

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02452

研究課題名（和文）コールドスプレーとその場ピーニングによる固相積層材の結合メカニズムの解明

研究課題名（英文）Bonding mechanism analysis of solid state cold spray and in-situ peening

研究代表者

麻 寧緒（Ma, Ninshu）

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：10263328

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：純NiやInconel718粒子コールドスプレーの超大塑性変形と $10^4$ [1/s]を超える超高ひずみ速度による応力ひずみ関係を高精度で測定する技術確立し、数100%塑性ひずみと超高ひずみ速度および温度による応力ひずみ硬化・軟化の現象をMa-Wangモデルで定量的に定式化した。さらにMa-Wangモデルを用いて、数ナノ秒で発生したコールドスプレーの動的塑性変形や温度上昇および固相結合現象を高精度で再現した。これまでの成果をジャーナル論文7編や国内学会講演8回と国際会議2回にて発表掲載している。加えて1編のジャーナル論文を投稿して現在の修正原稿が査読されている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コールドスプレーの4次元動的解析モデル（3次元形状と動的時間）を用いて、金属粒子の内部と表面で数十ナノ秒間に起こる、超高ひずみ速度、超大塑性変形、衝突発熱、酸化層の破壊、固相動的再結晶という5つの材料挙動の動的時間経過および圧縮残留応力の生成を再現し、固相結合形態との相関関係を明らかにした。上、固相結合メカニズムを解明した。この成果を利用して、多くの数値解析と少ない実験の組合せで、各種金属の固相結合を実現するためのコールドスプレー施工条件を提示することが可能となり、モノづくりに必要な研究開発のコスト削減や品質の向上に貢献する。

研究成果の概要（英文）：Through this research, the material constitutive model (Ma-Wang model) for mathematically expressing the relationship among the stress, strain, ultra-high strain rate and temperature was established. The material property tests and cold-spray tests were performed on the pure Ni and Inconel718. Using the Ma-Wang model, the dynamic plastic deformation, temperature rise, and solid-phase bonding phenomena of cold spray occurring in a few nanoseconds were reproduced with high accuracy. The research results have been published in 7 journal papers, 8 domestic conference presentations, and 2 international conferences. In addition, another journal article are being reviewed.

研究分野：計算力学、材料科学

キーワード：積層造形 固相結合 コールドスプレー 超大ひずみ 超高ひずみ速度 材料構成式 実験計測 数値解析

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

現在,利用されている積層造形技術 (AM : Additive Manufacturing) では,レーザーや電子ビームなどの高エネルギー熱源を利用した溶融凝固型が主流である。しかし,溶融積層造形の場合,気孔が発生しやすく,凝固割れの可能性もあり,高密度かつ高性能な等方性積層材の製造には多くの課題がある。そのため,最近,図 1 (A)に示す超音速コールドスプレー固相積層造形技術(CS-AM : Cold Spray Additive Manufacturing)が高く注目されている。

これまで,コールドスプレー結合界面の残留組織を分析した結果によれば,固相结合は,金属粒子表面の酸化物を破壊させることやメタルジェットとして吹き出すことが条件となる,結合メカニズムは明らかでない。

また,従来のコールドスプレーは,図 2 (A)に示すような空洞や未結合の界面が存在する。著者らは,サイズが大きい粒子と積層用の微小粒子を混合する独創的な研究により,図 2 (B)に示す高密度化と結晶粒の微細化に成功したが,界面結合メカニズムを解明するために積層粒子の動的超大塑性変形を定量化・可視化する難題が残る。

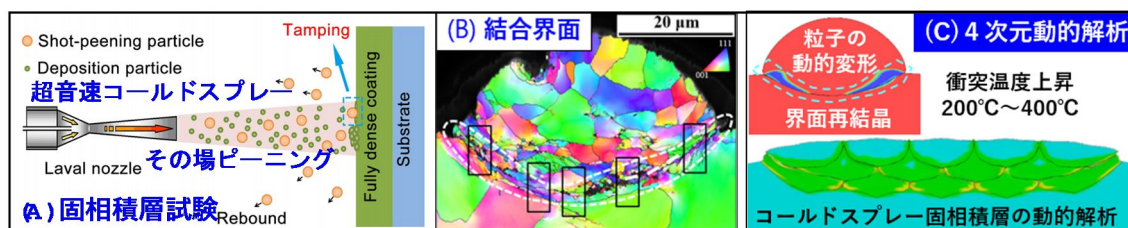


図 1 コールドスプレーとその場ピーニングによる積層材の結合メカニズムの研究

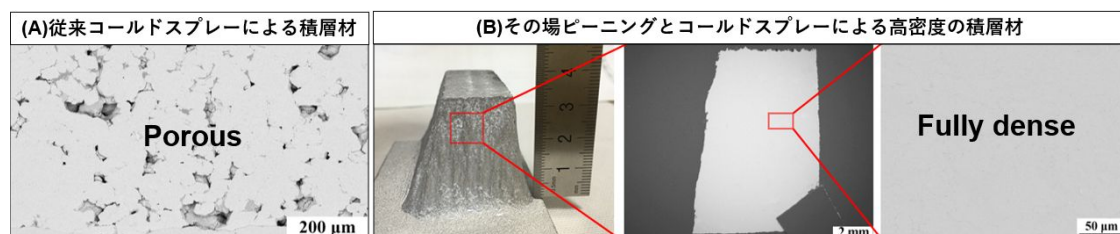


図 2 従来コールドスプレーによる積層材とその場ピーニングによる積層材の比較

### 2. 研究の目的

本研究の目的は「超音速コールドスプレーとその場ピーニングの数ナノ秒で起こる動的な固相结合メカニズムおよび積層条件と結合形態の相関関係の解明」にある。

耐熱性に優れるニッケル(Ni)合金は航空機用エンジンや発電機用ガスタービンなどで実用化されている。しかしながら,溶融現象を伴う積層造形過程で凝固割れが問題視されている。そこで,Ni系合金(純NiとInconel718)を選定し,図 3 (A)に示すコールドスプレーとその場ピーニングにより積層粒子の内部と粒子間の界面で発生した,超高ひずみ速度,超大塑性変形,衝突発熱軟化,表面酸化層の破壊,動的再結晶,という5つの材料挙動(同図(B))を定量化・可視化する新しい動的な材料モデルおよびコールドスプレーの4次元動的数値解析モデルを開発する。その有効性を検証すべく,FIB/SEM/EBSD/TEMなどの先進装置を用いて同図(C)に示す粒子界面の構造解析を実施し,衝突粒子界面での動的再結晶が結合メカニズムであることを検証する。

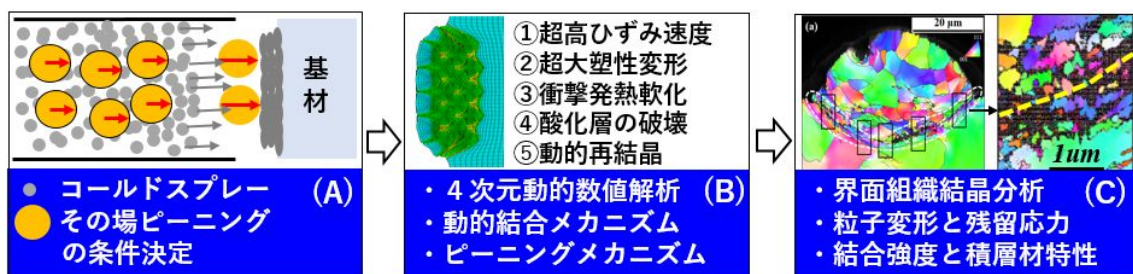


図 3 コールドスプレーとその場ピーニングによる固相结合メカニズムの研究項目

### 3. 研究の方法

コールドスプレーとその場ピーニングによる固相结合メカニズムを明らかにするため、以下の手法を用いて、研究を進めた。

- (1) 新しい動的な材料モデルの提案と開発および検証によって、超音速金属粒子の衝突による5つの材料挙動(図3(B))を正確に再現するため、広い範囲ひずみ速度および温度に依存する材料硬化則の理論根拠を調査し、材料モデル構成式の枠組みを決定した。平行して、改良型Hopkinson 衝撃棒法を開発し、動的試験で得たデータから材料モデルのパラメータを同定した。
- (2) 数ナノ秒における金属粒子の5つの材料挙動を定量化・可視化するため、新しい動的な材料モデルの構成式を、汎用ソフトウェア Ansys LS-DYNA のユーザサブルーチンとしてプログラムし、4次元動的数値解析モデルを構築する方法を用いた。
- (3) 固相结合メカニズムを解明するため、FIB/SEM/EBSD/TEMなどの先進装置で結合界面の動的再結晶形態を観察・解析する方法を用いた。
- (4) 固相積層材内における残留応力分布、特に圧縮残留応力の分布を明らかにするため、4次元動的数値解析や先進測定技術(放射光、X線、切断法)をそれぞれ利用した。
- (5) その場ピーニングによる強度の向上効果を明らかにすると共に、コールドスプレー固相積層材の引張り試験を実施した。

### 4. 研究成果

(1) 本研究の第1成果は、静的状態での応力ひずみ硬化則、自動車衝突時における動的ひずみ速度領域の応力ひずみ硬化則、ひずみ速度が  $10^{+3}$  [1/s] を超える超ひずみ速度領域の応力ひずみ硬化則、温度上昇による応力ひずみの軟化則、塑性ひずみとひずみ速度に依存する動的再結晶による結晶粒径を統合的に定式化した材料構成式(Ma-Wang モデル、または、MW モデルと略称)を開発したことであり[1]、その概念図と構成式をそれぞれ図4、図5と式(1)に示す。

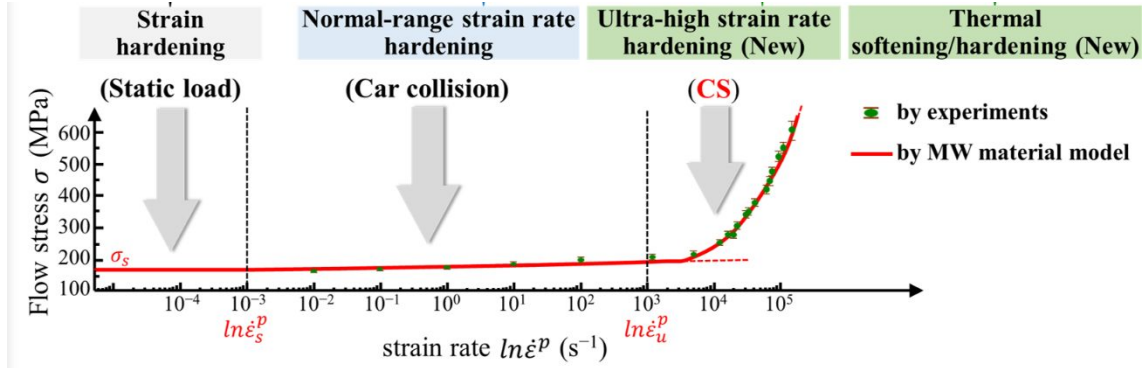


図4 Ma-Wang 材料モデルの概念図

✔ Strain rate  $\approx 10^{-3} - 10^9 \text{ s}^{-1}$      ✔ Simple & highly accurate  
Full-range strain rate hardening (new)

$$\sigma = \left[ \underbrace{(\sigma_{Y0} + A(\varepsilon^p)^n)}_{\text{Strain hardening}} + \underbrace{(\alpha\varepsilon^p + \beta)}_{\text{Normal-range strain rate hardening}} \left( 1 - \frac{\sigma_s(\varepsilon^p)}{\sigma_{cr}} \right) \ln \left( \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_s} \right) + \underbrace{B \ln \left( \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_u} \right)}_{\text{Ultra-high strain rate hardening (New)}} \right] \left[ \frac{\text{sigmoid} \left( -\frac{T_R - T_a}{T_m - T_a} b \right)}{\text{sigmoid} \left( -\frac{T - T_a}{T_m - T_a} b \right)} \right]^m \quad (1)$$

Thermal softening/hardening (New)

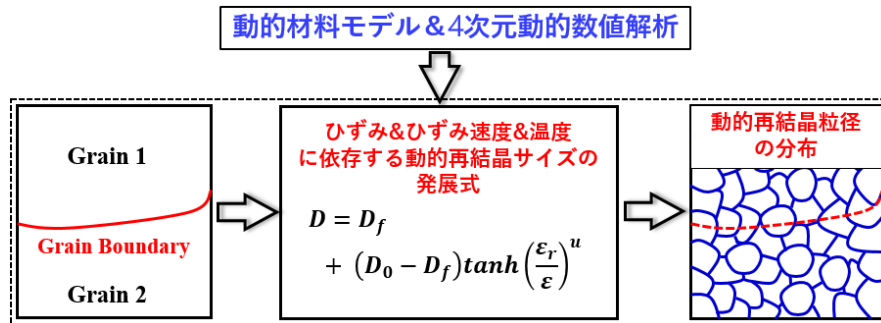


図5 固相结合の動的再結晶モデル

(2) 第2の研究成果として、従来のHopkinson 衝撃棒法用の試験片サイズを最適化し、純Ni 材およびInconel718 材に対して衝撃試験を行い、超高ひずみ速度領域 ( $10^3 \sim 10^4$  [1/s]) における応力ひずみデータの取得 (図6左) を成功した。加えて、室温~1000 の範囲における単軸引張試験を実施し、流動応力の温度依存データ (図6右) を測定した。測定した材料特性データを用いて、Ma-Wang モデルのパラメータを同定した[2]。

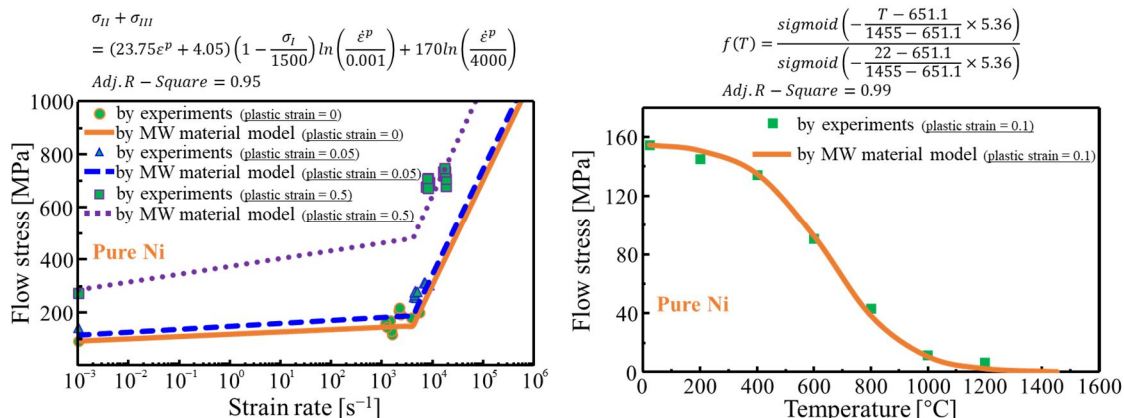


図6 ひずみやひずみ速度と温度に依存する純Ni 材の流動応力の測定結果と同定パラメータ

(3) 第3の研究成果は、コールドスプレー固相積層粒子における超大塑性変形、超高ひずみ速度、温度上昇、動的応力変化および動的再結晶現象を再現する4次元数値解析モデルを構築したことである。MW モデルを用いた数値解析によるコールドスプレー粒子の残留変形はSEM 観察の結果と良く一致したため、数値解析モデルの妥当性を検証した[1,2]。

数値解析で推定したコールドスプレー粒子の動的ひずみ速度が、 $10^7$  [1/s] のオーダーに達していることが分かった。

(4) 本研究の数値解析と実験観察により、コールドスプレー固相结合プロセスを明らかにした[3,4]。すなわち、結合粒子間の界面に大きな塑性変形により、界面温度が半溶融状態まで上昇し、激しいジェットング変形(金属の噴き出し変形)を発生し、界面の酸化被膜が破壊排出され、新鮮界面で動的再結晶が発生することで、固相结合を実現した(図7)。

(5) 第5の研究成果は、大粒子のその場ピーニングによるコールドスプレーの結晶粒微細化および結合強度の向上を実験で確認したことである。

まず、その場ピーニングがない場合とある場合において、数値解析で推定したコールドスプレー粒子の残留塑性変形を図8に示す。その場ピーニングをしない場合、元の球形粒子が半楕球に変形する。その場ピーニングの場合、元の球形粒子が薄鍋形状に変形することが分かった。

図9には、その場ピーニングをしない場合のコールドスプレー固相積層材の空隙分布とその場ピーニングによる無空隙の積層断面をそれぞれ示す。さらに、熱処理を実施した積層材の単軸引張り試験結果によれば、その場ピーニングで引張強度と伸び率を大きく向上した[5]。

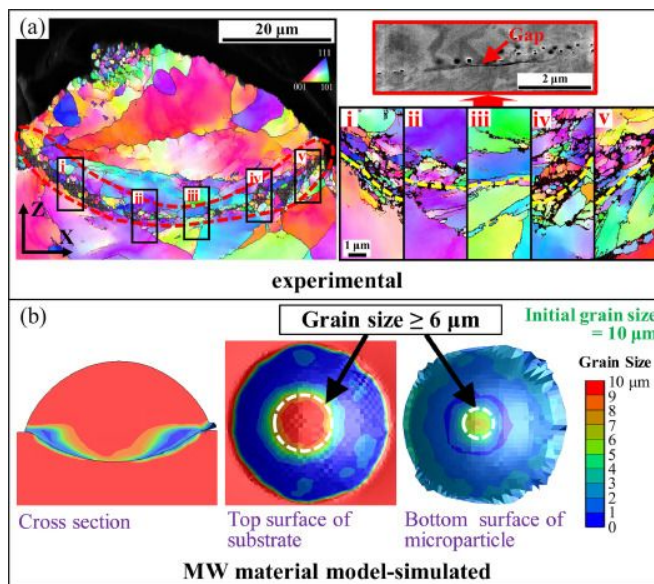


図7 コールドスプレー固相结合メカニズムの解明

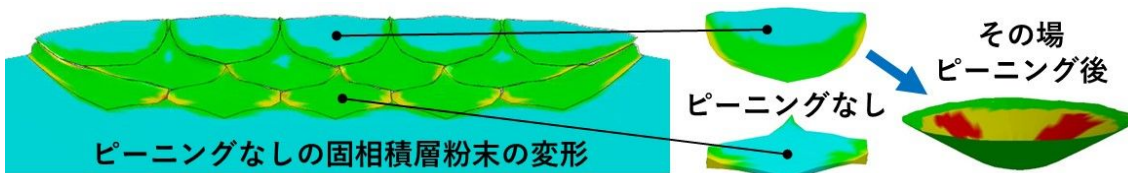


図8 その場粒子ピーニング有無によるコールドスプレー粒子の変形解析

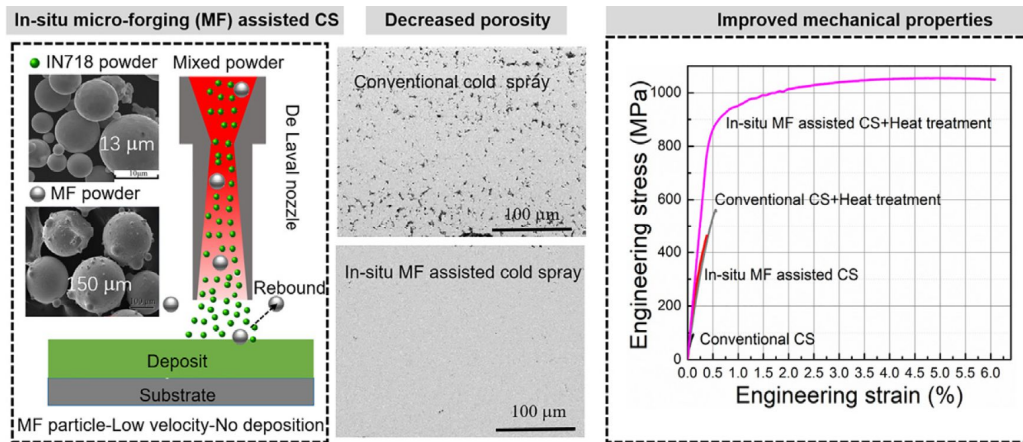


図9 その場ピーニング有無による積層材の空隙と引張り強度・延性の比較

(6) 本研究の第6成果として、コールドスプレー積層造形材の残留応力生成メカニズムと界面引張り残留応力に及ぼすスプレー温度の影響を明らかにした[6,7]。具体的に、積層材の最終層近傍で圧縮残留応力が生成されるが、積層厚さの増加に伴い積層材と母材の界面で存在する引張り残留応力は界面き裂の発生原因となることが分かった。

< 査読論文発表リスト >

- [1] Qian Wang, Ninshu Ma, Makoto Takahashi, Xiaotao Luo, Changjiu Li, Development of a material model for predicting extreme deformation and grain refinement during cold spraying, *Acta Materialia*, 199 (2020) 326–339. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.052>
- [2] 麻寧緒, 王倩, 富高宙, 高橋誠, 三村耕司, 原一貴, 雫曉濤, 超高ひずみ速度に対応する材料モデルによる純 Ni 粒子コールドスプレーの超大塑性変形予測と実験観察, 塑性と加工, 63(2022)740, 121-126. <https://doi.org/10.9773/sosei.63.121>
- [3] Qian Wang, Ninshu Ma, Xiao-Tao Luo, Chang-Jiu Li, Capturing cold-spray bonding features of pure Cu from in situ deformation behavior using a high-accuracy material model, *Surface & Coatings Technology*, Vol.413, 2021, ID127087, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127087>
- [4] Qian Wang, Ninshu Ma, Xiao-Tao Luo, Chang-Jiu Li, Towards better understanding supersonic impact-bonding behavior of cold sprayed 6061-T6 aluminum alloy based on a high-accuracy material model, *Additive Manufacturing*, 48 (2021) 102469, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102469>
- [5] Xiao-Tao Luo, Meng-Lin Yao, Ninshu Ma, Makoto Takahashi, Chang-Jiu Li, Deposition behavior, microstructure and mechanical properties of an in-situ micro-forging assisted cold spray enabled additively manufactured Inconel 718 alloy, *Materials & Design*, 155(5), 2018, 384-395. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.06.024>
- [6] Qian Wang, Ninshu Ma, Jingjia Chen, Sora Tomitaka, Makoto Watanabe, Microstructure characteristics of warm spray additively manufactured Inconel 718 superalloys and correlation with mechanical performance, *Materials Letters*, 341 (2023) 134230, 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134230>
- [7] Qian Wang, Xiaotao Luo, Seiichiro Tsutsumi, Toshihiko Sasaki, Changjiu Li, Ninshu Ma, Measurement and analysis of cold spray residual stress using arbitrary Lagrangian–Eulerian method, *Additive Manufacturing*, 35 (2020) 101296, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101296>.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wang Qian, Ma Ninshu, Luo Xiao-Tao, Li Chang-Jiu	4. 巻 413
2. 論文標題 Capturing cold-spray bonding features of pure Cu from in situ deformation behavior using a high-accuracy material model	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 127087 ~ 127087
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.surfcoat.2021.127087	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Wang Qian, Ma Ninshu, Takahashi Makoto, Luo Xiaotao, Li Changjiu	4. 巻 199
2. 論文標題 Development of a material model for predicting extreme deformation and grain refinement during cold spraying	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 326 ~ 339
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2020.08.052	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Wang Qian, Luo Xiaotao, Tsutsumi Seiichiro, Sasaki Toshihiko, Li Changjiu, Ma Ninshu	4. 巻 35
2. 論文標題 Measurement and analysis of cold spray residual stress using arbitrary Lagrangian-Eulerian method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Additive Manufacturing	6. 最初と最後の頁 101296 ~ 101296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.addma.2020.101296	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 MA Ninshu, WANG Qian, TOMITAKA Sora, TAKAHASHI Makoto, MIMURA Koji, HARA Kazuki, LUO Xiao-tao	4. 巻 63
2. 論文標題 Ultrahigh-Strain-Rate-Dependent Material Modeling and Experimental Observation for Studying Cold-Spray-Induced Extreme Plastic Deformation in Pure Nickel Particles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity	6. 最初と最後の頁 121 ~ 126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.9773/sosei.63.121	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Wang Qian, Ma Ninshu, Chen Jingjia, Tomitaka Sora, Watanabe Makoto	4. 巻 341
2. 論文標題 Microstructure characteristics of warm spray additively manufactured Inconel 718 superalloys and correlation with mechanical performance	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 134230 ~ 134230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2023.134230	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Luo Xiao-Tao, Ge Yi, Xie Yingchun, Wei Yingkang, Huang Renzhong, Ma Ninshu, Ramachandran Chidambaram Seshadri, Li Chang-Jiu	4. 巻 67
2. 論文標題 Dynamic evolution of oxide scale on the surfaces of feed stock particles from cracking and segmenting to peel-off while cold spraying copper powder having a high oxygen content	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science and Technology	6. 最初と最後の頁 105 ~ 115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmst.2020.06.019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Wang Qian, Ma Ninshu, Luo Xiao-Tao, Li Chang-Jiu	4. 巻 48
2. 論文標題 Towards better understanding supersonic impact-bonding behavior of cold sprayed 6061-T6 aluminum alloy based on a high-accuracy material model	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Additive Manufacturing	6. 最初と最後の頁 102469 ~ 102469
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.addma.2021.102469	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 麻寧緒, Qian Wang
2. 発表標題 新しい材料モデルによる超音速衝突結合現象の数値解析
3. 学会等名 溶接学会 第233回溶接構造研究委員会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 王倩、麻寧緒
2. 発表標題 超音速コールドスプレー積層の材料モデル開発と結合機構の観察
3. 学会等名 第71回塑性加工連合講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 張程松, 王倩、麻寧緒
2. 発表標題 第1原理によるCu/Al コールドスプレー臨界速度の計算
3. 学会等名 2020年度溶接学会秋季全国大会ポスター発表
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 王倩、麻寧緒、堤成一郎、佐々木敏彦、Xiatao Luo、李長久
2. 発表標題 コールドスプレー残留応力の測定とALE法を用いた解析
3. 学会等名 2020年度春季全国大会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原 一貴、三村 耕司、大原 弘睦、菊池 翔虎、王 倩、麻 寧緒、渡邊 誠
2. 発表標題 超高ひずみ速度域における Ni 系材料 (純 Ni および Inconel718) の応力-ひずみ関係とそのひずみ速度依存性
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第98期定期講演会
4. 発表年 2023年



1. 発表者名 三村 耕司、原 一貴、大原 弘睦、麻 寧緒、王 倩、渡邊 誠
2. 発表標題 広ひずみ速度域における純ニッケルおよびインコネル 718の応力 - ひずみ関係の同定とその定式化
3. 学会等名 日本機械学2022年度年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 王倩, 富高宙, 高橋誠, 麻寧緒, 渡邊誠, 三村耕司, 原一貴
2. 発表標題 音速衝撃の塑性変形を利用した固相積層ニッケルの組織と性能
3. 学会等名 第73回塑性加工連合講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 王倩、富高宙、麻寧緒、高橋誠、三村耕司、原一貴、Xiatao Luo
2. 発表標題 コールドスプレー積層の材料モデリングによる純ニッケル粒子の超大塑性変形予測と実験観察
3. 学会等名 2022年度溶接学会春秋季全国大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Qian Wang, Ninshu Ma
2. 発表標題 Ultra-high strain rate and temperature dependent MW material model for cold-spray additive manufacturing simulation
3. 学会等名 1st Advances in Welding and Additive Manufacturing Research Conference 2021 (AWAMR2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ninshu Ma, Qian Wang
2. 発表標題 Ma-Wang Material Model for Cold-Spray Additive Manufacturing Simulation
3. 学会等名 3DPRINTINGMEET2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 超高歪み速度衝突材料の熱力学挙動の解析方法および 超高速コールドスプレー固相積層造形方法	発明者 2020年 6月9日	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-1000443	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<a href="https://www.ccb.osaka-u.ac.jp/wpcbb_handle/wp-content/uploads/2023/03/MaNinshu2023JP.pdf">https://www.ccb.osaka-u.ac.jp/wpcbb_handle/wp-content/uploads/2023/03/MaNinshu2023JP.pdf</a>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	渡邊 誠  (Watanabe Makoto)  (00391219)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・分野長    (82108)	
研究分担者	高橋 誠  (Takahashi Makoto)  (10294133)	大阪大学・接合科学研究所・講師    (14401)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	諸岡 聡  (Morooka Satoshi)  (10534422)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究副主幹   (82110)	
研究分担者	三村 耕司  (Mimura Kouji)  (70181972)	大阪府立大学・工学（系）研究科（研究院）・教授   (24403)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
中国	西安交通大学	溶接・表面スプレー研究所	