

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02439

研究課題名(和文) マルチマテリアル化を飛躍的に促進する表面改質技術の開拓

研究課題名(英文) Development of surface modification technology for promotion of multi materials fabrication

研究代表者

Komarov Sergey (Komarov, Sergey)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：20252257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、マルチマテリアル化を促進することを目指し、新しい界面設計概念を提案し、異種金属の接合や成膜の前処理として、金属基板の表面上に異種材料粒子や金属組織微細化剤が傾斜分散した複合層を形成する新規要素技術の開発を行ってきた。具体的に、研究代表者が新しく提案した超音波援用ショット衝撃処理法を適用し、ショット衝撃が引き起こす粉末粉碎や金属基板表層部内の塑性流動と微細ひび割れの現象を検証し、複合層の形成機構を解明した。次に、ショット衝突プロセスにおける諸条件の最適化を行い、代表的な金属基板の表層部内に様々な粒子を分散したサンプルを試作して、断面ミクロ組織、硬度、摩擦摩耗特性などの評価を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マルチマテリアル化は、未来の社会基盤を支える重要な技術開発であるが、その長所を活かした異種材料の溶接・接合技術の発展には異種材料の組み合わせだけではなく、組立品間の接触界面の特性も大きな役割を果たしている。そのため、金属表面・界面特性の改質制御を効果的かつ柔軟に行うことが不可欠である。本研究では、複合層を利用した「界面設計」の概念を新しく提案して、金属表面の新規前処理技術及び対応可能な装置の開発を行った。その結果、従来技術では成膜・接合・溶接が困難であった異種材料の各加工が可能となる。本研究の成果は学術的価値が高く、マルチマテリアル化技術の発展に一石を投じるもので社会的意義があると考えている。

研究成果の概要(英文)：Aiming to promote multi-material design and function integration, a new concept of interphase designing was first proposed and then applied to develop a new technology to fabricate composite gradient layers of fine particles dissimilar materials in metal substrates. This technology can be applied as a pretreatment method before plating or joining of metals with different materials. This technology uses a novel ultrasonic-assisted shot impact treatment process, proposed by the principal investigator earlier. In the process, shot impacts cause such phenomena as grinding of powder particles, plastic flow and formation of fine cracks in the metals substrate that eventually results in formation of composite layers. These phenomena were investigated first and then, based on the results, conditions of treatment process were optimized. After that, using a number of typical metals substrates and powders, samples were fabricated and characterized for microstructure, hardness and wear properties.

研究分野：材料プロセス設計学

キーワード：マルチマテリアル化 溶接・接合 表面塑性流動 傾斜機能付き複合層 ショット衝突処理 高振幅超音波振動

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

近年、性質が大きく異なる構造材料を、適材適所で組み合わせることで総合的に優れた特性を有する部材や製品を作り出すことで異種材料の組合せによる新機能部材の相乗効果を得るマルチマテリアル化が国内外で進んでいる。しかし、異種材料を組み立てた製品は疲労強度や耐久性や信頼性が組立品の特性ではなく、組立品間の接触界面における接合力によって決定される場合がほとんどである。よって、マルチマテリアル化を実現するためには、「界面特性」と「異種材料接合強度」は極めて重要な役割を果たしている。

従来法であるめっき、溶射、蒸着、皮膜コーティングなどの被覆手段を適用することで表面改質を行い、異種材料接合技術の高性能化を目指した多くの研究がなされてきたが、これらの手法の利用範囲には限界がある。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。また、多くの金属の表面に自然酸化膜が形成されるため、被覆処理では金属と被覆剤、異種金属溶接・接合では金属同士の直接接触が起こりにくくなる。さらに、従来法の多くは高温において実行され、金属/非金属の界面では熱膨張係数が大きく異なるため熱応力が発生し、皮膜剥離が生じる。このため、現在では異種材料の組み合わせにおいて材料の選択制限がかなり厳しい。

本研究では、マルチマテリアル化の発展を目指し、上記の制限を取り除き、より幅広い組合せ、より自由な選択で異種材料接合を可能とする界面設計技術の開拓を目的として研究を進めた。

2. 研究の目的

本研究の最終目的は、新しい界面設計概念を新しく提案し、異種金属・異種材料の溶接や接合や成膜のプロセスにおいて、金属基板の表面上に異種材料粒子や金属組織微細化剤粒子が分散した複合層を形成する金属表面の新規前処理技術を確立することに貢献する。その中でも本研究課題では特に、研究代表者が以前提案した UMCA 処理法の最適化、複合層の形成機構の解明とその特性評価に焦点をあてた。

3. 研究の方法

現在、金属表面上に複合層を形成するためには、真空蒸着またはスパッタリングにより異種材料の薄膜を一層ずつ堆積する。しかし、金属表面酸化や加熱・冷却剥離の問題が大きな妨げとなり、材料の組み合わせに制限がある。また、設備が複雑でコストが高いという問題もある。そこで本研究では、超音波振動援用ショット衝撃処理法(UMCA法：Ultrasonic Mechanical Coating and Armouring)を踏まえて、まず、以下のような利点を有する金属表面複合化処理法の開発を行った。

- ① 新規処理法は、常温・大気圧で行うため、特性の差が大きい金属同士および金属-セラミクス系でも熱応力による剥離が発生しない
- ② 固体状態を維持した状態で合成を実施できるので、異種材料の組合せに制限が少ない
- ③ ショット衝撃によって粒子の粉碎、ナノ構造化・自然酸化膜破壊が進行し、化学的に活性な新生表面が形成され、基材-粒子間の密着性が著しく向上する。
- ④ 上記の操作を一つの処理ユニットで行うものであるため、設備スペースとコストの削減の観点から利点がある。

次に、新規処理法を適用して、結晶構造の異なる金属基板と様々な粉末を用いて、基板上に複合層を形成したサンプルを試作して、SEM/EDX 観察、EBSD 分析、特性評価を通じて、複合層の形成機構について多面的に研究を進めた。

4. 研究成果

(1) 超音波振動を利用した金属表面複合化加工装置の設計・作製

本研究で利用したプロセスは、ショットピーニング、ボールミル粉碎、音響流と音響放射圧の4種類の効果を採用したものである。これらすべての効果を1つの処理ユニットで同時実行するために、処理用装置の設計・試作を行った。その概略図を図1に示す。まず、金属基板上に粉末のエタノール懸濁(図1にFe₂O₃粒子)を均一に塗布・乾燥して、基板を処理チャンバーの上に設置した。所定量の硬質ショット(ZrO₂, WC or W)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。その結果、ショットの激しい衝突が付着粒子

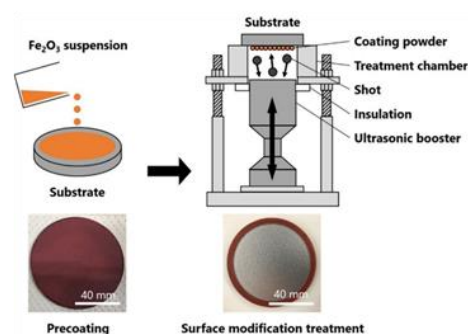


図1 実験装置と基板準備手順

を基板表層部に打ち込む。また、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。必要に応じて、ヒーターを用い、処理中に基板を 200℃まで加熱して、処理効率に対する基板温度の影響を明確にした。

(2) 処理プロセスの最適条件とエネルギー効率の関する解析

ショットの衝突前運動エネルギー、衝突反発率、基板内部発熱量と衝突跡面積の測定結果を踏まえ、処理条件の最適化を行うとともに、ショット衝突エネルギーの収支について検討を行った。まず、ZrO₂ショットを用い、その総流量と直径をそれぞれ 50~200 g と 1~3mm の範囲内で変化させ、その結果、衝突効率(W/m²)が最も高い条件はショットの総流量が 50g と直径が 3mm であることが分かった。次に、3mm の WC ショットまたは W ショットを 50g 用いて、衝突エネルギーの観点から WC ショットは最も有効であることが明らかになった。また、基板材としてアルミニウム合金(A1050 or A6061)、純銅(C1100)、冷延鋼板(SPHC)と純チタン(TP340)を用いて、エネルギーの収支に基づいてショット運動エネルギーの熱への変換率と塑性歪エネルギーへの交換率を求めた。その結果、特に熱交換率は基板材質が面心立方格子構造(FCC：アルミニウム、銅)、体心立方格子構造(BCC：鋼)、六方最密充填構造(HCP：チタン)の順に減少する傾向が見られた。塑性歪エネルギーへの交換率は基板結晶構造によらず 2~6%の範囲内で変化することが分かった。

(3) 複合層特性とそれに影響を及ぼす因子

実験結果から、ショット衝突処理時間とショット運動エネルギーが複合層特性に大きな影響を与えることが明らかになった。具体的に、運動エネルギーが低い条件、すなわちショット密度(e.g. ZrO₂)またはショット衝突速度が低いときには、処理時間が 20 分を超えても、複合化が進行せず、基板表面上にコーティング層が形成されることが分かった。一方、ショット密度(WC or W)及び衝突速度が大きい条件では処理時間が 1 分以上になると複合化が進み始め、10 分を超えると粉末粒子が基板表面から 10 μm 以上の深さに入り込み、表層部内に均一に分散するこ

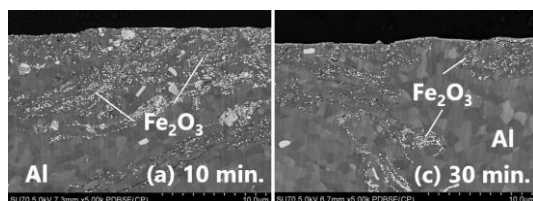


図2 A1050 基板試料断面の SEM 像
処理条件：WC ショット，時間 (a) 10 分，(c) 30 分

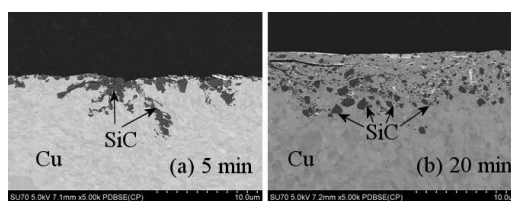


図3 C1100 基板試料断面の SEM 像
処理条件：W ショット，時間 (a) 5 分，(b) 20 分

とで複合層が形成されることが明らかになった。図 2 に表層部内で Fe₂O₃ 粒子を分散した A1050 基板断面 SEM 像を示す。ただし、20 分以上処理では分散形態に大きな変化はなく、さらに粒子凝集化が見られたため、複合化処理の時間は 10~20 分間で十分であると結論付けられた。複合化現象は純銅基板・SiC 粒子系において特に明瞭に観測される。図 3 に示すように、5 分間処理後、SiC 粒子が分散せずに Cu 基板表層部倍に入り込みはじめているが、さらに 15 分ほど

処理すると粒子が均一に分散するようになっている。

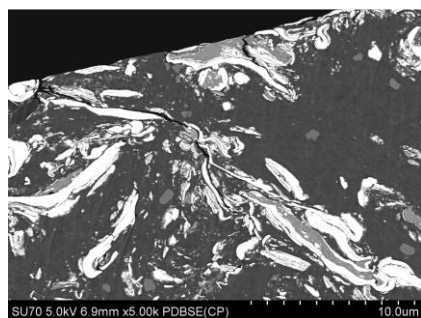


図4 A6061 基板試料断面の SEM 像
処理条件：W ショット，時間 20 分

ある条件において、ショット表面の破壊に伴いその破片が処理チャンバーでさらに粉砕されてから粉末粒子と一緒に基板表面に付着する。その結果、粉末粒子とショット破片粒子からなる複合層が形成することが確認された。図 4 にその一例を示す。A6061 基板表層部に Fe₂O₃ 粒子(灰色)と W 粒子が共存する。さらに、W 粒子は大きく塑性変形した状態となっている。それは、ショット衝突処理時には基板内局所的な温度が少なくとも 200℃まで上がることを間接的に確認する。なぜなら、200℃以下の温度ではタングステン脆弱であるからである。以上のこおとより、ショット材料も複合層の構成要素となりうることが明らかになった。

(4) 複合層の形成機構

実験結果によると、複合化に影響を与える現象は少なくとも2つある。一つ目は基板表層部のナノ構造化(微細化)である。二つ目は粒子(粉末 or ショット破片)の基板表層部への移動である。以下にそれぞれについて概説する。

① 基板表層部の微細化機構

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。金属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るが、UMCA 法処理により粉末粒子が基板に表層部内に入り込む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。具体的に、たとえば KAM(Kernel average misorientation)マップデータに基づいて、ショット衝突によって基板表層部に入り込んだ粒子の近傍で局所的な応力・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、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サブグレインに変化し、それによって組織微細化が進行する。しかし、微細化機構は基板材料の結晶構造に依存するため

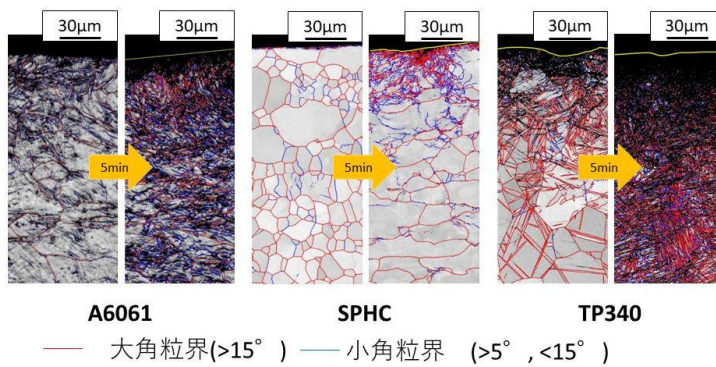


図5 様々な基板材料の EBSD 結晶粒界マップ

角基板において左が無処理で右が UMCA 法 5 分間処理の画像

粒子の微細化への影響も基板材質とともに異なる。図5には様々な基板表層部においてショット衝突処理前と5分処理後の結晶粒界マップを示す。いずれの基板にも微細化効果が表面に近いほど向上するが、微細化機構は異なる。FCC 構造(Al,Cu)の基板ではすべり面が多い、かつ転位移動度が比較的に大きいことにより、転位セルや亜結晶発生や結晶回転が進みやすいため基

板表層内に入り込んだ粒子は効率よく分散する。一方、HCP 構造(Ti)の基板においては結晶微細化が主に変形双晶によって進行するため、それに及ぼす粒子影響と粒子の分散効率も FCC 基板に比べて低い。この観点から、BCC 構造の基板(鋼)は中間的な位置づけにある。

② 粒子の基板表層部への移動機構

実験結果およびその解析から次のような現象が起こると考えられる。まず、粒子がショット衝突によって基板表面に打ち込まれ、表面近傍に移動される。衝突処理が続くと、粒子近傍で応力が集中するためナノ亀裂が発生しすべり面または粒界に沿って進展する。それによって粒子も亀裂に沿って基板内部へ移動される。亀裂について STEM により調べて、粒子直径 100nm 以上の場合には亀裂発生が特に観察された。その代表的な結果として A1050 基板/Fe₂O₃ 粒子の複合層で観察されたナノ亀裂を図6に示す。この図には、Fe₂O₃ 粒子の周囲にみられた暗い領域は空孔欠陥やナノ空隙だと考えられる。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。全体の粒子移動機構図は以下の通りである。

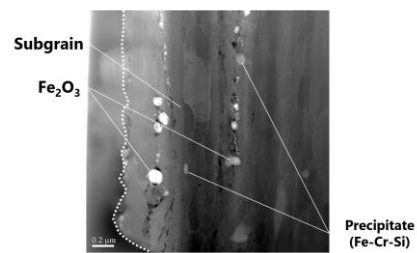


図6 5分間処理後A6061基板表層部断面の ADF STEM 像



図7 粒子の基板表層内部への機構図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takuya Yamamoto, Kazuki Kubo, Sergey V. Komarov	4. 巻 71
2. 論文標題 Characterization of acoustic streaming in water and aluminum melt during ultrasonic irradiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ultrasonics Sonochemistry	6. 最初と最後の頁 105381
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ulsonch.2020.105381	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 Takuya Yamamoto, Ryo Matsutaka, Sergey V. Komarov	4. 巻 71
2. 論文標題 High-speed imaging of ultrasonic emulsification using a water-gallium system	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ultrasonics Sonochemistry	6. 最初と最後の頁 105387
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ulsonch.2020.105387	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 Sergey V. Komarov, Takuya Yamamoto, Jincheng Sun	4. 巻 859
2. 論文標題 Fabrication of Al-Bi frozen emulsion alloys due to high-intense ultrasound irradiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Alloys Comp	6. 最初と最後の頁 158231
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jallcom.2020.158231	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 Takuya Yamamoto, Sergey V. Komarov	4. 巻 294
2. 論文標題 Influence of ultrasound irradiation on transient solidification characteristics in DC casting process: Numerical simulation and experimental verification	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Mater. Process. Technol.	6. 最初と最後の頁 117116
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmatprotec.2021.117116	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 Takuya Yamamoto, Sergey Komarov	4. 巻 62
2. 論文標題 Liquid jet directionality and droplet behavior during emulsification of two liquids due to acoustic cavitation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ultrasonics Sonochemistry	6. 最初と最後の頁 104874
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultsonch.2019.104874	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 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Yukinori Masuda, Takuya Yamamoto, Sergey Komarov
2. 発表標題 Formation of Surface Composite Layer under Ball Collisions on Al Substrates using Ultrasonic-Assisted Process
3. 学会等名 International Conference on Aluminum Alloys, ICAA17 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sergey Komarov, Takuya Yamamoto
2. 発表標題 Control of Interfacial Phenomena in Pyrometallurgical Processes through the Use of Acoustic Oscillations
3. 学会等名 7th Intl. Symp. on Advanced Sustainable Iron and Steel Making (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sergey Komarov
2. 発表標題 A novel dry process for nanostructured composite metallization of ceramic substrates
3. 学会等名 2019 EMN Jeju Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sergey Komarov, Takuya Yamamoto
2. 発表標題 Development and application of large-sized sonotrode systems for ultrasonic treatment of molten aluminum alloys
3. 学会等名 TMS2019 148th Annual Meeting & Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>環境調和型のメカニカルコーティング・表面改質プロセスの開発 http://www.material.tohoku.ac.jp/~kino/Komarov_Lab/contents/research/impact.html#impact</p>

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	山本 卓也 (Yamamoto Takuya) (10804172)	東北大学・工学研究科・助教 (11301)	

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
---------	---------