

ナノカーボンを利用したピーニング技術の開発と それを利用した自己潤滑性表面の創製

東京都市大学 工学部機械工学科

講師 亀山 雄高

(平成 22 年度一般研究開発助成 AF-2010006)

キーワード：ピーニング，複合粒子，ナノカーボン，トライボロジ，移着

1. 緒言

フラーレンやナノダイヤモンド，カーボンブラックなど，ナノカーボンは，優れたトライボロジ特性を示す場合が多い．本研究では，ナノカーボンを摺動部材の表面に付加することによって，かかる部材の摩擦低減を図る手法の開発を試みた．その具体的な手法として，噴射加工法の一つである微粒子ピーニング（Fine particle peening; FPP）に着目した．

この手法には，金属材料を加工硬化させ，圧縮残留応力を生起させることによって，疲労強度を向上させる効果があることは，従来から知られている^{1),2)}．一方著者は，FPP を施した際に，投射材の成分が被処理材に移着することを明らかにしている³⁾．この現象を利用して材料表面へナノカーボンを移着させることができれば，かかる表面に潤滑性を付与できるものと考えられる．FPP は用いる装置が単純で，簡便に施工できるという特徴を有するため，この手法を用いて材料の摩擦低減を図ることができれば，実用上大きな意義があるものと期待される．

以上を踏まえ本研究では，FPP を用いてナノカーボンを材料表面に移着させる手法を開発するとともに，それによって材料の摩擦係数を低減できるか否かという点について検討を加えた．具体的にはまず，FPP を用いてナノカーボンを材料表面に効果的に移着させるための方策として，ナノカーボンと比較して相対的に大きな寸法を有する微粒子の表面に，移着させるべきナノカーボンを担持させた構造の投射材を作製した．さらに，この複合粒子を FPP に用いた場合のナノカーボンの移着挙動を明らかにするとともに，FPP を用いてナノカーボンを移着させた表面の摩擦摩耗特性について詳細な評価を行った．

2. FPP による移着のメカニズムを踏まえた複合粒子の提案とその試作

著者が過去に行った研究³⁾によれば，FPP によって生じる移着は，(1)粒子と被処理材との衝突面において塑性

変形が生じ，それに伴い新生面が露出すること，(2)新生面が露出した状態で粒子と被処理材との間に微小な相対すべり運動が生じること，の二つの作用が相乗的に寄与して発生するものと考えられる．このメカニズムを考慮すると，質量が著しく小さな粉末を FPP の投射材として用いた場合には，移着が生じにくいものと推察される．著しく微細な粉末を一般的な FPP の条件のもとで投射しても，粒子の運動エネルギーはきわめて小さな値となり，被処理材に十分な塑性変形がもたらされないと考えられるためである．また，通常の FPP 装置では空気抵抗によって粒子を加速するため，投影面積の小さな粒子では効果的に投射すること自体が困難であるという問題もある．

前述の複合粒子は，この問題を解決するための工夫として着想したものである．すなわち，図 1 に概念的に示すように，質量が著しく小さな粉末を，比較的質量の大きな微粒子の表面に担持させた状態にして投射することによって，内部の微粒子に移着の発生を促進するのに十分な塑性変形を被処理材に生じさせる役割を担わせることが可能となり，その結果表面に担持させた物質を効果的に被処理材へ移着させられるものと期待される．

この考えに基づき，ナノカーボンの中でも特に安価に入手可能なカーボンブラック粉末を用いて複合粒子の作製を試みた．まず，一次粒径 24nm の試薬用カーボンブラックと，粒径約 70 μm の SUS304 鋼製粒子を質量比 1:100 の割合で乳鉢中に投入し，60 分の混合を行った．混合

カーボンブラック粉末を表面に担持

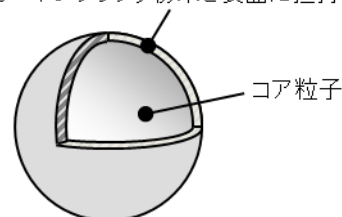


図 1 本研究で用いたカーボンブラック/鋼複合粒子の模式図

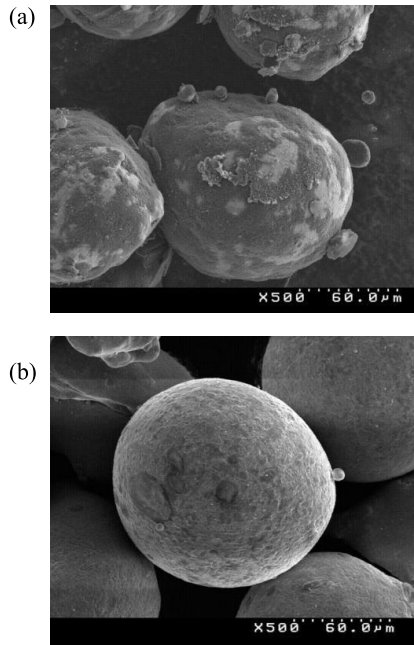


図 2 (a) 60 分の乳鉢混合により作製した複合粒子と
(b) 複合化前の SUS304 鋼粒子

前後の粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) でそれぞれ観察した結果が図 2 である。同図(a)において、局所的にコア粒子表面が露出した部位も存在しているものの、粒子表面の大部分は圧密されたカーボンブラックの層によって覆われている様子が観察された。この結果より、乳鉢混合によって、カーボンブラックを鋼粒子の表面へ担持させた複合粒子が作製可能であることが明らかとなった。

これを踏まえ以下では、乳鉢混合によって作製した複合粒子を投射材に用いて実験を行った。

3. 実験方法

3.1 試験片の作製

本研究では、2 種類の材料、すなわち SUS304 鋼、JIS2 種チタンを実験の内容に応じて供試材として用いた。チタンは、複合粒子を用いて FPP を施した場合の基本的な移着挙動について検討を加える実験において用いた。SUS304 鋼は、主に FPP 処理面の摩擦摩耗特性を検討する実験において用いた。いずれの材料も、表面を #240~#3000 の耐水研磨紙を逐次用いて研磨を施した。この研磨面に、以下に詳述する要領で FPP を施したものを試験片とした。

FPP は、乳鉢混合によってコア粒子表面にカーボンブラック粉末を担持させて作製した複合粒子を用いて行った。なおその際、硬さの異なる二種類の複合粒子を準備した。すなわち、前述の SUS304 鋼製粒子 (270HV) をコア粒子として作製した複合粒子および、炭素鋼粒子 (800HV) をコア粒子として作製した複合粒子である。FPP 条件としては、処理時間に関しては系統的に変化させ、その他は表 1 に示す通りに統一した。なお、比較のため、同一の投射条件のもとで複合化していない状態の粒子を投射材に用いて FPP を施した

表 1 FPP 条件

| | |
|----------------|-----------|
| 粒子供給方式 | 吸引式 |
| 投射時間 | 0 ~ 120 s |
| 投射圧力 | 0.5 MPa |
| 粒子供給量 | 5 g/s |
| ノズルと被処理材との距離 | 50 mm |
| ノズルと被処理材とがなす角度 | 90 ° |

試験片も作製した。

3.2 元素分析による移着挙動の評価

FPP による移着現象について評価する目的で、電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いた元素分析を、試験片表面および縦断面上で行った。この際の分析範囲は $600\mu\text{m} \times 600\mu\text{m}$ とした。なお、縦断面上での分析を行う場合には、FPP 処理面を保護する目的で、試験片をウッド合金 (Bi50%, Pb26.7%, Sn13.3%, Cd10%) に埋包して研磨した試料を分析に供した。

3.3 摩擦摩耗試験

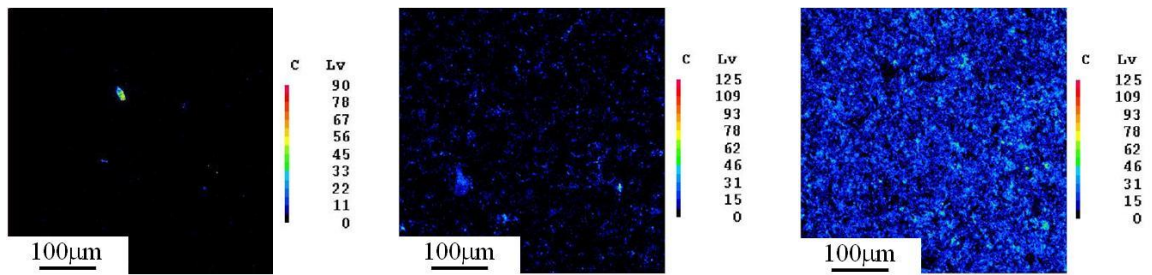
複合粒子を用いて FPP を施した試験片の摩擦係数は往復摺動型摩耗試験により評価した。試験は室温大気中にて、摺動速度 200mm/min、ストローク幅 5mm、試験荷重 1.96N の条件のもと無潤滑で行った。相手材には SUS304 鋼製ボール ($\phi 10\text{mm}$) を用いた。摩耗試験の往路において摩擦力を計測し、その結果から摩擦係数を算出した。試験後の試験片および相手材の摩耗面を光学顕微鏡により観察し摩耗挙動を評価した。

4. 実験結果

4.1 複合粒子を用いた FPP によって生じるカーボンブラックの移着

SUS304 試験片に対して、硬さの異なる二種類の複合粒子を用いて、処理時間 5 s の条件のもと FPP 処理を施した。その表面を EPMA により分析した結果が図 3 である。同図(a)は複合化していない状態の SUS304 鋼粒子を投射した試験片表面の分析結果であり、ほとんど C 元素は検出されていない (中央部に検出された C 元素は有機物汚れに起因するものと考えられる)。これに対し、複合粒子を用いて FPP を施した表面からは、カーボンブラックに由来すると考えられる C 元素が、広範囲から検出されている (同図(b), (c))。この結果は、複合粒子を用いて FPP を施すことによって、粒子表面に担持させたカーボンブラックを被処理面へ移着させられることを意味するものである。

硬さの高い複合粒子を用いて FPP を施した場合 (同図(c)) には、硬さの低いそれを用いた場合と比べて、C 元素が強く検出されている。つまり、硬いコア粒子を用いて複合粒子を作製し FPP に用いることで、移着をより顕著



(a) 投射材：SUS304 鋼粒子 (b) 投射材：CB/SUS304 鋼複合粒子 (c) 投射材：CB/炭素鋼複合粒子
 図3 種々の投射材を用いて FPP を施した表面の C 元素分布

に生じさせられることが明らかとなった。

このような差異は、コア粒子の硬さによって、FPP を施した際に被処理材に生じる塑性変形の程度が異なることに起因していると考えられる。高硬さのコア粒子を用いて作製した複合粒子は、被処理材へ衝突した際に顕著な塑性変形をもたらし、その部位では活性な金属新生面が露出した状態となる。その結果、カーボンブラックの移着が促されたものと考えられる。この結果を踏まえ、以下の実験ではよりカーボンブラックの移着を生じさせやすい炭素鋼粒子をコア粒子に用いて、複合粒子を作

製し用いることとした。

複合粒子を用いて FPP を施したチタン試験片の表面を EPMA で分析した結果を図4に示す。試験片表面からは、C 元素に加え Fe 元素も検出されていることがわかる。この結果より、複合粒子を用いて FPP を施した場合には、カーボンブラックのみならず、鋼粒子の成分も被処理材へ移着しているものと判断される。なお同図には、FPP を施したのちに試験片を超音波洗浄してから分析を行った結果も併せて示している。超音波洗浄後の試験片表面に存在するカーボンブラックの量は、未処理のそれ

| | 分析部の電子顕微鏡像 | C 元素分布 | Fe 元素分布 |
|---------------------------------------|------------|--------|---------|
| チタン試験片 未処理材 | | | |
| チタン試験片 FPP 材 (投射時間：30 s) | | | |
| チタン試験片 FPP 材 (投射時間：30 s) 洗浄後 | | | |

図4 複合粒子を用いて FPP を施したチタン試験片の表面分析結果

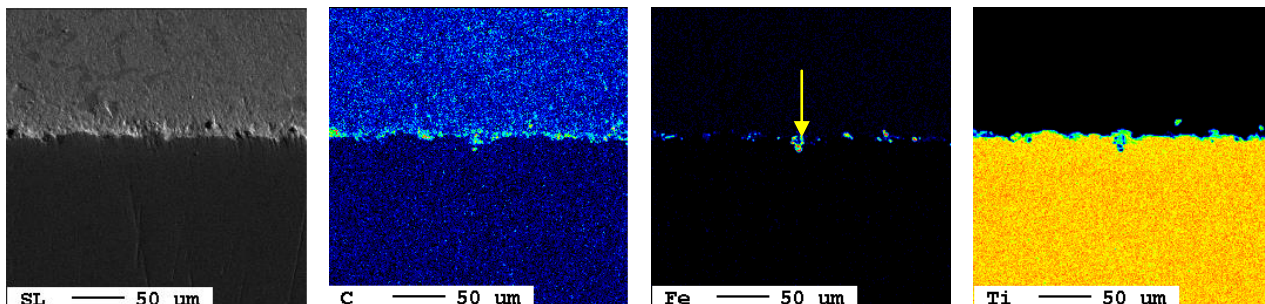
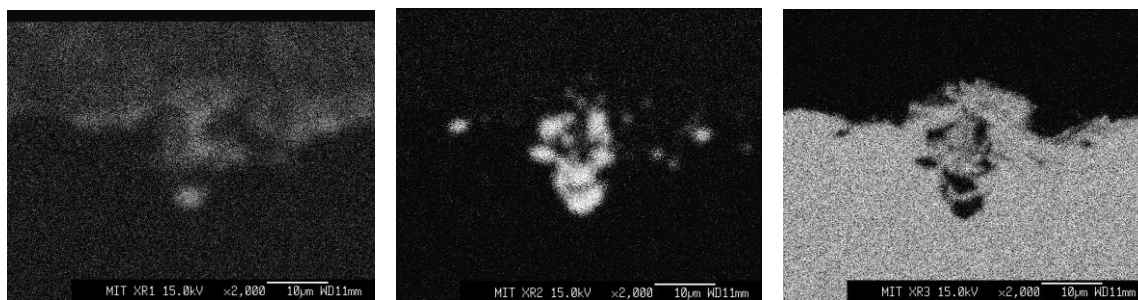


図5 複合粒子を用いて FPP を施したチタン試験片の縦断面分析結果 (矢印は図6の分析位置を示す)



(a) C 元素分布

(b) Fe 元素分布

(c) Ti 元素分布

図6 移着物を伴った微視組織部の元素分析結果

と比較すれば多いが、FPP後に洗浄を行っていない試験片と比較すると顕著に少ない。つまり、大部分のカーボンブラックは、超音波洗浄を行った際に試験片から脱落してしまっているものと考えられる。

図5は、このチタン試験片の縦断面上で、EPMAによる分析を行った結果である。表面に沿って、部分的ではあるが Fe 元素が検出されている部位が点在している。このような部位では、Fe 元素が被処理材内部にまで分布しているものと考えられる。そこで、断面上で Fe 元素が検出された部位(図5 矢印部)の近傍で、より高倍率の分析を試みた。その結果の代表的な例を図6に示す。この箇所では、Fe 元素は表面からおよそ $10\mu\text{m}$ 内部にかけて、Ti 母材と層をなすようにして分布していることがわかる。このような微視組織は、鋼粒子由来の移着物が、FPPの過程で被処理材表面部が塑性流動したことによって材料内部へ埋入された結果として形成されている¹⁾。ここで注目すべき点は、広範囲を分析した図5ではわかりにくかったが、この微視組織の内部に C 元素、すなわちカーボンブラックが存在していることである(同図(a))。この事実は、鋼粒子由来の移着物が被処理材内部へ埋入される際に、試験片表面に移着したカーボンブラックも同時に埋入されていたことを示唆するものである。

以上の分析結果を踏まえると、FPPによって複合粒子から被処理材へ移着したカーボンブラックは、その一部が材料内部に混入された状態になっていると考えられる。これらは、試験片を超音波洗浄しても除去されることなく残留していたものと推察される。それ以外の大部分のカーボンブラックは弱い密着力によって試験片表面に留まっており、超音波洗浄を施すことによって容易に脱落してしまうものと推察される。

4.2 FPP 処理時間が移着挙動に及ぼす影響

SUS304 試験片に対し、複合粒子を投射材に用いて、処理時間を系統的に変化させて FPP を施した。その表面を EPMA により分析し、検出された特性 X 線(C Ka 線)の強度を指標として、移着したカーボンブラックの量を評価した結果が図7である。同図より、表面に存在するカーボンブラックの量は処理時間が長くなっても必ずしも増加せず、むしろ処理時間が長い領域では減少傾向を示す様子が見て取れる。これと類似した傾向は、他の材料の試験片に FPP を施した場合にも認められた。FPP の過程では被処理材が加工硬化を生じ、その結果複合粒子からのカーボンブラックの移着が生じにくくなったためと考えている。

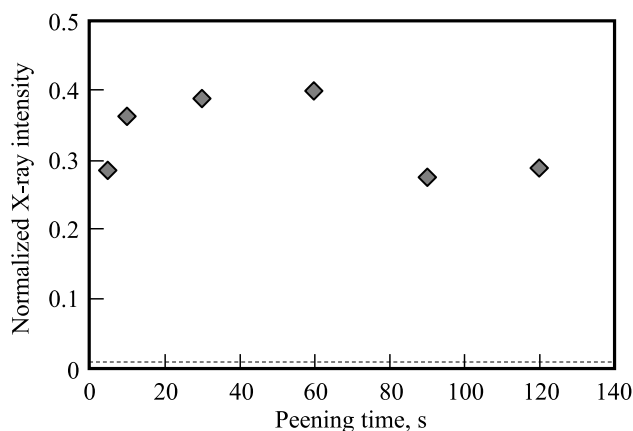


図7 FPP 処理時間とカーボンブラック移着量の関係 (SUS304 試験片)

4.3 複合粒子を用いて FPP を施した試験片の摩擦係数

SUS304 試験片に対し、炭素鋼粒子にカーボンブラックを担持させた複合粒子を投射材として、処理時間を 5s, 60s とし FPP を施した表面に対して摩擦摩耗試験を行った。その結果を図 8 (図中●プロット, ■プロット) に示す。同図には、カーボンブラックと複合化していない炭素鋼粒子を用いて FPP を施した試験片 (図中○プロット) および FPP を一切施していない試験片 (図中△プロット) について摩擦摩耗試験を行った結果も、併せて示してある。複合粒子を用いて FPP を施した試験片の摩擦係数は、未処理あるいは炭素鋼粒子で FPP を施した試験片のそれと比較して低い。この結果は、複合粒子を用いて FPP を施すことで摩擦の低減が図れることを示唆するものである。このような摩擦低減の要因としては、先に述べたようなカーボンブラック移着物が試験片表

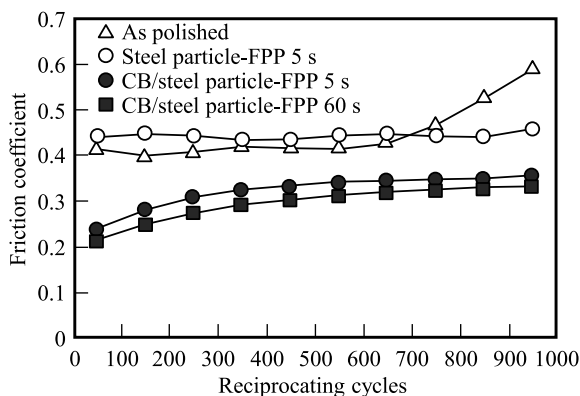


図 8 各試験片の摩擦係数の比較

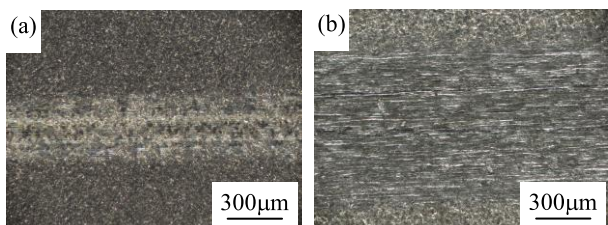


図 9 1000 往復の摩擦摩耗試験後の摩耗面, (a)カーボンブラック複合粒子による FPP 処理面(処理時間 5 s), (b)鋼粒子による FPP 処理面(処理時間 5 s)

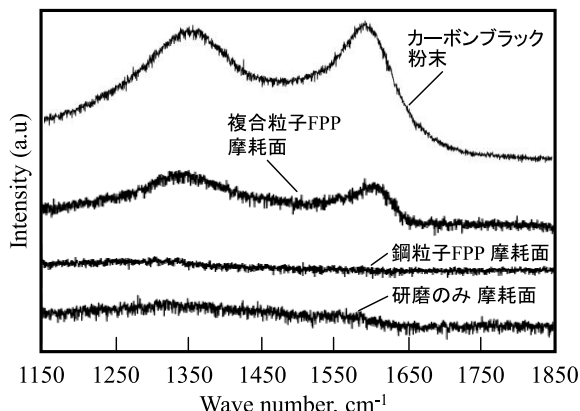


図 10 レーザーラマン分光法による分析結果

面に存在することが挙げられる。なお、FPP の処理時間が 5 s の場合と 60 s の場合で、両者の摩擦係数はほぼ同程度となっている。先に示した図 7 においては、FPP の処理時間を 60 s とした試験片表面に存在するカーボンブラックの量はやや多いが、これによる摩擦係数への影響は少ないようである。一方、複合粒子を用いて FPP を施した試験片の摩耗痕の幅は、鋼粒子を用いて FPP を施した場合のそれと比較して狭く、カーボンブラックが存在することによって材料の摩耗も抑制されていることも明らかとなった (図 9)。

複合粒子を用いて FPP を施した試験片の摩耗面においてラマン分光分析を行った結果、摩耗面からは炭素の D バンド、G バンドにそれぞれ相当する 1360cm^{-1} と 1580cm^{-1} 付近にピークを有するラマンスペクトルが得られた (図 10)。このスペクトルは、今回用いたカーボンブラック粉末を分析した場合に得られるそれとよく一致している。この結果は、FPP 処理を施した時点で形成された表面が摩耗によって失われているにもかかわらず、摩耗面上にはカーボンブラックが存在していることを意味する。結果には示していないが、相手材の摩耗面からも同様にカーボンブラックが検出された。FPP によって試験片表面に移着したカーボンブラックが、相手材との接触面に介在した状態になり、試験片と相手材との相対すべり運動に伴って摩耗面へ塗布され、グラファイト成分を含むトライボフィルムが摩耗面に形成されたものと考えられる。このトライボフィルムが潤滑性を呈したことにより、摩擦および摩耗の低減をもたらしたものと考えている。

5. 結言

FPP を用いてナノカーボン材料表面に移着させ、それによって材料の摩擦係数低減を図る手法を開発することを目的とした研究を行った。本研究により得られた結論を以下に示す。

- (1)カーボンブラック粉末と鋼粒子とを乳鉢中で混合することにより、カーボンブラックを鋼粒子表面に担持させた複合粒子を作製することが可能である。
- (2)カーボンブラックを担持させた複合粒子を投射材に用いて微粒子ピーニング (FPP) を施した表面には、複合粒子からのカーボンブラックの移着が生じる。すなわち、複合粒子を用いれば、FPP によって微細なカーボンブラック粉末を材料表面へ移着させることができる。その一部は被処理材内部へ機械的に混合された状態で存在している。
- (3)複合粒子を用いて FPP を施した表面は低い摩擦係数を示し、摩耗も抑制される。これは、移着したカーボンブラックが摩擦の相手材との接触面に介在することによって、潤滑作用を呈するトライボフィルムが形成されることによるものである。すなわち、FPP によりカーボンブラックを移着させることにより、自己潤滑性を有する表面を作製することが可能であることが見出された。

謝辞

本研究は公益財団法人天田財団(天田金属加工機械技術振興財団)平成 22 年度一般研究開発助成 AF-2010006 による補助を受けて実施した。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) D. Yonekura, J. Noda, J. Komotori, M. Shimizu and H. Shimizu: The fatigue properties of ferrite-pearlite steel modified by WPC treatment, Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. Ser.A, 67, 659(2001)1155 (in Japanese)
- 2) S. Kikuchi, Y. Kameyama, K. Fukazawa and J. Komotori: The effect of Fine Particle Bombardment / Nitriding treatments on fatigue properties of SCM435H steel, J. Jpn. Soc. Abras. Technol., 50, 3(2006)134 (in Japanese)
- 3) Y. Kameyama and J. Komotori: Effect of micro ploughing during Fine Particle Peening process on the microstructure of metallic materials, J. Mater. Proc. Technol., 209, 20(2009)6146