

レーザー誘起のマイクロ・ナノ粒子射出法による 超高ひずみ速度域の加工硬化と表面改質

中央大学 理工学部 精密機械工学科
教授 米津 明生

(2021年度 一般研究開発助成 AF-2021011-B2)

キーワード：材料試験，光学的試験法，材料評価，塑性加工，高速衝突

1. 研究の目的と背景

材料表面を塑性変形させて高強度化する技術は古くから存在する。例えば、ショットピーニングなど微小粒子を高速に衝突させることで生成する塑性ひずみによる圧縮残留応力や加工硬化によって、材料の表面改質する技術で実用化されている。粒子衝突速度は速くとも 100 m/s 程度で、材料内部の実効的なひずみ速度は 10^3 1/s 程度である。その運動量に伴う塑性ひずみや加工硬化を、ショットピーニング法は利用している。材料の塑性変形は、転位運動論の観点からひずみ速度に依存し、一般的に高変形速度域になるほど加工硬化が生じやすい。この点の詳細は、スプリット・ホプキンソン棒法などの高速変形試験を用いて検討できるが、そのひずみ速度は 10^3 から 10^4 1/s 程度であり、その速度域までの塑性変形挙動しか検討できない。さらなる高ひずみ速度の塑性変形挙動を明らかにする実験的手法は大がかりとなり、通常の研究機関では行えない。そこで近年 J. H. Lee 氏らが世界に先駆けてレーザーベースの微小粒子高速射出法の基本原理を開発し、各種材料の高ひずみ速度域における塑性変形挙動に関する研究を行っている¹⁾。これによると 10^6 1/s 以上の圧縮ひずみ速度に達しており、従来の材料試験技術では到達できない領域であり、未踏の領域であった。高速粒子射出法が完成すれば、新奇な金属結晶の微細構造が生成される可能性があり、表面改質に応用できると考えられる。さらに、摺動性に優れた表面加工やナノポーラス化、コールドスプレー (CS) 法やエアロゾルデポジション (AD) 法の原理解明に役立つと考えられる。CS や AD は粒子が融解および融着し堆積するコーティング手法であり、既に実用化されているものの、融着挙動や、材料表面硬化の現象について未解明な点が多い。単一マイクロ粒子の高速衝突現象の理解が急務である。そこで本研究の目的は、レーザーアブレーションによるマイクロ・ナノ微小粒子の射出法を開発を行い、高速飛翔した微小粒子衝突の塑性変形挙動の解明や表面改質技術や材料加工への展開をすることである。

2. 実験方法

2.1 レーザー誘起粒子衝突試験 (LIPIT)

微小粒子を超高速で射出する LIPIT 装置の駆動力は、局所的に高速変形を誘発できるレーザーアブレーションである。これにより、発射された微小粒子が対象材料に衝突

すると塑性変形による圧痕が生じることから、この圧痕の深さから高ひずみ速度における変形強度を評価できる。図 1 に本研究で使用した LIPIT の概略図を示す。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(EA 層)からなる。拘束層は厚さ 1.8 mm のガラス、エネルギー吸収層は厚さ 30 μ m の黒色粘着テープを使用した。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。これをレーザーアブレーションと呼ぶ。EA 層表面に散布された微小粒子はレーザーアブレーションの瞬間的な大変形に伴い、試験片に向かって射出される。本研究で用いた微小粒子は、平均直径 30 μ m、15 μ m のジルコニア粒子 (30ZrO_2 , 15ZrO_2) と平均直径 35 μ m の高速度鋼粒子 (35HSS) の 3 種類である。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 層と呼ぶ。図 1 のようにピンホールは高速度カメラでの撮影時のみ設置し、粒子と飛散 EA 層の絞りを行って、ピンホール通過後の粒子を撮影した。発射台から対象材料までの粒子飛翔距離は 2 mm である。

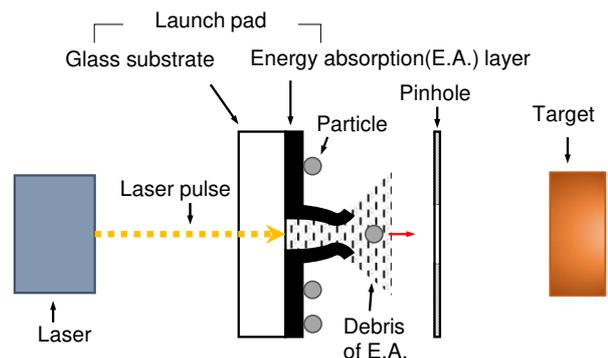


図 1 開発した LIPIT の概略図

2.2 高速度カメラによる粒子速度計測

一般に粒子が飛翔する速度は高速度カメラにて撮影し、コマごとの粒子移動量から算出する。本研究ではシャドウグラフ法による撮影のため、撮影箇所を高速度カメラと光源で対向させて設置した (図 2)。高速度カメラと光源は (株)ナックイメージテクノロジー, Ultramac Neo, FireFly300W), (ノビテック株, Phantom TMX7510, Cavilux),

(株式会社製作所, Hyper Vision HPV-X2, Cavilux) の 3 種類を使用した。撮影箇所は発射台から 2 mm 程離れたピンホール通過後の位置とした。撮影速度やシャッタータイミングなどの撮影条件は撮影毎に適切に変更した。

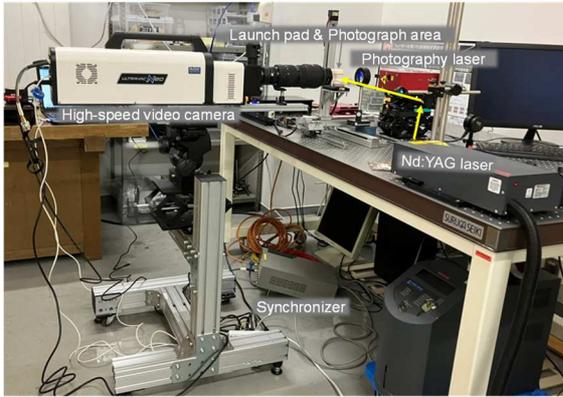


図 2 LIPIT 装置と高速度カメラによる撮影の様子

2・3 応力発光体 (ML) センサーによる粒子速度計測

応力発光体 (ML) は内部に蓄積したエネルギーを、外部からの機械的刺激によって発光として解放する無機蛍光体である (図 3 (a))。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⁾。そこで、この性質を利用した粒子速度計測手法を開発した。図 1 に示した発射台に対向するように ML センサーを設置し、そこに粒子が衝突した瞬間の時刻を捉えることで射出から衝突までの平均速度を求める (図 3 (b))。ML センサーはアルミ箔 (厚さ 10 μm) と二液混合型エポキシ樹脂系接着剤に応力発光体粉末 (ML-200, 堺化学工業株式会社) を 16.4 mg/g で混合した応力発光体 (厚さ 100 μm) で構成される。発光量の計測は光電子増倍管 (PMT) 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。単位時間当たりのパルス数が多いほど発光量が大きく、ML センサーに加わった力に依存することから、本研究では累積パルス数が増加するタイミングを特定し、先頭粒子の衝突時間を推定した。

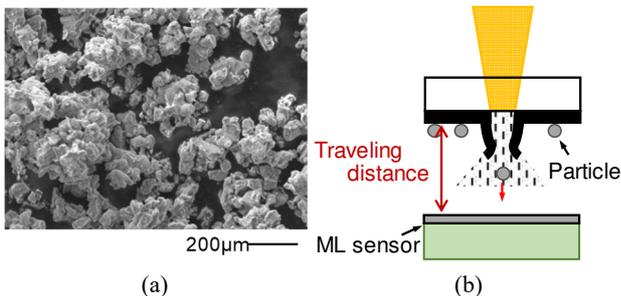


図 3 (a) 応力発光体 ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$) の SEM 画像
(b) ML センサーによる粒子速度計測手法の概略図

2・4 純金属材料に対する衝突試験

開発した LIPIT を用いて、純鉄材料に対する衝突試験を実施した。直径 12.7 mm の円筒形で厚さ 10 mm に切り出した純鉄丸棒 (純度 99.9%, ㈱ニラコ) を用いた。表面は鏡面仕上げをした後に転位の除去と結晶粒粗大化のため

それぞれに真空中での熱処理 (900°C-12h) を施した。LIPIT で衝突させた粒子は 15ZrO_2 であり、対象の純鉄の結晶粒よりも明らかに小さいため、単結晶状態の粒子衝突試験となっている。また、負荷速度の比較として、同材料に準静的な押し込み試験を実施した。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。LIPIT により生成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。また、金属表面に対し、EBSD 法による結晶方位解析を行った。加えて、断面観察には走査イオン顕微鏡 (SIM) を搭載した集束イオンビーム装置 (FIB, JEOL Ltd., JIB-4000) を使用した。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。LIPIT と準静的な押し込み試験で作製した圧痕周辺に対して、微小硬度計を用いてナノインデンテーション試験を実施した。パーコビッチ圧子を使用し、負荷速度と最大荷重はそれぞれ、1.49 mN/s, 10 mN とした。

3. 実験結果

3・1 LIPIT の粒子速度計測結果

高速度カメラで撮影した一例を図 4 に示す。1.3 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ の倍率で取得した画像であり、 15ZrO_2 が飛翔する様子を捉えた。撮影速度は 5 Mfps (シャッター間隔 200 ns) のため 200 ns 間の移動量から速度を求めた。同様な方法で、3 種類の粒子に関して撮影を実施し、先頭で飛翔する粒子の速度を算出した。ML センサーによる速度計測に関しても、飛翔速度の異なる 3 種類の粒子 (30ZrO_2 , 15ZrO_2 , 35HSS) を用いて、開発した手法によって粒子速度を求めた。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、その他の発光を分離する必要がある。そこで、「粒子なし」と「粒子あり」の 2 条件で発光量を計測し、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すると図 5 のような図を得た。2 本の曲線は途中で発光量の差が発生して乖離するが、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、この乖離点为先頭粒子の衝突時刻となる。粒子射出時刻が 0 s から乖離点の時刻まで粒子の飛翔時間であり、飛翔距離をこれで除して粒子速度を求めた。高速度カメラと ML センサーで求めた粒子速度について、粒子質量との関係を図 6 に示す。それぞれの粒子において開発した ML センサーは、高速度カメラと同様な粒子速度を計測できた。なお、開発した LIPIT は 15ZrO_2 において最高速度 750 m/s に到達した。その他の粒子に関して、 30ZrO_2 は 400 m/s, 35HSS は 350 m/s で飛翔することがわかった。

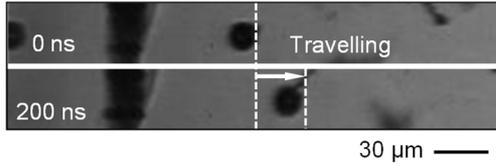


図4 高速度カメラで撮影した画像

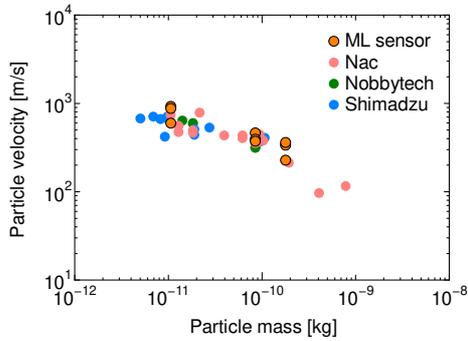


図6 高速度カメラおよび ML センサーで計測した粒子速度と粒子質量の関係

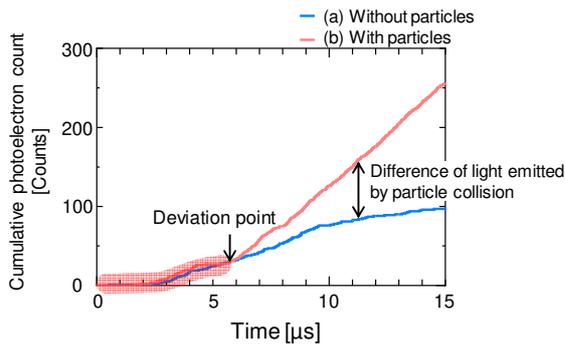


図5 各時間毎の累積光電子数

3・2 ML センサーの時間応答性の検証

より正確に粒子速度を求めるため、ML センサーに粒子が衝突してから発光を検出するまでの遅延時間を調べた。ML センサーはアルミ箔とエポキシ樹脂で構成され、その変形によって発光すると考えられ、センサー材料変形に伴う遅延時間が生じる場合、補正が必要となる。したがって、別途図7のような実験を行った。粒子衝突と同程度の負荷速度を想定して、レーザーアブレーションによる衝撃力を ML センサーに与えた。レーザーエネルギーは 40 mJ とした。その際のセンサーのたわみをフォトニックドップラー干渉計 (PDV) で計測した。また、その際の発光量を PMT で計測し、ML センサーが変形し始める時刻と発光開始の時刻を比較した。図8に結果を示す。ピンク線は発光量を示し、1.8 μs で立ち上がった。青線は PDV で計測したたわみ速度をたわみに変換したものであり、累積発光量と同様に 1.8 μs で立ち上がった。これより、ML センサーが負荷を受けて変形を開始してから発光するまでの時間差は生じていないと思われる。

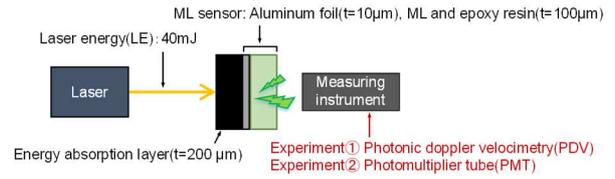


図7 ML センサー時間応答性検証のための実験概略図

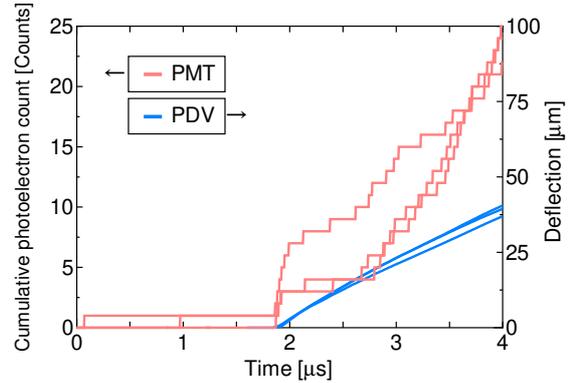


図8 衝撃力に対する ML センサーのたわみ量 (PDV) と発光量 (PMT) の比較

3・3 純金属材料に対する衝突試験

図1の LIPIT を用いて熱処理を施した純鉄に 15ZrO_2 をおよそ 750 m/s で衝突させ、圧痕を生成した。LIPIT 圧痕周囲の表面を EBSD 法による結晶方位解析し、その結果を図9に示す。図9(a)は SEM 画像であり、圧痕から伸びるように段差が生じた。同じ圧痕を EBSD 法による結晶方位解析を行うと、段差がある箇所にも 60° の方位変化が発生していることがわかった (図9(b))。したがって、LIPIT 圧痕から伸びるように双晶変形が発生することがわかった。一方、準静的負荷による圧痕に対しても同様に結晶方位解析を行ったが、緩やかな方位変化が生じたのみであり変形双晶は観察されなかった。さらに、LIPIT 圧痕断面を切り出し、観察を行った。圧痕断面の SIM 像を図10に示す。SIM 像のコントラストは結晶方位の違いを示しており、LIPIT によって微細な組織、すなわちナノ双晶やナノ結晶粒が観察された。こちらも準静的負荷による圧痕では見られない微細構造であり、LIPIT の高ひずみ速度・高ひずみの変形に起因した特異な組織変化であると考えられる。

次に LIPIT の圧痕の周辺にナノインデンテーション試験を実施した。図11にその結果を示す。圧痕から放射状にナノインデンテーション試験を実施し、加工硬化の影響およびその範囲を調べた。LIPIT 圧痕における押し込み曲線より、圧痕に近い位置ほど押し込み深さが浅くなった。また、押し込み曲線から得られた硬さについては、LIPIT 圧痕、準静的負荷で生成した圧痕、材料自体の硬さをまとめて図11に示す。これにより、LIPIT 圧痕では圧痕縁に近い箇所で硬化が見られた一方で、準静的負荷による圧痕では圧痕縁の硬化はなかったことがわかった。LIPIT 圧痕

の付近で加工硬化が見られたのは、図9, 10で観察されたような微細構造が導入されたことや圧痕近くの転位密度上昇、残留応力によるものと考えられる。

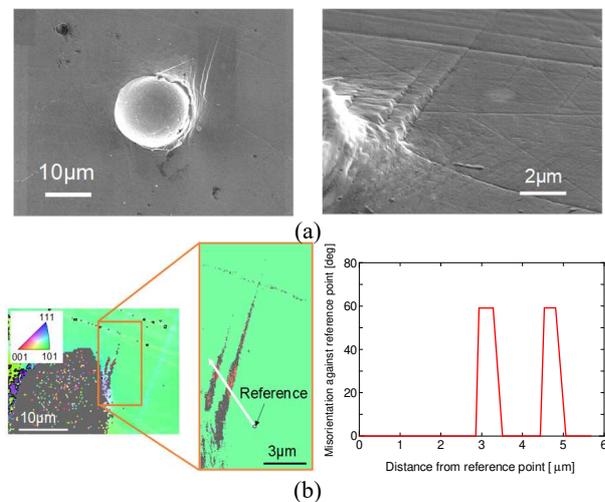


図9 (a) 材料表面から観察した LIPIT 圧痕の SEM 画像 (b) 同圧痕の IPF マップと白矢印上の方位差分布

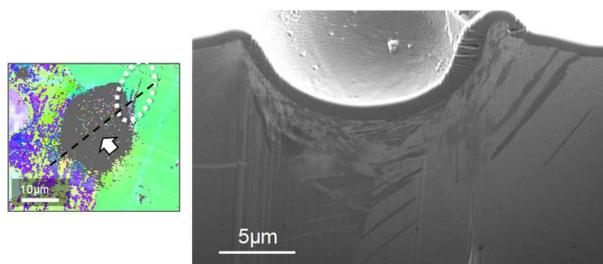


図10 断面方向を示した IPF マップ (左) と LIPIT 圧痕断面の SIM 画像 (右)

4. 結言

本研究では微小粒子を超高速射出する LIPIT と応力発光体を用いた粒子速度計測法を開発した。また、LIPIT を金属材料に適用して、その衝突痕周辺の組織変化を観察した。そしてナノインデンテーション試験の結果を準静的押し込み試験の圧痕と比較し、以下の結論を得た。

- 1) レーザーアブレーションを利用して粒子を高速射出する装置 (LIPIT) を開発した。直径 15 μm のジルコニア粒子が本 LIPIT の最高速度である 750 m/s を達成した。
- 2) 応力発光センサーを開発し、粒子速度を計測した。高速度カメラで得た粒子速度と同等な速度計測が実施できることを確認した。さらに、応力発光センサーではより微小かつ高速な粒子の速度計測に適用できる可能性がある。
- 3) 純鉄に 15ZrO₂(750 m/s)の LIPIT を行った。結晶方位解析や FIB-SIM 断面観察により、LIPIT の粒子衝突圧痕近くに微細な双晶や結晶粒が生成することを発見した。一方、準静的押し込み試験による圧痕では双晶が生成しなかった。

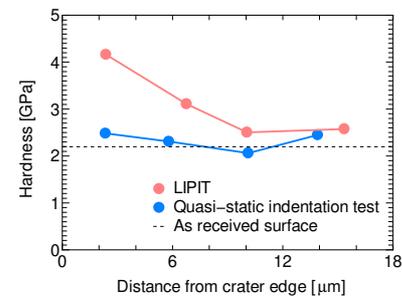
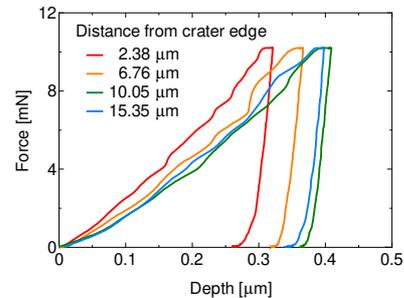
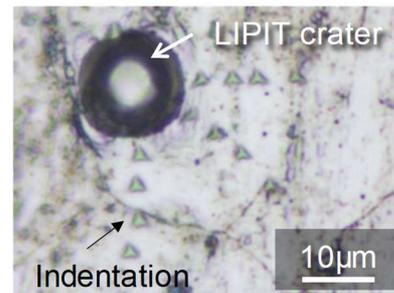


図11 圧痕付近のナノインデンテーション試験結果 (光学顕微鏡画像, 押し込み曲線, 圧痕縁と硬さの関係)

- 4) 圧痕周囲に実施したナノインデンテーションの結果より、LIPIT 圧痕近傍の硬化を確認した。これにより、材料表面に LIPIT 圧痕を多数付与すれば、新たな表面改質になりうると考えられる。

謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団 (AF-2021011-B2) の援助を受けた。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Jae-Hwang Lee *et al.*, *Nature Communications* (2012) 3:1164.
- 2) Yuki Fujio *et al.*, *Sensors* (2022) 22, 5476.

(成果公表)

1. 小峰諒馬, 古谷拓己, 酒井雄吾, 米津明生, レーザ一誘起粒子射出法の開発と高ひずみ速度域における塑性変形挙動, 日本機械学会 M&M2021 材料力学カンファレンス, OS0505, 5 ページ, 09/15/2021
2. Ryoma KOMINE, Takumi FURUTANI, Yugo SAKAI, Akio YONEZU, Plastic Deformation Behavior at High Strain Rate by Using High Velocity Micro-Particle

- Collisions, ASME2021 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE2021), No.2021-71166, 7 ページ, 11/02/2021
3. Ryoma Komine, Shotaro Yasuda, Miki Kajihara, **Akio 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 (American Society for Metals), 11 pages (2022)
 4. 森村歩, 西野博貴, 中尾裕亮, **米津明生**, AFM ナノインデンテーションによる高分子材料の変形挙動とひずみ速度依存性, 日本材料学会第 71 期学術講演会, 講演番号 105 (105.pdf), 大阪科学技術センター, 05/30/2022 (ハイブリッド開催)
 5. 西野博貴, 森村歩, 梶原美紀, 小峰諒馬, **米津明生**, 高速飛翔マイクロ粒子による高分子材料の衝突変形メカニズム, 日本材料学会第 71 期学術講演会, 講演番号 115 (115.pdf), 大阪科学技術センター, 05/30/2022 (ハイブリッド開催) » **日本材料学会優秀講演発表賞**
 6. 梶原美紀, 長網奏里, 宮川丈瑠, **米津明生**, レーザー誘起粒子衝突試験を用いた金属材料へのナノ双晶の導入, 日本材料学会関東支部 2022 学生研究交流会, 口頭発表 10, 慶応大学矢上キャンパス, 10/01/2022 » **優秀講演賞**
 7. Ayumu Morimura, Hiroki Nishino, Miki Kajihara, Yusuke Nakao, **Akio Yonezu**, Molecular dynamics simulations and experimental study of strain rate dependence of the indentation deformation for engineering polymer, ICM&P 2022 International Conference on Materials & Processing 2022, 187, 187_mor.pdf, 8 ページ, 沖縄市町村自治会館, 11/10/2022
 8. 梶原美紀, 長網奏里, **米津明生**, マイクロ粒子衝突速度計測のための応力発光体センサーと粒子衝突試験法の開発, 材料, 73-4, pp.343-350, 2024