

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：32678

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760603

研究課題名(和文) 微粒子ピーニングの適用によるアルミニウム基材・硬質めっき界面密着性の向上

研究課題名(英文) Interfacial adhesion of hard platings on aluminum substrate modified by fine particle peening

研究代表者

亀山 雄高 (KAMEYAMA, Yutaka)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号：20398639

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウム材料の弱点である耐摩耗性を改善するために、硬質めっきは有力な手段である。しかしながらアルミニウムへのめっきには煩雑な前処理が必要で、容易ではない。本研究では、従来技術に代わる簡便な前処理を、微粒子ピーニング(FPP)を用いて実現することを目的とした。具体的には、FPPにより銅をアルミニウム基材へ移着させ、その表面へめっきを施すことを試みた。

鋼粒子に銅めっきした複合粒子をFPPに用いると銅の移着が促進されること、移着させた銅とめっきとの親和性は良好であることを見出した。一方、移着層の機械的強度が十分ではないため基材とめっきの密着性の改善には至らず今後の課題となった。

研究成果の概要(英文)：Despite the difficulties of electroplatings to deposit on aluminum substrates, hard platings are possible candidates to improve poor wear resistance of aluminum alloys. In the present study the authors have combined fine particle peening (FPP) and following electroplating to provide improved interfacial adhesion between aluminum substrates and platings. In the proposed process aluminum substrates were modified with FPP to enrich copper onto the substrate surface. Copper/steel hybridized particles, which comprise steel core and electroless-deposited copper layer, were developed for FPP. FPP using the hybridized particles effectively transfers copper onto the aluminum substrate. Enrichment of copper on the aluminum substrates successfully enhanced chemical compatibility to the platings, however, due to insufficient strength on the modified layer by transferred elements very slight improvement of interfacial adhesion was achieved. This issue should be overcome in future research.

研究分野：材料加工学

キーワード：ピーニング めっき 表面改質 複合粒子 移着 界面密着性 表面処理 アルミニウム

1. 研究開始当初の背景

省エネルギーの観点から各種機械構造の軽量化が求められている今日、軽量のアルミニウムおよびその合金(以下 Al 材料)の利用範囲がさらなる拡大を見せている。Al 材料は耐摩耗性が低く、摺動部材などへ適用する際には表面処理が欠かせない。代表的なものに陽極酸化処理(いわゆるアルマイト処理)があるが、それによる耐摩耗性改善は限定的であり、効果が不十分な場合には、硬質めっき(無電解ニッケルめっき、電解クロムめっきなど)の適用が必要となる。

しかしながら、Al 材料は難めっき材として知られ、Al 材料に前処理なしでそのままめっきを施しても、十分な密着強度が得られない。そこで今日産業界では、Al 材料へめっきを施す際に煩雑な前処理工程が取り入れられている。その工程は、二度にわたる「亜鉛置換処理」¹⁾後に下地めっき(Cu, Ni など、様々な種類のもので用いられる)が施されたのち、最終的なめっきが行われるというものである。この亜鉛置換処理では、強アルカリの薬液が使用されるため、作業者への危険性が高く、排水処理のコストがかかる点が不利であり、前処理の省力化と併せ、改善の余地があるといえる。

以上より、Al 材料へめっきを施す際の新たな前処理手法が望まれている。先行研究としては、めっき前に基材を粗面化する²⁾、めっき後に熱処理を施す³⁾などの試みがこれまでに提案されているが、いずれも従来技術を代替するには至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が一貫して研究を行ってきた微粒子ピーニング(Fine Particle Peening, 以下 FPP)を応用して、Al 材料へのめっきのための、新しい前処理を提案する。FPP は簡便、安全、高効率に施工可能であり、これをめっき前処理として利用できるようになれば、産業上価値が大きい。

提案する手法では、亜鉛置換処理および下地銅めっきの工程を FPP によって代替することを目指す。FPP を施した表面へ、投射した微粒子の成分が移着する現象を利用し、基材表面の化学組成・機械的特性・微視的凹凸を同時に制御することで、基材表面とめっきとの密着を促す効果を得ようというものである。移着させる成分としては、Cu を選択した。Cu を移着させたのち、Ni めっきを被覆し、Cu を移着させない場合との比較を通して提案手法の有効性の検証を試みた。なお、従来前処理技術では亜鉛置換処理後 Cu と Ni を順次被覆して下地めっき層とする場合があり、それを模倣する意図からこれらの移着材質、めっき材質を選定した。

具体的な研究目的としては以下に列挙するとおりである。

(1) FPP によって生じる投射微粒子から基材

への移着現象についての基礎的なメカニズムを学術的に検討し、効果的に Cu を移着させることが可能な FPP 条件について指針を得る。

(2) 前処理として FPP を施した面に Ni めっきを行い、密着性を定量的に評価するとともに、Cu 移着・加工硬化・微視的凹凸形成が、Ni めっきの密着強度に及ぼすメカニズムを解明する。

(3) 従来の(亜鉛置換による)前処理を適用した場合と同レベル以上の Al 基材・めっき被膜間密着強度を、提案した前処理によって実現する。

本研究の成果は、Al 材料への硬質めっきが容易に行えるようになる。同材の摺動部材への適用拡大に貢献し、ひいては各種機械の省資源化・省エネルギー化にも資するものと期待される。

3. 研究の方法

(1) FPP 用複合粒子の試作と評価

Cu は硬さの低い金属であり、そのまま FPP の投射材に用いても移着が生じにくい。そこで、FPP により Cu を効果的に Al 基材へ移着させるための工夫として、銅/鋼複合粒子を作製した。粒度範囲が 53-105 μm である炭素鋼の粒子(HV 約 800)を置換銅めっき浴(硫酸銅・硫酸混合液)へ浸漬し、鋼粒子表面へ銅皮膜の析出を図った。作製した複合粒子を用いて A1070 アルミニウム材に対して FPP を施し、被処理材(アルミ材)の表面に対して電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いた元素分析を行うことにより、銅の移着挙動について検討した。

(2) 銅の移着現象に及ぼす FPP 条件の影響

銅の移着を促進する上では、FPP 条件が移着現象に及ぼす影響を解明することが不可欠である。そこで、粒子の硬さに着目して系統的考察を加えた。本質的には、基材に対して相対的にどれだけ粒子が高い硬さを有しているかが重要であるため、硬さの異なるアルミニウム材料、すなわち A1070(HV 約 30)、A2017(HV 約 60)、A6061(HV 約 100)、A2017(HV 約 130)を用いて実験を行った。また、鋼粒子に焼なましを施し、硬さを低下させた状態のものも用いた。これらの基材、粒子の組み合わせにおいて FPP を施し、被処理面への移着量を、EPMA により分析し比較した。

(3) FPP によるめっき前処理が Al 材料表面へのめっき密着性に及ぼす影響の検討

A1050 材、A6061 材の二種類の Al 基材に対し、銅/鋼複合粒子、複合粒子作製の原料として用いた鋼粒子、球状ガラス粒子、ホワイトアルミナ粒子の粒子を用いて FPP を施したのち、ニッケルめっきを被覆した試験片を用意した。このめっき被膜の密着性を評価することにより、実際に FPP をめっき前処理として

FPP を適用した場合の影響を検討した。ここで、FPP に複合粒子を用いた場合には銅および鉄が、鋼粒子を用いた場合には鉄がそれぞれ移着した凹凸面が形成される。一方、球状ガラス粒子、ホワイトアルミナ粒子を投射した場合には、凹凸面が形成されるのみで金属元素の移着は生じない。両者では粒子の形状が異なることから、表面性状が異なる表面が形成される。これらを比較することで、粒子成分（銅、鉄）の移着および表面の粗面化がめっきの密着性に及ぼす影響について比較することを試みた。

なお、密着性の評価は、曲げ試験により行った。この手法はめっき密着性評価法の JIS 規格にも定められており、それによればめっきを施した基材に曲げモーメントを負荷して塑性変形させ、その際のはく離の有無や被膜の様相から密着性の良否が評価される。

(4) めっき密着性の定量的評価のための簡便な評価法の開発

(3)において前述した曲げ試験では、密着不良の有無を定性的に判断することはできても、密着性を定量的に評価することはできない。そこで本研究では、簡便に密着性の定量評価を行えるように、曲げ試験に改良を加えた計装化曲げ試験装置を試作した。具体的には、曲げ試験においてめっきがはく離する際に、めっきが負担していた曲げモーメントが解放されることに着目し、その検出を試みた。

4. 研究成果

(1) Al 材料へ Cu を移着させる点に主眼を置いた FPP 用複合粒子の試作と評価

鋼粒子へ置換銅めっきを施したところ、粒子表面に銅被膜が析出した。その厚さはおおよそ $2\mu\text{m}$ であった(図 1)。すなわち、粒子へのめっきにより、鋼粒子表面に銅が被覆された構造の銅/鋼複合粒子が作製できた。

この複合粒子を用いて A1070 アルミニウム材に FPP を施した。FPP 処理面の元素分析結果が図 2 であり、Cu 元素と Fe 元素が検出されている。すなわち、銅/鋼複合粒子を用いて FPP を施すと、被処理材表面に銅と鋼の双方が移着することが明らかとなった。また、銅の移着量は、複合化していない銅(鋼粒子)を投射した場合と比べて飛躍的に多いことが明らかとなり、作製した銅/鋼複合粒子が Cu を移着させるのに有効であることが示された(図 3)。FPP を施した A1070 材の断面を元素分析した結果を図 4 に示す。表面からおおよそ $40\mu\text{m}$ の範囲では複合粒子から移着した銅と鋼が、アルミニウム母材と積層状に混在し、特異的な微視組織(移着層)が形成されている様子が認められる。

このように、作製した複合粒子を用いて FPP を施した場合には、銅を単独で投射した場合よりも Cu の移着が促進されるのみならず、材料内部にも移着物が埋入された状態になることが明らかとなった。また、実用的観

点から、粒子を繰返し利用した場合についても検討を行ったが、移着量はやや減少するものの、数回は再利用できることも確かめられた。このような粒子を FPP 用投射材として用いるという点は本研究のオリジナリティであり、軟質な Cu を FPP によって移着させるうえでの有力な方策となり得る。

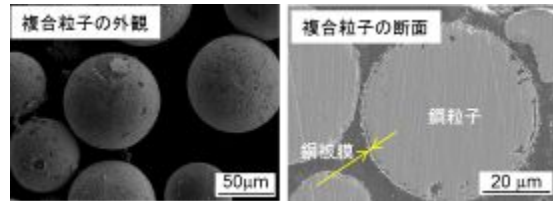


図 1 銅/鋼複合粒子の電子顕微鏡観察結果

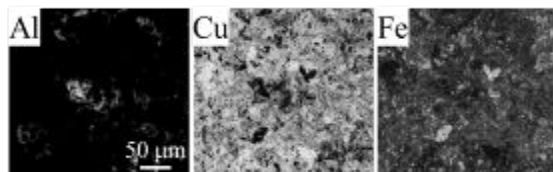


図 2 複合粒子を用いて FPP を施した Al 基材表面における Al, Cu, Fe 元素の分布

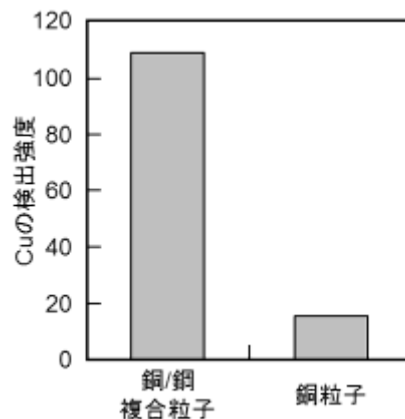


図 3 FPP により Al 基材へ移着する Cu の量

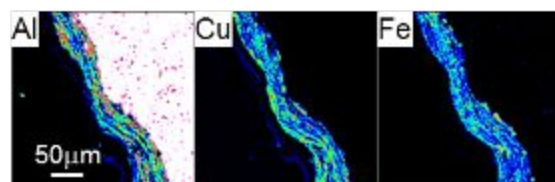


図 4 銅/鋼複合粒子による FPP を施した A1070 アルミ材の断面分析結果。Cu および Fe が粒子から移着し、基材と混合状態になった層(移着層)が形成されている。

(2) 銅の移着現象に及ぼす FPP 条件の影響

基材と粒子の硬さに着目して、移着挙動を比較した。図 5 は、銅/鋼複合粒子を用いて種々の硬さの Al 材料へ FPP を施し、その表面を元素分析した結果であり、縦軸が銅の移着量の大小を表している。同図において、比較のため鋼粒子を FPP の投射材に用いた場合の結果も示している。鋼粒子を用いた場合には、基材に対する粒子の相対的な硬さ(硬さ比)が上昇するにつれて移着量が増えている。一方、銅/鋼複合粒子を用いた場合には、硬さ

比によらず銅の移着量に顕著な差は認められなかった。また、図6はFPPにより形成された移着層の厚さを比較したものである。同図では銅/鋼複合粒子のほか、複合化していない鋼粒子および、焼きなましにより硬さを低下させた鋼粒子を投射材に用いた結果も示している。基材の種類、粒子の種類によらず、移着層厚さと硬さ比との間には明瞭な相関性が認められ、基材に対し高硬さの粒子を用いた場合に厚い移着層が形成されることが明らかとなった。

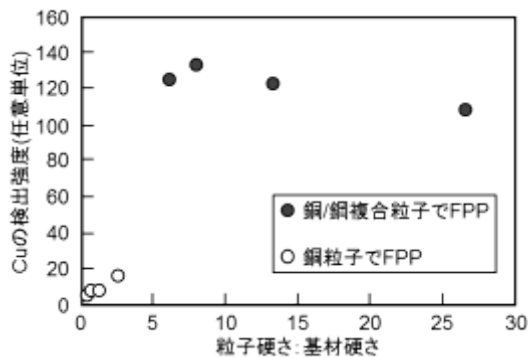


図5 FPP に供する粒子硬さ:基材硬さ(硬さ比)とFPP 処理面への銅の移着量の関係

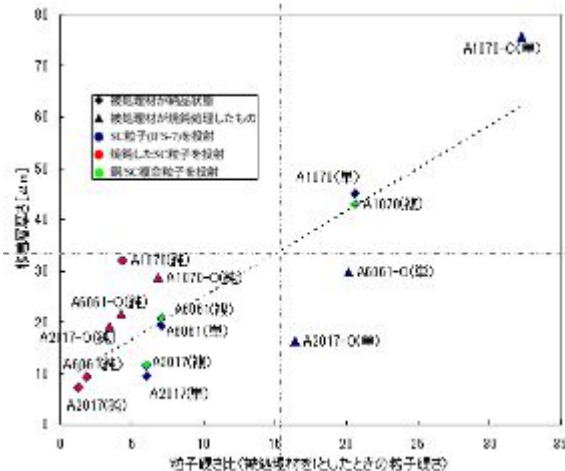


図6 FPP に供する粒子硬さ:基材硬さ(硬さ比)とFPP 処理面に形成される移着層厚さの関係

これらの結果をまとめると、粒子が基材と比べ高硬さであるほうが移着の促進および基材深さ方向への移着層の形成には有利であると判断できる。ただし、表面への移着量に関しては粒子硬さの増加に伴って単調に増加するわけではなく、ある量で頭打ちになるものと理解された。すなわち、粒子硬さは、表面への移着量もさることながら、移着層の形成深さに対してより顕著に寄与することが明らかとなった。銅の移着を図る上では、基材に対し、およそ5~10倍程度の硬さを有する粒子を用いるのが良いと考えられる。

(3) FPP によるめっき前処理がAl材料表面へのめっき密着性に及ぼす影響の検討

3.(3)節にて詳述した種々の粒子を投射材に用いてFPPを施したAl基材(A6061合金)

へニッケルめっきを施した。これらのめっき部材に対し曲げ試験を行ったところ、前処理に用いた粒子によって被膜のはく離の有無やその様相が異なることが明らかとなった。曲げ試験後の被膜の様相を図7に示す。このうち、ホワイトアルミナ粒子を用いた試験片の場合には、めっき被膜はその内部に多数のき裂が発生したものの基材からは脱落しなかった。一方、銅/鋼複合粒子を用いた試験片の場合には、被膜がほぼ完全に基材からはく離した。前者の場合にはめっき被膜の密着性が被膜そのものの強度よりも高くはく離に先立ち被膜内部にき裂が発生することによって基材の変形に追従していたことが、また後者の場合にはその反対に被膜の強度よりも密着性が劣っていたため基材の変形に追従できずに被膜のはく離が生じたことが、それぞれ示唆された。一方、本研究で比較対象とする従来技術である亜鉛置換処理を前処理に適用して被覆しためっきは、基材を曲げ変形しても顕著な損傷を生じることなく基材への密着を維持している様子が見て取れる。

この結果のみをみると、当初の仮説に反して、FPPで銅を移着させた表面へめっきを施しても、十分な密着性は得られていないと判断せざるを得ない。しかしながら、銅/鋼複合粒子FPP面からはく離しためっきの裏面(界面において、基材と接していた側)を元素分析したところ、めっきの裏面からFPPによって移着した銅や鉄が検出された。この事実は、基材へ移着していた銅や鉄が被膜の側に伴われたまま、めっきのはく離が生じていたことを意味するものであり、FPPによって移着させた銅や鉄とニッケルめっきとの化学的親和性は優れていることを示唆している。つまりこの場合、はく離は基材表面近傍の移着層の領域で生じているものと推察される。

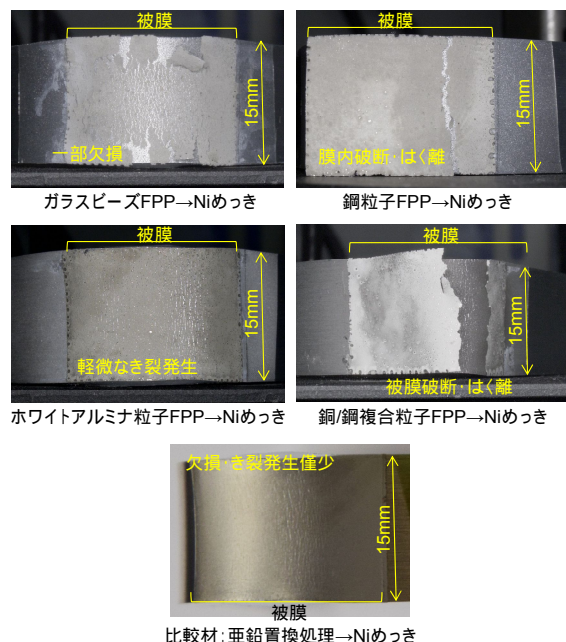


図7 曲げ試験による密着性評価を行っためっき被膜(基材: A6061 アルミ合金)の様相

この点を踏まえ、移着層の機械的強度を改善することにより密着性向上を図ることを試みた。FPPにより形成された移着層においては、処理過程での発熱などによりFeが酸化した状態で存在していることが示唆された。そこで、より耐酸化性に優れる高速度工具鋼の粒子へ銅めっきを施した複合粒子を新たに作製し、これを用いたFPPをめっき前処理としてその効果を検証した。この粒子を用いてFPPを施したアルミニウム基材に施しためっきは、容易にはく離し、その裏面には銅の付着は認められなかった。これまで用いてきた銅/炭素鋼複合粒子でFPPを施したのちにめっきを施した場合、同様に被膜はく離させるとその裏面にはFPPにより移着させた銅や鉄(炭素鋼)などが検出され、これら移着成分とめっきとの親和性が高いことが示唆されていた。一方、銅/工具鋼複合粒子を用いた場合には、銅とともに工具鋼も移着しているが、それがめっきの密着を妨げているものと推察された。この事実は複合粒子を作製する際の原料粒子の種類によっては密着性がむしろ低下することを示唆するものであり、複合粒子作製時に適切な原料粒子の選定が重要であるといえる。このように、FPP用粒子の作製条件に工夫を加えたものの、良好なめっき密着性をもたらす前処理をFPPにより実現するまでには、残念ながら至らなかった。

(4) めっき密着性の定量的評価のための簡便な評価法の開発

めっき密着性の定量化の試みとして作製した計装化曲げ試験装置を図8に示す。本装置は、曲げ試験用の治具に高感度力センサを内蔵させ、曲げ負荷に対する反力を測定できるようにになっている。めっきはく離時には、めっきが負担していた曲げモーメントが解放される結果、反力の除荷が生じるはずである。本装置はその検出を試みることを狙いとしたものである。曲げ試験による反力測定結果の代表的な例を図9に示す。同図では、曲げ試験の際にめっきに顕著なはく離が生じた場合とほとんど被膜に損傷が無かった場合とを比較しているが、両者の荷重変動には明瞭な傾向の差が認められなかった。除荷量が曲げ荷重およびその変動量に比べて微小であったことから、測定結果から検出するまでには至らなかったと判断される。本試験法については、引き続き改良の必要性があると考えている。



図8 計装化曲げ試験装置

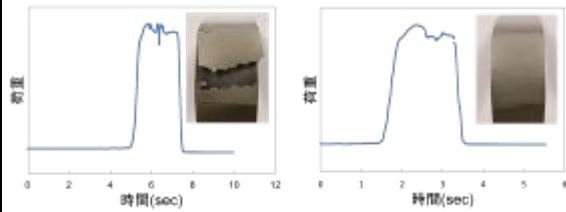


図9 計装化曲げ試験による荷重測定結果

(5) 総括

本研究の成果は、主に以下のように総括される。

銅を効果的に移着させるためのFPP用微粒子の作製：種々の複合粒子を試作し、それらを用いたFPPにより銅をアルミニウム基材へ効果的に移着させられることを明らかにした。また、移着層は銅・鉄・アルミニウム各成分が混在した特異的な性状を示すことを明らかにした。以上より、アルミニウム基材自体の化学組成を局所的に改質する表面処理技術として一定の成果が得られた。

FPPにより銅を移着させたアルミニウム基材へのめっき挙動の評価検討：当初目標とした亜鉛置換処理並みの密着性を、FPPによる前処理で実現するまでには、本研究の範囲で至ることができなかった。しかしながら、銅/炭素鋼複合粒子を用いてFPPを施したアルミニウム基材へめっきを施したのちにその被膜をはく離させると、はく離面には銅や炭素鋼の成分が残存した状態となることが明らかになるなど、めっき被膜と親和性の高い成分をFPPによって移着させることで密着性の改善を図るという発想自体の有効性は実証できたと考えている。

今後、FPPにより移着させる材質をより広い視野から選定するとともに、FPPによる粗面化作用も相乗的に取り入れることにより、アルミニウムへの効果的なめっき前処理手法を確立していくことが課題であると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

Y.Kameyama, R.Takahashi, Y.Owaku, H.Sato, R.Shimpo; Effect of shot particle conditions on the transfer of copper induced by fine particle peening、12th International Conference on Shot Peening, Proceedings of the 12th International Conference on Shot Peening, 2014年9月, p450-p455 査読あり

亀山雄高, 大和久祐樹, 和田修, 佐藤秀明, 眞保良吉; 銅/鋼複合粒子を用いた微粒子ピーニングによる純アルミニウムの

表面改質,砥粒加工学会誌,vol.57,№12,
2013年12月,p806-812 査読あり

亀山雄高;医療用金属材料の表面改質と
しての微粒子ピーニング(FPP)の可能性,
材料の科学と工学,vol.50,№6,2013年
12月,p225-p228 査読あり

〔学会発表〕(計 5 件)

亀山雄高,中川正広;微粒子ピーニング
による機能性表面創製,コラボ産学官大学
発シース説明会(招待講演),2015年1月
27日,東京((地独)東京都立産業技術研究
センター)

Y.Kameyama, R.Takahashi, Y.Owaku, H.Sato,
R.Shimpo; Effect of shot particle conditions
on the transfer of copper induced by fine
particle peening, 12th International
Conference on Shot Peening, 2014年9月
17日,ゴスラー(ドイツ)

大月洸,亀山雄高,佐藤秀明,眞保良吉;
アルミニウムへのめっきのための新規前
処理手法の研究,第21回テクニスト研究
会(招待講演),2014年5月16日,東京((独)
理化学研究所板橋分所)

亀山雄高;医療用金属材料の表面改質と
しての微粒子ピーニング(FPP)の可能性,
第5回日本材料科学会医用・生体材料分科
会講演会(招待講演),2014年3月8日,東
京(工学院大学新宿キャンパス)

亀山雄高;微粒子ピーニングを用いた付
加加工的表面改質とその応用,JZK 中小規
模材料加工実践技術経営研究会
Colloquium2014(招待講演),2014年2月3
日,東京(NASIC ホール)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況(計 0 件)
- 取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀山 雄高 (KAMEYAMA, Yutaka)
東京都大学・工学部機械工学科・准教授
研究者番号:20398639

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: