

動的せん断プロセスによる微細結晶粒材料の創成

東北大学 学際科学フロンティア研究所
准教授 三木 寛之
(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014028)

キーワード：常温圧縮せん断，粉末固化プロセス、複合材料

1. 研究の目的と背景

近年、より効率的な生産活動を行うために産業、特に機械の省エネルギー化及び省資源化の重要性が高まっている。機械には生産設備等の大型機器や自動車、家電、さらに携帯電話に至る民生品を含み、数も膨大であるため、これらの取り組みによる地球環境に与える影響（効果）も大きい。しかし、機械を構成する部品に用いられる材料の加工技術は、日々進化を続ける機械の複雑化及び精密化の要求に対処するために、全体として作業工程が増える傾向にある。一方で、機械や工業製品では性能や機能とともに生産コストや価格も重要な要素であるため、機械部品の加工技術の改善は双方にとって効果的であると考えられる。

省エネルギー・省資源な加工法として、近年広く用いられているものとして粉末冶金法が挙げられる。この手法では原料となる金属粉末を金型に充填し、圧縮（成形）した後、加熱し焼結を行うことで部品を成形する。省資源面での特徴として、高精度な金型を使用することで少数の行程で加工を完了させることが可能であり、切削などの成形のための加工による原料の無駄を抑えられることが挙げられる。一方で、焼結には多くの投入エネルギーが必要となるため、エネルギー削減（省エネルギー）には限界がある。さらに、焼結による熱により材料が変質する、あるいは材料組織が変化してしまうなどの影響があるため、これらの影響により材料特性が変化（劣化）してしまうなどの問題が指摘されている。

機械の省エネルギー化及び省資源化に対するもう一つのアプローチとして、機械の摩擦・摩耗の低減がある。相対運動する2物体間では表面上の微小な凹凸の衝突により摩擦・摩耗が発生し、これが原因となって機械部品の振動や機械性能・信頼性の低下エネルギー損失を招いている。これらの影響を抑制する最も良く知られた方法は摺動面に潤滑油を使用する手法である。しかし、潤滑油は優れた摩擦特性を示す一方で作動条件や連続使用期間に制限があり、機械部品の損傷防止には定期的なメンテナンス作業が必要とされている。これに対して、特に潤滑油やグリースの使用できない高温や極低温、高真空、高圧下等の条件で作動しなければならない機器には広く固体潤滑剤が用いられている。固体潤滑剤とは固体でありながら優れた潤滑特性を有する材料である。これらはスパッタ法や焼結によって摺動面に膜（厚膜）を形成する、あるいはグリースや潤滑油にその粉末を混合して摺動部に塗布する手法により用いられている。しかし、これらの固体潤滑剤は使

用に伴って減少するため、潤滑油に比べて長い期間稼働が可能であるものの、枯渇あるいは剥離による潤滑特性の消失が常に懸念されている。従って、潤滑油と同様に性能の維持には定期的なメンテナンスが必要となっている。

機械にとってメンテナンス作業は重要であるが、作業費用と稼働停止期間が発生するため、メンテナンス作業は出来るだけ少なくしたいという産業界の要望がある。さらに、宇宙機器のようなある種の特殊環境下においてはメンテナンスそのものがほとんど不可能であるため、これらの潤滑剤の更なる長寿命化が求められている⁽¹⁾。本研究では、潤滑剤を長期間機能させるための新たな手法として、母材に固体潤滑剤を分散させる新たな材料の複合化手法を提案している。分散させる固体潤滑剤には真空中でも優れた潤滑特性を示し、航空宇宙機器での使用にも多くの実績がある二硫化モリブデン (MoS_2) を選び、他種素材との複合化を試みる。そこで、本研究においては応用の観点から母材として金属を用いることとし、金属と MoS_2 の複合化に取り組むこととした。

金属と高分子材料のように融点が大きく異なる材料の複合化には、一般に粉末冶金的手法が有効であるとされている。しかし、金属の融点は概ね MoS_2 の酸化温度よりも高いため、プロセスに高温処理を必要とする従来の粉末冶金的手法では MoS_2 の変質による複合材料の特性の低下が避けられない。従って、 MoS_2 との複合化には全工程を MoS_2 の酸化温度以下で行う成形プロセスの開発が必要である。

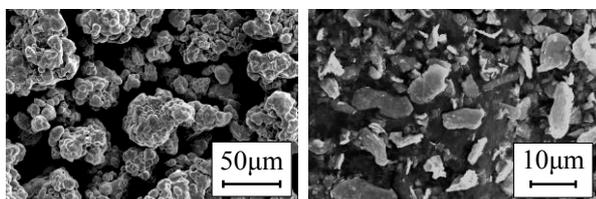
本研究は材料の低温成形が可能な方法として動的せん断プロセスによる、常温圧縮せん断法 (COSME-RT : Compression Shearing Method at Room Temperature)⁽²⁾ に注目し、この手法を用いた粉末の固化成形による材料開発を行っている。この手法は、武石らによって提案された手法で、原料となる金属粉末に常温かつ大気雰囲気中で圧縮応力とせん断ひずみを負荷することで薄板材の固化成形が可能である。特徴として、加工プロセスに真空環境を必要とせず、加熱（装置）も必要としないため、工程全体を低コストで行うことができる。さらに、加工プロセスで粉末にせん断ひずみが付加されることによって結晶粒の微細化が生じ、材料強度を向上できることが確認されている⁽²⁾。粉末の固化に加熱を必要としないこの手法は、粉末冶金法を補完する新たな技術として期待されている。

COSME-RT に関する先行研究として材料の摩擦特性の向上を目的とした金属と固体潤滑剤分散複合材料の開発が試みられている。白岩らによってカーボンファイバー (CF)

分散 Al 系合金複合材料の開発が試みられ、その優れた摩擦特性が明らかになっている⁽³⁾。また、小型人工衛星のアンテナ展開機構への適用を目指した Al/WS₂ 複合材料の開発も試みられており⁽⁴⁾、0.5 vol.% の WS₂ を含む Al/WS₂ 複合材料では大気雰囲気中ですべり距離 0.5 m までの範囲で優れた摩擦特性を示した。この結果は小型人工衛星のアンテナを展開するのに必要な 1 m には満たなかったが WS₂ を分散させる手法を改善することによる更なる摩擦特性の向上の可能性が示唆された。また、COSME-RT を用いた金属基 MoS₂ 分散複合材料の先行研究では、Al-Si 系合金と純 Ti を母材とした複合材料の開発が試みられている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。これらの研究結果により、母材となる金属によって摩擦特性と成形性が大きく異なることが明らかになっており、Ti を母材とする場合には MoS₂ が 2 vol.% を上回る場合に薄板に固化出来ないが、より軟質な Al-Si 系合金を母材とする場合は 5 vol.% の MoS₂ を分散させても固化が可能であり、より優れた摩擦特性を示すことが明らかになっている⁽⁵⁾。このように、固体潤滑性を有する材料と金属の複合化は優れた摩擦特性を示すことが期待され、特に熱に弱い潤滑材との複合化について興味を持たれている。そのため、本研究では比較的軟質な Cu を母材とすることで複合材料が摩擦摺動によって摩耗あるいは変形し、材料内部から MoS₂ が絶えず供給されることによって自己潤滑性を発現する複合材料を動的せん断プロセスによって開発することとした。

COSME-RT の特徴として、金属粉末が圧縮応力を負荷されることで互いに拡散結合し、同時に作用するせん断ひずみによって、粉末間の空孔を埋めるようにそれぞれの粒子が変形・結合を繰り返すことで薄板状に固化成形されることが知られている⁽⁷⁾。従って、軟質金属であれば圧縮負荷の強弱を比較的広範囲で制御できるため、固化の制御性についても知見を得られるものと期待している。

以上のような背景のもとに、本研究は動的せん断プロセスである常温圧縮せん断法 (COSME-RT) を用いた複合材料の開発を目的として、圧縮負荷の異なる Cu/MoS₂ 複合材料



(a) Pure Cu (b) MoS₂

図 1 原料粉末の SEM 像

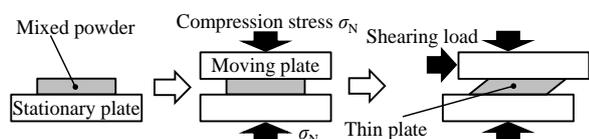


図 2 動的せん断プロセス (常温圧縮せん断法) による粉末成形手順

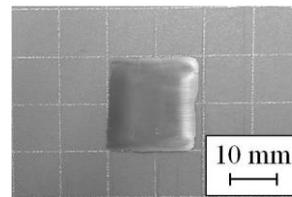


図 3 混合割合 $r = 5$ vol.% の混合粉末成形体 (成形条件: $\sigma_N = 1250$ MPa, $\gamma = 20$, せん断速度 5 mm/min) を成形し、それらの機械的性質と摩擦特性との関係性を評価した。

2. 実験方法

2.1 原料

本研究では原料として Cu 粉末 (福田金属箔粉工業 (株)、純度 99.9%、粒径 35 μ m 以下)、および MoS₂ 粉末 (大東潤滑 (株)、純度 98.0%、粒径 6 μ m 以下) を用いた。図 1 (a) に Cu 粉末、図 1 (b) に MoS₂ 粉末、それぞれの走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。本研究ではこれらの粉末を混合し、MoS₂ 粉末の混合割合 $r = 5$ vol.% の混合粉末を成形に用いた。

2.2 成形プロセス

混合粉末の成形には COSME-RT 装置 (有限会社ディップ、DRD-NNK-002) を用いた。図 2 にこの装置を用いた Cu/MoS₂ 混合粉末の成形手順の概略図を示す。始めに常温、大気雰囲気中で固定板 (stationary plate) および移動板 (moving plate) の間に Cu/MoS₂ 混合粉末を充填し、圧縮応力 σ_N を負荷したまま保持する。その後、移動板のみを固定板と平行に一定量動かすことによって混合粉末にせん断ひずみ γ を負荷し、薄板状に固化成形を行う。この時、せん断ひずみ γ は $\gamma = L_s / t_p$ で表される。本研究においては L_s はせん断距離を表し $L_s = 5$ mm、また t_p は試料厚さで、 $t_p = 0.25$ mm である。成形体の目標寸法を $20 \times 20 \times 0.25$ mm³、成形条件は $\gamma = 20$ 、およびせん断速度 5 mm/min で一定とし、圧縮応力を $\sigma_N = 250, 500, 750, 1000$ および 1250 MPa と変化させた 5 種類の試料を作製した。図 3 に代表的な成形体の外観写真を示す ($\gamma = 20$)。十分に固化した成形体は、いずれの成形体も金属光沢を有し、薄板状に固化成形された。

3. 結果と考察

はじめに成形された薄板の結晶構造を同定するために成形体に対し X 線回折法による測定を行った。成形体の X 線回折プロファイルを図 4 に示す。ここでは、Cu と MoS₂ 以外の回折ピークが確認されないことから、本研究の成形条件においては、成形過程で Cu と MoS₂ が化合物を形成しないことが分かった。

次に成形体断面の後方散乱電子回折 (Electron BackScatter Diffraction: EBSD) による組織観察を行い、

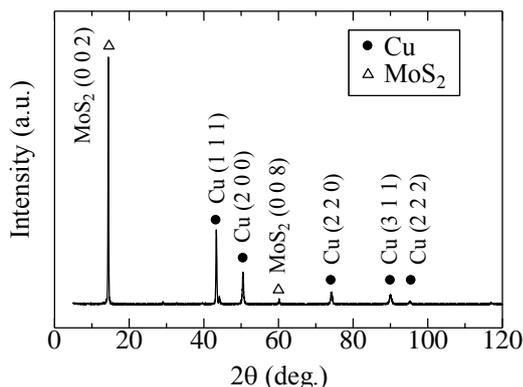
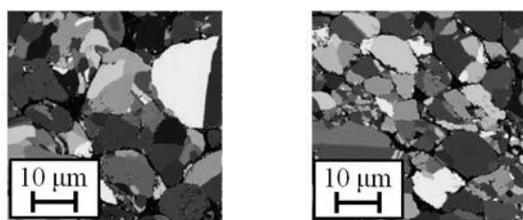


図4 Cu/MoS₂成形体のX線回折プロファイル



(a) $\sigma_N = 250$ MPa (b) $\sigma_N = 1250$ MPa

図5 成形体断面のEBSDによる組織観察像

圧縮応力が成形体、特に結晶粒径に及ぼす影響を調べた。 $\sigma_N = 250$ MPa 成形体断面の結晶粒マップを図5(a)に、 $\sigma_N = 1250$ MPa 成形体断面の結晶粒マップを図5(b)に示す。本測定では、結晶粒マップでは結晶方位差が15度以上のものを結晶粒界として結晶粒を定義している。この定義に基づいて成形体の結晶粒径を算出した場合、 $\sigma_N = 250$ MPa 成形体断面の結晶粒径は約6.9 μm であるのに対し、 $\sigma_N = 1250$ MPa 成形体断面の結晶粒径は約5.2 μm であり、負荷する圧縮荷重を大きくすることで母材であるCuの結晶粒の微細化が促進されることが明らかになった。

また、成形体の機械的特性を明らかにするため、微小押し込み硬さ試験により試験荷重100 mNで押し込み硬さを測定した。圧縮応力 σ_N と成形体の押し込み硬さ(Indentation Hardness) H_{IT} の関係を図6に示す。図6より、 σ_N の増加に伴い H_{IT} は増加し、 $\sigma_N = 750$ MPa以上で H_{IT} が約1.5 GPaで一定となることが示された。また、

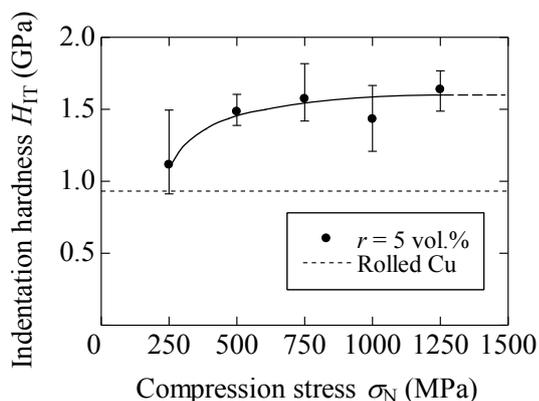


図6 各成形体表面の微小押し込み硬さ試験結果

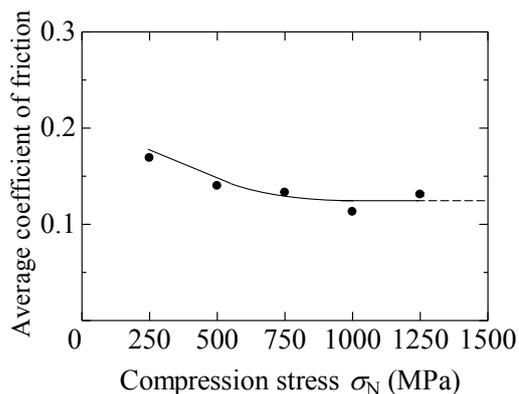
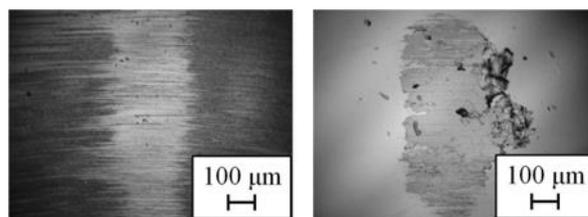


図7 各成形体の平均摩擦係数



(a) $\sigma_N = 250$ MPa (b) $\sigma_N = 1250$ MPa

図8 摩擦試験後の摩耗痕の光学顕微鏡観察

$\sigma_N = 250$ MPa 成形体の H_{IT} が1.1 GPaであるのに対し、 $\sigma_N = 1250$ MPa 成形体では H_{IT} が1.6 GPaと押し込み硬さが約1.5倍に向上している。これは付与する圧縮応力を増加させたことにより、Hall-Petchの経験則⁽⁸⁾⁽⁹⁾で知られるように、Cuの結晶粒が微細化され材料が硬くなったためであると考えられる。

次に、これらの成形体の摩擦特性を調べるためにボールオンディスク摩擦試験機を用いた摩擦試験を行った。摩擦試験の条件は荷重5 N、摩擦速度12 mm/s、すべり距離130 m、常温、N₂雰囲気中とした。相手材には直径6 mmのSUJ2ボールを用いている。圧縮応力 σ_N とすべり距離100 m - 130 mの区間の摩擦係数を平均した成形体の平均摩擦係数の関係を図7に示す。図7によると、 σ_N の増加に伴い摩擦係数は低下し、 $\sigma_N = 750$ MPa以上で摩擦係数は約0.12で一定となることが分かった。

また、相手材であるSUJ2ボールの摩擦試験後の摩耗状況を調べるため、光学顕微鏡により摩耗痕の観察を行った。観察結果のうち、代表例として $\sigma_N = 250$ 、および1250 MPa成形体の摩擦試験で使用したSUJ2ボール摩耗痕の光学顕微鏡像を図8に示す。 $\sigma_N = 250$ MPa成形体の摩擦試験に使用したSUJ2ボールの表面には移着層が確認できなかったが、 $\sigma_N = 1250$ MPa成形体ではボールの表面にMoS₂を含む移着層が形成されていた。これらの結果から、摩擦係数低減と安定した摩擦挙動にはこの移着層の形成が影響していることが示された。また、母材の押し込み硬さの成形時の圧縮荷重との関係性(図6)と同様の摩擦係数低減の傾向(図7)をしめしていることから、双方が何らかの相関を有していることが示唆された。

以上、本研究では COSME-RT により作製した Cu/MoS₂ 複合材料の機械的性質、および摩擦特性を調べることによって、以下のことが明らかになった。

- 1) 成形過程で粉末に負荷する圧縮応力の増加に伴い、Cu の結晶粒の微細化が促進され、成形体の押し込み硬さが増加することがわかった。
- 2) 摩擦係数低減には母材の強度（押し込み硬さ）と相手材であるボール表面に成形体に形成される移着層の形成が重要であることが示された。

以上の結果により、金属と固体潤滑材の混合粉末の常温圧縮せん断法（COSME-RT）を用いた固化成形において、材料成形性や成形された複合材料の機械的特性、摩擦摩耗特性などに関する知見が得られ、COSME-RT による材料設計について有益な指針を得ることが出来た。また、本研究で実現した金属と非金属の複合材料のように、これまで開発が難しいとされてきた複合材料の動的せん断プロセスに基づく材料成形・加工法による新規材料開発の可能性を示すことが出来た。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団平成 26 年度一般研究開発助成（AF-2014028）により実施したものであり、ここに感謝の意を表します。また、本研究を遂行するにあたり貴重なご助言を頂きました信州大学工学部中山昇准教授、千葉工業大学武石洋征名誉教授、ならびに多大なるご支援を

頂きました東北大学工学研究科・工学部技術合同計測分析室 宮崎孝道技術職員、同大学流体科学研究所 佐藤武志技術職員、信州大学技術部 堀田将臣技術職員に謝意を表します。

参考文献

- (1) 西村允：表面技術，51(2)，(2000)，pp. 181-185.
- (2) 武石洋征，中山昇，三木寛之：材料，54(3)，(2005)，pp. 233-238.
- (3) 白岩武明，中山昇，武石洋征：日本機械学会東北支部第 46 期秋季講演会講演論文集，(2010)，pp. 103 - 104.
- (4) N. Nakayama, S. Sakagami, M. Horita, H. Miki, A. Takahashi, K. Hashimoto: Key Engineering Materials, 622 - 623, (2014), pp. 1066 - 1074.
- (5) H. Miki, N. Nakayama, H. Takeishi, T. Takagi: 38th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, Lyon, France, 2011.
- (6) S. Takeda, N. Nakayama, H. Miki, H. Takeishi, T. Takagi: Tenth International Conference on Flow Dynamics, ” 2013, OS13-60.
- (7) 堀田将臣，中山昇，三木寛之，宮崎孝道，武石洋征：塑性と加工，54(625)，(2013)，pp. 186-190.
- (8) E. O. Hall: Proc. Phys.. Soc., 64, (1951), pp. 747-753.
- (9) N. J. Petch: Journal of the Iron and Steel Institute, 174(1), (1953), pp. 25-28.