速で地球を周回しているが、宇宙機の安全性に関して、地上でこのような超高速負荷による強度評価をすることは困難である。本研究で開発する粒子射出法では粒子速度が数 km/s 程に達する可能性があり、これからの宇宙産業に欠かせない材料評価技術となりうる。また、微小粒子の高速衝突に対する各種材料のふるまいを明らかにすることで、より強靱で優れた材料開発につながると考えている。

4. 研究内容の詳細

微小粒子射出法の開発と速度計測

開発した微粒子射出法について述べる。図 1 に示すように、Nd:YAG レーザーから出力されたパル

スレーザーは、集光レンズにて直径 0.4 mm に集光して発射台に照射される。発射台は透明な拘束層と黒色のエネルギー吸収層 (Energy Absorbed Layer: EA 層) から成る。拘束層を透過したレーザー光は、EA 層に到達しプラズマ化することで急激に体積膨張する。このレーザーアブレーションに伴い、EA 層表面の微小粒子は試験片に向かって射出される。本研究では 4 種類の粒子を用い、平均直径 35 μm の高速度鋼粒子 (35HSS) と平均直径 30 μm および 15 μm のジルコニア粒子 (30ZrO₂, 15ZrO₂) と平均直径 15 μm のシリカ粒子 (15SiO₂) である。本研究では真球に近い粒子を用いた。また、粒子が射出する際に、EA 層の一部が融解して飛散するが、これを本論文では飛散 EA 層と称する。この飛散 EA 層の低減や粒子を真直に飛翔させるために直径 0.3 mm のピンホール (厚さ 0.2 mm の SUS304 プレート) を図 1 のように配置した。

高速度カメラでは計測できない領域の粒子速度計測を実現するため、本研究では新たな粒子速度計測法を提案した。開発した速度計測法では応力発光体 (Mechanoluminescence: ML) の性質を用いた。これは、機械的刺激によって発光としてエネルギーを解放する無機蛍光体である^{1), 2)}。弾性変形領域のような小さな変形でも発光し、繰り返し発光が可能である²⁾。この性質を利用し、図 2 に示すような粒子速度計測手法を開発した。すなわち、LIPIT で射出した粒子を ML に衝突させたときの発光タイミングを計測する。応力発光体は紫外線を当てて励起することで発光量が增大するため、試験前に 30 s 間紫外線を当て、紫外線を消してから 2 s 後に粒子を射出した。粒子を射出する時刻は図 1 に示した LIPIT のレーザー発振器のトリガ信号を利用した。粒子の飛翔距離は発射台と ML の距離であり、1.5~3.0 mm となるように設置した。

本研究の ML は、二液混合型エポキシ樹脂系接着剤と応力発光体粉末 (堺化学工業株式会社, ML-200) を 16.4 mg/g の割合で混合した応力発光体混合樹脂をアルミ箔 (厚さ 10 μm) の上に塗布した。応力発光体混合樹脂は、スペーサーを用いて厚さ 100 μm に保ったまま二日間常温硬化した。これは衝突速度などの計測に用いるため、本研究では「ML センサー」と称する。射出された粒子が ML センサー表面に衝突すると発光強度が上昇するため、この時刻を取得する。発光量の計測は、光電子増倍管 (浜松ホトニクス株, H10682-210) で光子を電気パルスに変換し、オシロスコープで出力した。出力波形の例は図 2 のように得られ、3 V 程のパルス 1 つを光電子 1 つとみなして数え上げる。

オシロスコープで計測される光電子のパルスは、発光体の無負荷時の燐光 (ノイズ)、飛散 EA 層衝突による発光、粒子衝突による発光、の 3 つの要因に由来し、これらが混在する。そのため粒子速度を求めるためには粒子衝突による発光と、その他の発光

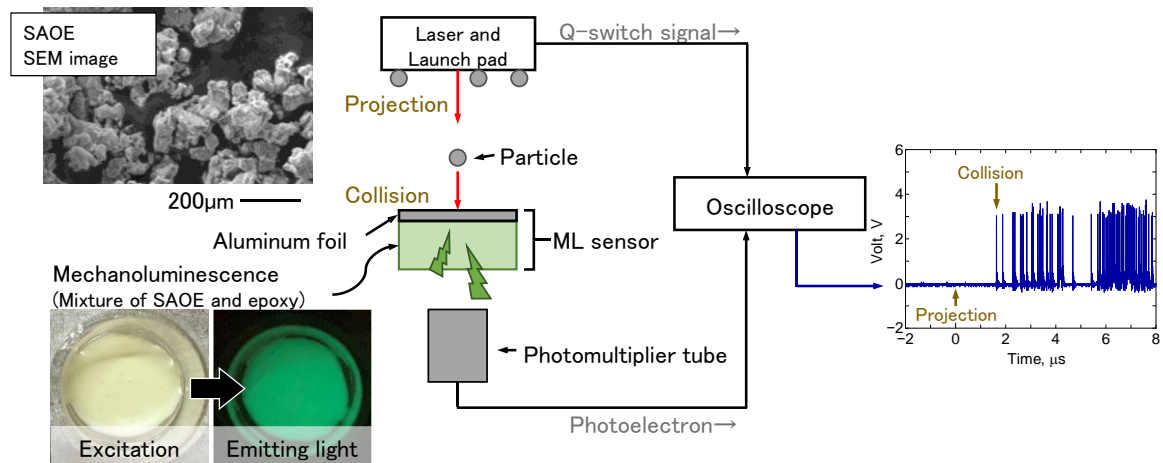


図 2. 応力発光体を用いた速度計測手法 | 粒子が ML センサーに衝突すると発光するため、それを光電子増倍管で検出する。

を分離する必要がある。そこで、実験としては「粒子なし」と、「粒子あり」の条件でデータを取得した。この 2 条件を一組の実験として、それぞれ粒子射出時刻から各時間までに発生した光電子を累積してプロットした。このグラフより、初期の立ち上がりは「粒子なし」と「粒子あり」の 2 つの曲線は重なるため、粒子よりも速く飛翔する飛散 EA 層の衝突による発

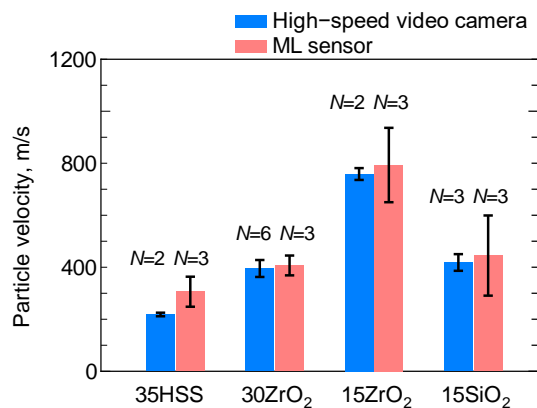


図 3. 高速度カメラと応力発光体手法による粒子速度計測結果

光と考えられる。その後 2 本の曲線は乖離して発光量の差が発生している。したがって、この発光量の差分は粒子衝突によるものと考えられるため、この乖離点が先頭粒子の衝突時刻とした。

この装置を用いて計測した粒子速度と従来法である高速度カメラによる粒子速度を比較すると、図 3 の結果を得た。両手法から求めた粒子速度はよい一致を示しており、応力発光体を用いた速度計測手法の開発に成功したといえる。

粒子衝突による塑性変形挙動の解明と新しい加工硬化層の生成

開発した粒子射出装置 (LIPIT) を用いて、純銅材料 (純度 99.96%, ㈱ニラコ) に衝突試験を実施した。純銅試験片は直径 12.7 mm に切り出し、表面を鏡面仕上げた。さらに、転位の除去と結晶粒粗大化のため、真空中での熱処理 (600°C-2h) を施した。

また衝突させた粒子は 15ZrO₂ と 30ZrO₂ で、飛翔距離は 2.7 mm とした。上述のとおり、LIPIT 後の対象材料には飛散 EA 層や飛翔粒子が付着するため、試験後にエタノールとアセトンで洗浄を行った。さらに負荷速度の比較として、準静的な押し込み試験も別途実施した。圧子は半径 10 μm の球状圧子を使用し、この圧痕形状は LIPIT の衝突圧痕形状に近くなるよう最大荷重を 250 mN、負荷速度を 7.75 mN/s に設定した。圧痕形状の観察には、走査型レーザー顕微鏡 (オリンパス㈱, OLS4100) と走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子㈱, JSM-6400) を使用した。結晶構造観察には、集束イオンビーム装置 (FIB, 日本電子㈱, JIB-4000) を用いて圧痕周辺の断面を切り出した。FIB 装置では試料を走査したときに放出される二次電子を検出して、SIM (Scanning Ion Microscope) 像による観察が行える。この SIM 像のコントラストは結晶方位を表現している。なお、本研究では結晶粒界近傍の圧痕は除外し、結晶粒内の圧痕を中心に観察を行った。

図 4 は純銅試験片に対し、15ZrO₂ と 30ZrO₂ を用いて LIPIT を実施した結果である。図 4(a) に 15ZrO₂, 図 4(b) に 30ZrO₂ の衝突圧痕から得た SEM 像と、走査型レーザー顕微鏡より取得した圧痕断面形状例を示す。圧痕の深さはそれぞれ平均で 15ZrO₂ が約 7.4 μm, 30ZrO₂ が約 11.6 μm である。また、各圧痕直径でその深さを除した球ひずみを計算すると、15ZrO₂ では 0.6, 30ZrO₂ では 0.4 で高速に衝突する 15ZrO₂ の方がより大きな塑性ひずみを付与していた。

球ひずみが、より大きくなる LIPIT 条件、すなわち 15ZrO₂ が 750 m/s で衝突する LIPIT で生じた衝突痕に関して、断面を切り出して SIM 像を取得した。比較として、準静的な押し込み試験により生じた圧痕に関しても同様に断面を観察した。それぞれの断面 SIM 像を図 5 に示す。図 5(a) は LIPIT による衝突痕の断面であり、衝突痕近くの材料内部において、ナノサイズの微細な結晶粒が生成されたことが

わかった. 一方, 図 5(b)は準静的な押し込み試験による圧痕の断面であり, 緩やかな SIM 像の変化は見られるようであるが, LIPIT の衝突痕で観察されたような微細な結晶粒は生成されなかった. このような微視組織の相違は, ひずみ速度とひずみ量の違いに起因すると考えられる. 特に, LIPIT のひずみ速度は 10^7 1/s に達成し, 準静的な押し込み試験 (10^{-2} 1/s) との差は極めて大きい³⁾.

Schuhらは, LIPIT を用いて純銅粒子を純銅試験片に衝突させ, 変形領域に対して EBSD や走査型透過顕微鏡 (STEM) による観察を実施した⁴⁾. その結果, ナノ双晶やナノ結晶粒の生成が確認され, 高ひずみ・高ひずみ速度による動的再結晶を報告している. 本研究でも同等な速度で粒子を衝突させており, Schuhらと同様に高ひずみ・高ひずみ速度の塑性変形によって対象材料の銅基材の組織が

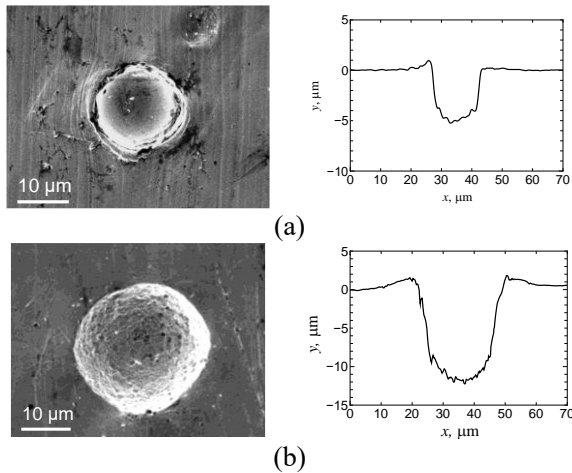


図 4. 衝突痕の SEM 画像と衝突痕の断面形状 | (a) 15ZrO₂ の衝突痕 (b) 30ZrO₂ の衝突痕
微細化されたと思われる.

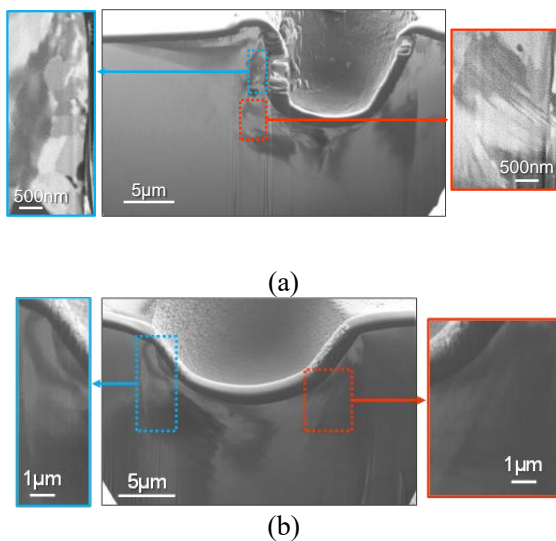


図 5. 圧痕断面の SIM 画像 | (a) 15ZrO₂ が 750 m/s で衝突した際の衝突痕について (b) 微小高度計で生成した圧痕について

5. まとめ (結言)

本研究では微小粒子を超高速射出する LIPIT 実験技術と粒子の速度を計測する ML センサーを開発した. また, LIPIT を金属材料に適用して, その組織変化を観察した. さらに負荷速度の影響を調べるために準静的押し込み試験と比較した. 得られた結果を以下に要約する.

1) レーザーアブレーションを利用したマイクロ粒子の高速衝突試験法 (LIPIT) を開発した. 直径 15 μm の ZrO₂ 粒子で 800 m/s 程度の衝突速度に達した.

2) ひずみ量に依存して発光する応力発光体 (ML) の性質を利用して, 粒子の衝突速度を計測する手法を開発した. 速度が異なる 4 種類の粒子の速度計測を行い, 高速度カメラによる結果と良い一致を示した.

3) 粒子衝突の際の ML の発光量に注目し, 衝撃力と発光量の関係を求めるために, レーザーアブレーションによる衝撃力を利用し ML センサーの発光応答特性を調べた. そして, ML センサーを用いて LIPIT 試験の発光量について考察した.

4) LIPIT の性能評価として純銅試験片に適用した. 衝突痕の断面観察を行い, 結晶粒が微細化していることを明らかにした. 一方で, 負荷速度が低い準静的押し込み試験による圧痕では結晶粒が微細化しなかった. したがって, ひずみ速度が高い場合に結晶粒が微細化することがわかった.

謝辞

本研究の結晶方位解析は大阪大学大学院工学研究科講師 近藤先生に実施していただいた. ここに感謝の意を表す. 加えて快く飛行粒子撮影にご協力いただいた株式会社島津製作所に感謝する. 最後に本研究は, 科学研究費補助金 (挑戦的研究 20K20966) および公益財団法人金型技術振興財団の援助を受けた. 記して謝意を表す.

6. 参考文献等

- 1) C. Li, C.-N. Xu, Y. Imai and N. Bu, “Real-time visualisation of the Portevin-Le Chatelier effect with mechanoluminescent-sensing film”, *Strain*, Vol. 47, No. 6, pp. 483-488 (2011).
- 2) K. Ishii, S. Someya, M. Saeki and T. Munakata, “Evaluation method of loading condition based on the time response of mechanoluminescence”, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, C*, Vol. 79, No. 806, pp. 3721-3731 (2013).
- 3) R. Komine, S. Yasuda, M. Kajihara, and A. Yonezu, “Material parameters in constitutive equation for plastic deformation at a high strain rate estimated by high-velocity microparticle collisions”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, (2022), doi: 10.1007/s11665-022-07507-8.
- 4) A. A. Tiamiyu, E. L. Pang, X. Chen, J. M. LeBeau, K. A. Nelson and C. A. Schuh, “Nanotwinning-assisted dynamic recrystallization at high strains and strain rates”, *Nature Materials*, Vol. 21, 786-794