

# 研究終了報告書

## 「固相粒子接合界面のナノメカノケミストリー」

研究期間:2020 年 11 月～2024 年 3 月

研究者:市川 裕士

### 1. 研究のねらい

コールドスプレー法に代表される粒子衝突固相積層プロセスは、材料粒子を融点以下の温度で基材に高速衝突させ、粒子を溶かさずに堆積させる新しい材料プロセスとして非常に期待されている。これまで、オージェ電子分光分析装置内に設置した引張試験装置でコールドスプレー積層体と基材の界面強度を測定し、その破断面、すなわち接合界面に存在するナノメートルオーダーの酸化皮膜の残存状態と強度の関係を初めて実験的に明らかにすることに成功した。この知見から、高速衝突の塑性変形に伴い金属基材および粒子を覆う自然皮膜が破壊され新生面が露出し、そこで新たな金属結合を形成し接合するモデルを提案している。このとき、真の接合部では強固な接合が生じるが、粒子の南極部などせん断変形が生じず酸化皮膜が破壊されなかった部分では酸化皮膜が残存し、接合ができていない。さらに超微小強度評価技術を用いて、これらの位置によって強度が全く異なることも実験的に証明した。

本研究では、これらを一連のプロセスをナノメカノケミストリー現象と捉え、固相接合界面ナノ領域で起きている材料の超高速変形挙動、それに伴う化学変化、および結合の物理化学現象を実験的に解明し、微小材料の変形と化学反応を同時に扱うナノメカノケミストリー現象を説明できるように材料力学の拡張を目指す。

その実現には微小粒子の超高速大変形を正しく理解する実験技術が必要不可欠である。本研究ではレーザー衝撃波を利用した単粒子衝突実験 (LIPIT: Laser induced projectile impact test) 法による粒子の高速衝突試験、および新たに導入する衝撃ナノインデンテーション試験技術を用いて、幅広いひずみ速度で微粒子を変形させ、その結果として生じる物理化学的変化を明らかにしていく。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

LIPIT 法を用いてアルミニウム微粒子をアルミニウム基材に衝突させたコールドスプレー粒子衝突模擬試験片を作製し、その接合界面および粒子内部の微視組織構造を詳細に観察した。コールドスプレー粒子の付着臨界条件は粒子の衝突速度で整理されることが多い。今回の基材・粒子の組み合わせでは約 800 m/s 以上であることが明らかとなっている。しかし、本試験後の付着粒子断面観察結果から、全ての条件において金属結合による真の接合が生じるわけではないことを明らかにした。これらの実験事実を元に、系の持つ運動エネルギー、金属結合のエネルギー、反発のエネルギーに着目することで、機械的接合も含めた固相粒子接合の可否が整理できることモデルを提案した。

また、超高ひずみ速度での塑性変形によって形成されたその接合界面は特異な組織を有していることが TEM 観察結果から明らかになった。特に本来脆性である表面の自然酸化皮膜

が畳み込まれるように大変形をしていることを明らかにした。従来は金属粒子の大変形に追従できずに表面の自然酸化皮膜が破断し新生面が生成すると考えられていたが、それ以外にも酸化皮膜の畳み込み大変形による新生面生成機構の存在を明らかにした。

また、ナノインデンテーションによる

熱処理によって単結晶にしたアルミニウム粒子を準備し、その表面を特殊なスパッタリング加工で ZnO を約 30 nm 被覆した粒子を試作し、その中から直径約 10 $\mu$ m の粒子を選定しナノインデンターを用いた粒子圧縮試験を行った。いずれも粒子の大変形に伴い、表面の ZnO 皮膜が破壊されている様子を捉えることに成功した。ここでもひずみ速度を上げることにより表面の酸化皮膜が大変形することを見出した。

以上のように、本研究では粒子が衝突し付着する際に起きるナノメカノケミストリー現象を実験的に考察した結果、超高速かつ微小領域で起きる材料の変形、微視組織形成の過程を明らかにし、接合の条件を系のエネルギーで整理することを見出した。

## (2) 詳細

### (1) LIPIT 法を用いた高速衝突模擬試験およびその新生面・化学結合面の状態評価

LIPIT 法を用いて、アルミニウム微粒子をアルミニウム基材に衝突させたコールドスプレー粒子衝突模擬試験片を作製し、付着の臨界条件の探索、並びにその接合界面および粒子内部の微視組織構造を詳細に観察した。彫られた実験結果から、高速変形により特異な組織を形成すること、そして系の持つエネルギー収支に着目することで、機械的接合も含めた固相粒子接合の可否が整理できる新しいモデルを提案した。

### (2) ナノインデンターを用いた衝撃ナノインデンテーション試験

本課題で導入した米国 KLA 社製 In-SEM ナノインデンター装置のユニークな機能としては衝撃ナノインデンテーションと呼ばれる極めて高いひずみ速度でのナノインデンテーションが挙げられる。本装置は LIPIT では再現できない速度領域での模擬粒子の変形・付着試験を行うことのために導入したが、その予備検討の過程で、単結晶シリコンに衝撃ナノインデンテーション試験を行うことで、塑性変形挙動(加工硬化挙動)の速度依存性と、高速変形後に得られた組織の関係評価に取り組んだ。衝撃ナノインデンテーションではそのひずみ速度に対応して塑性変形する領域が変化し、き裂の発生挙動が変わることを明らかにした。

### (3) ナノインデンターを用いた粒子圧縮試験

粒子の変形挙動の理解が大変重要な課題であり、前述の LIPIT やナノインデンターを用いた粒子圧縮試験などはそれらを理解する上での非常に強力なツールである。また、変形の際に粒子の表面の酸化皮膜がどのように破壊されるかも大変に重要な課題である。そこで、熱処理によって単結晶にしたアルミニウム粒子を準備し、その表面を特殊なスパッタリング加工で ZnO を約 30 nm 被覆した粒子を試作した。試作した粒子のうち直径約 10 $\mu$ m の粒子を選定しナノインデンターを用いた粒子圧縮試験を行った結果を図 4 に示す。いずれも粒子の大変形に伴い、表面の ZnO 皮膜が破壊されている様子を捉えることに成功した。また、この ZnO 皮膜が存在することで、粒子の圧縮変形挙動が大きく変わることを実験的に証明した。ここでもひず

み速度を上げることにより表面の酸化皮膜が大変形することを見出した。(文献1)

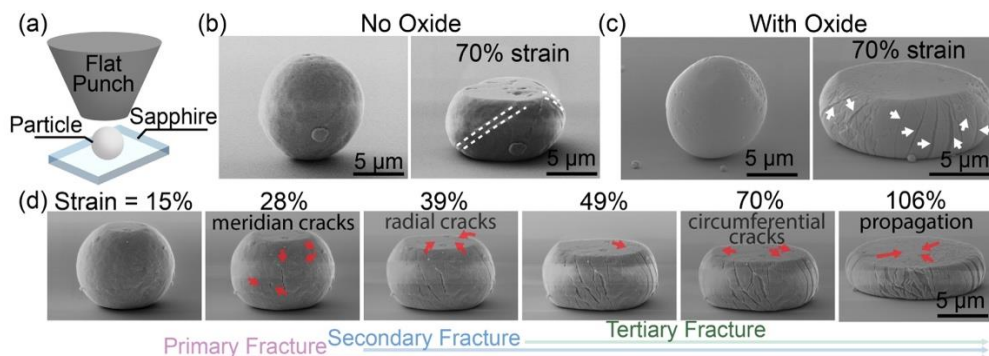


図 1 ZnO を被覆したアルミニウム粒子のナノインデンテーション試験前後の観察結果, (a) 粒子圧縮試験の概略図 (b) Al 単結晶粒子, (c) 酸化物を被覆した Al 単結晶粒子, (d) その逐次観察結果。(文献1)

### 3. 今後の展開

本研究によって固相粒子付着の可否を系全体のエネルギーバランスで評価できる可能性を見出した。この新しいモデルの定量化が残された課題である。そのためには、接合部の化学状態の正確な計測を通してしきい値の物理化学的意味を理解することが必要である。しかし、エネルギーバランスで可否を説明できることは、実用上のスプレープロセスの設計指針としては非常に強力なものである。ハイエントロピー合金など材料強度が高く現在施工が難しい材料は数年以内には施工が可能になると期待している。

### 4. 自己評価

採択時の当初計画は、研究の対象とする現象が幅が広く漠然とした研究計画であった。しかし、領域会議・サイトビジット・徹底討論会を通じて徹底した議論を進めた結果、本研究が扱うナノメカノケミストリーは化学と力学が重畳する現象ではあるが、その中で優先順位を明確にし、力学が果たす役割の解明に注力することにした。これによって本研究対象の範囲は当初よりも狭くなったが、非常に面白い知見を得ることができた。また、この過程において、私自身の研究の今後の方向性を真剣に考えることができた。これは研究者として大きな財産だと考えている。

研究のアウトプットでは多くはないが、国際連携が論文の形で世に送り出すことができた。すでに次の論文に向けて動いており、本研究は国際連携のきっかけとして大きな役割を果たした。また、本研究をきっかけに招待講演・依頼講演の件数が増え、これまで縁の薄かった人たちとも交流する機会が増えたことは大変良かったと考えている。

本研究によって固相粒子積層現象の理解は一段と深いものになったので、これらの知見を応用してこれまで困難だった材料の施工が可能になることが期待できる。

### 5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:1件

1. Qi Tang, Yuji Ichikawa, Mostafa Hassani, E Surface Oxide Layer Strengthening and Fracture during Flattening of Powder Particle, Scripta Materialia, 244 (2024) 116008.

熱処理によって単結晶にしたアルミニウム粒子を準備し、その表面を特殊なスパッタリング加工で酸化亜鉛を約 30 nm 被覆した粒子を試作した。試作した粒子のうち直径約10 $\mu$ m の粒子を選定しナノインデントを用いた粒子圧縮試験を行った。粒子の大変形に伴う、表面酸化皮膜が破壊さる様子を観察し、この表面酸化皮膜によって粒子の圧縮変形抵抗が高くなることを実験で明らかにした。シミュレーション結果を併用することで酸化皮膜による粒子強化機構を明らかにした。

(2)特許出願

研究期間全出願件数:0 件(特許公開前のものも含む)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

**国際会議基調講演**

1. Understanding of Cold Spray Particle Deposition Phenomena by Single Particle Experiments, 12th Asian Thermal Spray Conference and Expo (ATSC2023) (Chennai 2023 年 11 月 3 日)

**シンポジウム招待講演**

2. Advanced Interfacial Microstructure Characterization for Understanding Cold Spray Deposition, 9th Tsukuba International Coating Symposium (TICS 9) (つくば 2022 年 12 月 12 日)
3. 固相粒子の衝突を活用した表面改質, 第 1 回表面改質学生シンポジウム (鹿児島 2023 年 12 月 8 日)
4. 固相粒子接合界面のナノメカノケミストリー, 日本機械学会 M&M 2021 材料力学カンファレンス (オンライン 2021 年 9 月 16 日)

**解説記事**

1. 固相粒子接合界面のナノメカノケミストリー, 材料 71, 8 (2022) 678-683