金属表層内部の塑性流動を利用した表面改質処理法の開発

東北大学 工学研究科 教授 コマロフ セルゲイ (2018 年度 一般研究開発助成 AF-2018025-B2)

キーワード:表面複合化処理,超音波振動,ショット衝突,ナノ構造化,複合化機構

1. 研究の目的と背景

金属表面は、金属マトリックスの性質を維持する上で 最も重要な要素であり、さらには、表面改質によって金属 製品に新しい機能を付与することができる.特に、性質が 大きく異なる構造材料を、適材適所で組み合わせて総合 的に優れた特性を有する部材や製品を作り出すマルチマ テリアル化という設計コンセプトにおいては「表面特性」 と「異種材料接合強度」が最重要視されている.そのよう な背景のもと、これまで開発・実用化されてきためっき、 溶射、蒸着、皮膜コーティングなどの被覆手段を適用し、 金属表面の改質により金属製品のさらなる高機能化およ び異種材料接合技術の高性能化を目指し、多くの研究が なされてきた.しかし、これらの手法の適用範囲には限界 があり、十分な成果が上がっていない.その主要因は、接 触界面を構成する材料の相性が悪いことにある.その理 由は以下のとおりである.

1)多くの金属の表面に自然酸化膜が形成されるため,金属表面の被覆処理では金属と被覆剤,異種金属溶接・接合では金属同士が直接接触しにくくなる

2) 物理化学的な特性の差が大きい金属と非金属,特にセ ラミックスの間に化学結合が形成されないため,金属基 盤と非金属被覆剤との組み合わせに限界があり,高温条 件でも良好な皮膜の密着性は得られない

3)密着性・接合性を高めるために温度を上昇させると金属/非金属の界面では熱膨張係数が大きく異なるため冷却時に熱応力が発生し、皮膜剥離が生じる恐れがある.また、 異種金属の界面では脆い金属間化合物が生成・成長するため溶接・接合の強度が低下する.

以上の背景を踏まえ本研究では、金属表面の2次元的な 塑性加工という新たな概念を提案して、加工装置の設 計・開発を行い、金属表層内に異種材料・異種金属の粒子 を分散した複合層を合成する環境調和型プロセスを確立 し、金属成膜加工・異種材料接合の設計の自由度を高める ことを目的とする.具体的には、著者が以前提案した超音 波振動援用ショット衝撃処理法(UMCA: Ultrasonic Mechanical Coating and Armoring)^{1),2)}を適用し、ショッ ト衝突により金属表層部内に塑性流動を引き起こすプロ セスを構築する.また、塑性流動の生成機構を解明しなが ら、処理条件の最適化を行い、塑性流動によって粒子含有 の複合傾斜層が形成することができる新規表面改質技術 を開発し、塑性加工の適用範囲の拡大へと繋げる.

2. 金属表面加工装置の設計・作製

本研究で提案したプロセスは、ショットピーニング、ボ ールミル粉砕,音響流・音響放射圧の3種類の効果を利用 したものである. これらすべての処理を1つの処理ユニッ トで同時実行するために、特殊な処理チャンバーの設 計・作製を行った.このチャンバーの主要部分は超音波ブ ースターである.処理中で目的とするショットピーニン グとボールミル粉砕効果を得るには、ブースター先端の 振動振幅が 60µm (p-p) 以上の条件で処理を実施する必 要がある.しかし市販の超音波装置を用いる際の最大振 幅が 20µm (p-p) を超えない. そのため, 最初に ANSYS ソフトウェアを適用して,振動振幅の増幅率が高いダン ベル状ブースターの設計を行い、チタン合金で製作した. 設計の詳細に関しては申請者の出版済みの論文 3)を参照 頂きたい.図1にANSYS解析結果の一例としてブースタ 一内部における縦方向応力(a)と縦方向変位振幅(b)の分布 を示す. 製作したブースターは本研究に用いた超音波発 生装置(UIP1000hd, Hielscher, Germany)の圧電式振動 子に取り付けて、レーザ変位計(LK-H028, Keyence,



図 1 ブースター内部における縦方向応力 Pa (a)と縦 方向変位振幅µm (b)の分布

Japan) により振動周波数と先端振動振幅の測定を行った. 測 定 結 果 に 基 づ い て ,本 研 究 で は 周 波 数 f が 19700~19800Hz,振動振幅 Ab が 50~80µm (p-p)の条件で 実験を行った.また,音響流 (Acoustic Streaming)と音 響放射圧について以下に概説する. 音響流は超音波振動が流体中を伝播する時の粘性摩擦, 不可逆的熱吸収により超音波エネルギー消散によって超 音波の伝播方向に生じるビーム状の定常流である.音響放 射圧とは音場中に存在する物体(粒子)が音波から受ける 静的な圧力である.これらの現象は,特に定在波音場にお いて発生する際に微粒子を操作できる程度のものである.

3. 実験方法

3・1 実験装置の概要

図2は試料準備(a)と実験装置(b)の概略図である.まず, 金属基板上に粉体のエタノール懸濁を偏りなく均一に塗 布,乾燥するという操作を2回繰り返して,基板をプレコ ーティングした面が下になるように処理チャンバーの上 に設置した.所定量の硬質ショットを処理チャンバーに 入れ,チャンバーに高振幅の振動を印加すると,ショット は激しく運動し,粒子でプレコートされた基板表面に激 しく衝突を繰り返す.その際,以下の二つの現象が発生す



図2 基板試料の前処理と衝突処理の実験装置

る. 1つ目は、ショットの激しい衝突が付着粒子を基板表 層部に打ち込む. 2つ目は、付着粒子の一部が処理チャン バーに落ちて、ショット衝突によって粉砕され、音響流と 音響放射圧により基板表面へ移動され、基板表層部に打 ち込まれる.いずれの現象においても衝突処理時間によ って基板表面にコーティング層または複合層が形成され る.また、本実験装置には、処理効率を向上させるために 以下の追加オプションがある.① 処理中に基板を 200℃

表1 実験条件

基板試料	A1050, A6063 (直径 100mm, 厚さ				
	5~10mm)				
粉末材	TiN(1~2 μm), TiB ₂ (1~2μm), Fe ₂ O ₃ (<0.3 μm)				
ショット	ZrO ₂ (3mm,約 600 個),WC(3mm,150 個)				
距離 h*	54 mm or 17 mm				
処理時間	1~60 分				
基板温度	$RT \sim 200^{\circ}C$				

*ブースター端面と試料表面の間の距離

まで加熱するヒーター,②処理チャンバー内の粒子挙動 を制御するために処理チャンバー内に電場または磁場を 印加するユニット.上記の装置を用いて,表1にまとめる 条件で実験を行った.

また別の実験で基板の衝突時におけるショット速度と 衝突頻度を測定し、基板表面への衝突エネルギー E_{im} を求 めた.上記の条件では E_{im} は最大値と最小値がそれぞれ 370 J-sec⁻¹-m⁻²と 1780 J-sec⁻¹-m⁻²である.

処理後,基板にイオンミリングにより断面加工を施し, SEM・STEM 観察,EBSD 解析,ナノインデンテーショ ン試験を通じて UMCA 法における複合層形成機構と複合 層特性に対する要因の影響について調査を行った.

4. 実験結果

4・1 複合層特性とそれに影響を及ぼす因子

まず,最小の衝突エネルギーに相当する条件,すなわち, ZrO2ショット,Ab=58 µm(p-p), h=54 mm で TiN 粒子と TiB2 粒子を用い,A1050 基板複合層の構造と深さに対す る処理時間と温度の効果を調査した.その結果を以下に まとめる.

室温と処理時間 10~20 分間では, 粒子が基板内部に入 り込まずに基板表面上に厚さ数 µm のコーティング層を 形成した.処理時間 30 分間以上では粒子が基板内部に入 り込むような構造が形成されたが, 粒子の分散率がかな り低く, 粒子同士が繋がっている状態になった.処理温度



図 3 A1050 基板試料断面の SEM 像 処理条件 温度℃/時間 分: (a) 25/10, (b) 200/10, (c) 100/30, (d) 200/30, (e) 200/60

を高くすると,処理時間 10~20 分間では粒子の入り込み 現象が見られなかったが,処理時間 30 分以上では粒子が より基板内部に入り込むようになり,入り込みの深さは 温度が高いほど大きくなった.しかし,粒子同士の分散状 態はあまり変わらなかった.代表的な SEM 画像と粒子入 り込みの最大深さを以下の図 3(a~e)と表 2 に示す.また, 粒子が基板内部に入り込むと基板表層部内の結晶粒微細 化がショットピーニングのみの場合に比べて促進される ことが明らかになった.これについては追って説明する.

基板温度℃ / 処理時間 分	10	20	30	60
25	6	7	20	28
100	14	13	24	32
200	9	11	26	$\overline{45}$

表2 粒子入り込みの最大深さµm

4・2 高エネルギー衝突処理における複合層の形成

次に、 $ZrO_2 ショットを高密度の WC ショットに置き換$ えて、距離 h を 17mm まで下げて、振動振幅 A_b を $77<math>\mu$ m(p·p)まで上げることにより衝突エネルギーを 1780 J·sec⁻¹·m⁻²まで高めた条件で Fe₂O₃粒子を用いて実験を行 った.本実験では粉末材として Fe₂O₃粒子を用いた理由 は以下の通りである.Fe₂O₃粒子は複合層内の分散材であ りながら、SEM・TEM 観察の際に基板との像コントラス



図 4 A1050 基板試料断面の SEM 像 処理条件:室温;時間 (a) 10 分, (c) 30 分



図5 異なる時間で室温において処理されたA6061基 板表層部の断面のSEM 像

トが大きく異なるため金属母相の塑性挙動を追跡するト レーサとして適切である.上記の実験条件では処理期間 が10分間ほど短い時間でも複合層が形成できることが確 認された.実験結果を以下に概説する.

まず、A1050 基板を用いた実験で衝突処理を 10~30 分間施した結果、Fe₂O₃粒子が基板内に打ち込まれ、図 4 に示すように基板表面から 10 μ m 以上の深さに入り込んだことがわかった.ただし、粒子の分散形態を比較して 10分以上処理では分散形態に大きな変化はなく、さらに粒子凝集化と母相内亀裂発生が見られたため、複合化処理の時間は 10 分間で十分であることが明らかになった.

A6061 基板試料を用いた実験においても似たような傾 向が見られた.図5は無処理試料(a)と1~10分処理時間 (b~d)にて衝突処理が施された A6061 基板の表層部にお ける断面 SEM 像である. 処理時間 1 分の試料では Fe2O3 粉末はコーティング層として基板表面に堆積した. 内部 のブロック状の粒子は、図5(a)に示すように、6000系合金 に最初から存在する Al-Fe-Si-(Mg)系の析出物である.し かし処理時間5分の試料では、Fe2O3粒子はすべて基板表 層部内に分散するようになり基板表面への粒子の堆積は 全く見られていない. このとき粒子の一部は図5(c)にみら れるように特定の方向に沿いながら直線状に分布してい る. その一方で処理時間を 10 分に延長したところ, 基板 表層部内における Fe2O3 粒子の分散形態は無秩序となっ た.この結果より、衝突エネルギーが高い条件では粉末粒 子の分散度は処理時間の増加に伴い向上すると結論付け られる.処理時間5分以上の場合,酸化鉄およびWCから なるラメラ状構造が形成される. なおこの現象は A1050 基板の衝突処理においても確認されている. その機構に ついては下述する. また, WC ショットは使用時間が長く なるにしたがって部分的に破壊して破片が生じる. その 一部は処理チャンバー内で粉砕されて、衝突の際に基板 表層部に打ち込まれる.この現象を利用すれば、粉末粒子 を使わずに複合層の分散相としてショットの素材を用い て複合層の創製が可能であることがわかった.

5. 複合層の形成機構

以上より、ショットの運動エネルギーを上げることに より複合層の形成が進行することが明らかになった. 複 合化に影響を与える現象は少なくとも2つある. 以下に それぞれについて説明する.

5・1 基板表層部のナノ構造化

EBSD 解析によるとショット衝突処理により基板内に は結晶粒界が導入されることで表層部の微細化が進行す る.図6は異なる処理時間で諸突処理を施したA1050基 板の表層部における結晶方位を示した逆拠点図マップ (Inverse pole figure map, IPF map)である.太い破線は 基板の表面を表す.図6に示されるように基板表面の近傍 では結晶粒が判別できないほど微細な結晶粒領域が存在 している.この領域の深さは処理時間10分,20分,30分 の順に小さくなる傾向がみられる.この領域の下に等軸 晶領域が観察されるが,粒径は処理10分間後で最も小さ くなっている.この結果は,図4に示されている結果と相



図 6 異なる処理時間で得られた A1050 基板表層部 の逆極点図(IPF)マップ

関している. つまり, 衝突処理の時間が 10 分を超えると 組織微細化の進行が停滞するだけではなく, 図 6(c)に示す ように組織が粗大化することもある. 一方, 組織微細化は 処理時間が 10 分間以内の場合, 処理時間とともに著しく 進むことが確認された. 図7は Fe2O3 粉末粒子を利用し た衝突処理後の A6061 基板表層部の SEM 像における菊



図 7 異なる処理時間で得られた A6061 基板表層部の IQ マップ

池線の鮮明度を表した IQ(Image quality)マップである. 破線は基板の表面を表す.赤い実線は大角粒界を表して おり,大角粒界を挟んで隣り合う測定点の結晶方位差は 15°以上である.一方で青い実線は小角粒界を表してお り,ここでは隣接測定点の結晶方位差を5°以上15°未 満であるとして定義している.また黒い領域における隣 接測定点の結晶方位差は5°未満である.結晶方位の解析 にあたり結晶粒界を明瞭に描画するため,これらのIQマ ップにはクリーンアップ処理を実施した.特に, CI(Confidence Index)値⁴が 0.1以上となる測定点のデー タのみを取得した.また CI 値が 0.1 未満となる信頼性の 低い測定点は, Grain dilation と呼ばれる操作により隣接 測定点が所属する結晶粒の一部に置き換えられた.

図7から明らかなように、衝突処理により基板内に結晶 粒界が導入される.未処理の状態では基板内の粒界の多 くが大角粒界であり小角粒界はほとんど存在しない.こ のときの結晶粒径は数十 µm 程度である.ショット衝突 処理を 60 秒間基板に加えることにより、基板内には小角 粒界が形成されるが、粒界は結晶粒を細分化するには至 っておらず、表面近傍を除く領域では処理前の結晶粒の 形状を推測できる.それに対し処理時間を延長すると新 たに形成された大角粒界が結晶粒を細分化することによ り、バルク内部の結晶粒も微細化され、粒界の長さは 5 µm 程度まで短くなったことが確認された.

表層部における組織がショット衝突加工によって微細 化されることは古くから知られており、ショットピーニ ング加工⁵に関する分野では研究の対象になっている.し かし、UMCA 法処理により粉末粒子が基板に表層部内に 打ち込まれる際に表層部組織の微細化が一層進むことは 本研究で初めて見出した.これについてより詳しく調べ た結果は以下に紹介する.

図 8 は超音波ショットピーニング(USSP)(a)および UMCA 法(b)を利用した A6061 基板表層部の IPF マップ である.破線は基板の表面を表す. USSP 加工後の試料の IPF マップでは結晶粒内に亜粒界が形成されているもの の,基板表面近傍であっても結晶粒の形状は判別できた. その一方で, UMCA 法を施した試料の IPF マップでは基



図 8 USSP 法(a)と UMCA 法(b)により処理した A6061 基板表層部の IQ マップ

板表面から 20 μm 程度の深さの範囲にて結晶粒は判別で きないほど微細化されている.それによって表面近傍で の微小硬さは無処理で2000 N/mm²,600 秒処理後で6300 N/mm²に増加した.この原因が Fe₂O₃粒子の存在による Al 母材結晶粒の微細化であることを検証するために同一 の観察領域にて高倍率で取得した IPF マップを図 9 に示 す.結晶方位はAlがとるfcc構造の逆極点図に基づき色付けされており、破線は基板の表面を表している.図9では
 Fe₂O₃粒子とAl母材の亜結晶粒(subgrain)を明確に区別できる.Fe₂O₃粒子は実線にて囲まれており、粒子内にて



図 9 高倍率で取得した 5 分間 UMCA 処理後の A6061 基板表層部の IQ マップ

算出された結晶方位には規則性がなかった.一方で Al の 亜結晶粒内では同一の結晶方位が算出された.亜結晶粒 の色彩は基板表面のごく近傍において青色を基調として 類似していることから,ショット衝撃処理により亜結晶 粒は表面近傍にて[111]方向に優先的に配向したと判断で きる.亜結晶粒における色彩の類似は図9中央部において も確認でき,当該領域ではピンク色すなわち[113]方向へ の優先的な配向がみられた.また亜結晶粒の形状に注目 すると,長方形だけでなく等軸のものも観察された.等軸 の亜結晶粒は表面ごく近傍にて多くなる傾向があり,そ の一辺の長さは約 150 nm であった.

5・2 粉末粒子の基板表層部への移動機構

UMCA 法において基板表層部における複合層の形成は 粉末粒子がショット衝突の影響を受けて、表層部内に移 動されるため進行する.したがって、粒子の移動機構を解 明することが重要である、そのためには、表層部内の転位 挙動について調査を行い、その結果について図 10 に示す 局所方位差(KAM)マップを用いて概説する.図10には 色彩は結晶方位差の増加に伴い青色(0°)から緑色・黄 色・橙色そして赤色(5°以上)へと遷移する.ショット衝突 によって基板表層部に局所的な塑性変形が誘起され、 そ れが可動転位密度の増加をもたらす. 衝突処理を継続す ると、転位の移動・蓄積が促進され、図 10(b)の実線四角 内に示す高密度転位壁と転位セルが形成される. 塑性変 形がさらに進むと転位セルがマイクロバンドおよびブロ ック状の亜結晶粒に変化し、それによって組織微細化が 進行する.また、図 10(a)に示す通り、表層部内に撃ち込 まれた Fe2O3 粒子(赤色)の表面近傍では粒子と Al 母相 の体積弾性係数が大きく異なるため,高密度転位(緑色)



が発生・蓄積しやすくなっている. その結果, 粒子近傍に は, 第一に, 組織微細化が早期に進み, 第二に, 応力が降 伏値を超えると塑性変形がすべり面に沿って発生し, 粒 子が表層部からバルクへ移動される. また, 粒子近傍で応 力集中により亀裂が発生し, 粒界に沿って進展するため 粒子が隣接結晶粒の回転により基板内部へ入り込む. 亀 裂について STEM により調べて, 粒径 100nm 以上の場合 に発生が特に観察された. その代表的な観察結果を図 11 に示す. この図には, 白球状粒子は電子エネルギー損失分



図 11 UMCA 法により 5 分間処理した A6061 基板表 層部の断面の ADF STEM 像

Precipitate

(Fe-Cr-Si)

光法(EELS)による面分析の結果, Fe2O3 であることが判 明した. なお Fe2O3 粒子の周囲にみられた暗い領域は電 子線が回折しなかった箇所であるため, 真空領域すなわ ち空孔欠陥やナノ空隙だと考えられる. このことから, Fe2O3 粒子はショット衝突によりナノ空隙を伴いながら 機械的に基板に埋め込まれたと推測される. しかし, 粒子 近傍に空隙が観察されなかった場所もあり, おそらくシ ョット衝突によるひずみの増加によって空隙が閉塞され たためと考えられる. しかし, それを証明するためには, さらなる調査が必要である.

5・3 ラメラ状構造の形成機構

上述したように、衝突処理時間が長くなると基板表面 上にラメラ状構造が形成される傾向がある.このような 構造の一例を図 12 に示す. ラメラ状構造の形成機構について調べた結果を以下に述べる.

まず, A6061 基板の衝突処理に使用された WC ショットの断面を FIB 加工により作製して, SEM・EDS で分析 を行った. その結果, 衝突処理を通してショットの表面上



図 12 ラメラ状構造の一例 実験条件:A6061 基板,処理時間 600 秒

にAl, Fe₂O₃とWC破片より構成された被膜が形成される ことがわかった.形成機構について以下のように考えら れる.衝突処理が長時間施された基板表面は転位密度の 増加によって加工硬化が進行するにつれて表層部内の転 位形成に対する抵抗が生じる.その結果,基板表層部の延 性が低下して,ショット衝突時に表面からアルミニウム の破片が飛び散って,処理チャンバー内で粉砕され, Fe₂O₃粒子とともにショット表面に付着する.

次に、上記の被膜に覆われた WC ショットを用い、 A6061 基板に衝突処理を 600 秒間施した後、上述の通り 実験試料の断面を作製し SEM/EDS により観察・分析を 実施した.その結果を図 13 に示す.基板内にはラメラ構 造を有する積層粒子および WC- Co ショットの破片が埋 め込まれただけでなく、基板そのものの上にもラメラが



図 13 Al・Fe₂O₃・WC 被膜に覆われた WC ショット により衝突処理した基板表面の SEM・EDS 分析結果

積層された.これは、ショットが基板に衝突した際にショ ット表面上の被膜が剥離して基板内へ移動したためと考 えられる.またメカニカルアロイングにて報告されてい る通り⁶⁾, 脆性が高いWC成分は扁平化することなく粒子 のまま基板中あるいはラメラ中に閉塞される一方で、WC と比較すると延性が高い Fe₂O₃ 成分はラメラとして扁平 化されることが明らかになった.

6. まとめ

本プロジェクトでは、申請者が以前提案した超音波振 動援用メカニカルコーティング(UMCA)法を適用して超 音波振動により加速されたショットを金属基板に衝突し てプレコート粉末粒子を打ち込むことにより, 衝突エネ ルギーの低い条件ではコーティング層を、衝突エネルギ ーの高い条件では複合層を形成することが可能であるこ とを示した.具体的には、基板材料にアルミニウム合金を、 粉末材料にTiN, TiB₂, Fe₂O₃をそれぞれ選択してZrO2シ ョットまたは WC ショットを利用した衝突処理を施し、 SEM · STEM · EDS · EBSD · ナノインデンテーション 試験を用いて試料断面の評価を行った. その結果, ショッ ト衝突処理を通して基板表層部の結晶粒は微細化されな がら基板内に粉末粒子が分散して微小硬さが著しく増加 した. さらに詳細な調査では、結晶粒の微細化過程におい て転位・結晶粒界が活動したこと, 基板内にラメラ構造を 有する粒子が埋め込まれたこと、そして粉末粒子は微小 亀裂を伴いつつ粒界に沿って移動したことが判明した. また追加実験では粉末粒子が基板の結晶粒微細化を促進 させることや、ラメラ構造は WC-Co ショット表面にも形 成されており表面改質処理中にラメラはショットから基 板へ移動されることも明らかになった. この結果を踏ま えて、UMCA 法では以下に示す 3 つの現象を通して複合 層が形成されたと結論付けた.本研究は新規性や創造性 などの観点から総合的に評価した結果, 次のような現象 を初めて見出した.

- ひずみの蓄積に伴い生じた転位の再配列による結晶粒の細分化
- ショット衝撃による粒子の扁平化に伴うラメラ構造の
 形成とラメラの基板への移動
- ・基板表面の粒子を起点として粒界に沿って進展した微小亀裂への粒子の入り込み

謝 辞

本研究制度を活用させて頂いたことを,この場を借りて 厚く御礼申し上げる.

参考文献

- コマロフ セルゲイ,葛西栄輝,齋藤文良,加納純也, 林直人 特許第 4892722 号,2012.01.06
- Komarov S.V., Romankov S.E., Hayashi N., Kasai E. Surf. Coat. Tech., 204 (2010) 2215~2222
- 3) コマロフセルゲイ, 超音波 TECHNO, 29 (2017) 6~12
- Wright S.I, Nowell M.M, Lindeman S.P., et al. Ultramicroscopy, 159 (2015), pp. 81~94.
- Umemoto M., Todaka Y., Tsuchiya K. Mater. Trans., 44 (2003) 1488~1493
- Benjamin, J.S, Volin, T.E. Metall. Trans, 5 (1974), pp. 1929~1934.