

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420020

研究課題名(和文)電子ビーム照射処理を応用した粉体付着抑制及び耐摩耗表面改質処理技術の開発

研究課題名(英文)Development of surface modification technique for anti-wear and anti-powder adhesion using electron beam

研究代表者

米倉 大介 (Yonekura, Daisuke)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：70314846

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は電子ビーム照射技術を用い、金属材料表面に塗布した粉末材料を母材金属中に分散・反応させた表面層を形成し、耐摩耗性を改善する新しい表面改質法を検討したものである。検討の結果、固定した粉体層上に粉末飛散抑制膜としてAg薄膜を被覆することで粉体の溶込み量が増大増加すること、Ag薄膜の膜厚の増加に従って溶込み量が増加すること、比重の大きな粉末は母材表面に溶け込みやすいことなどを明らかにした。また、粉末を溶け込ませた表面層の硬度は大幅に増加し、耐摩耗性も向上することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop a new surface treatment method using an electron beam technique with various powders. As a result, it is found that the mixed quantity of powder materials in surface modified layer increased by deposition of thick Ag top layer and the amount also increased with increasing Ag thickness. In addition, the surface hardness and wear resistance were clearly increased by the electron beam technique with powder.

研究分野：工学

キーワード：機械材料 機械材料・処理 表面処理 電子ビーム 摩擦摩耗

1. 研究開始当初の背景

粉末を扱いやすい形状に成型する粉末成型法は、医療用錠剤や粉末冶金などの様々な分野で利用されている。打錠機を用いた成型法も粉末成型法の一つであり、錠剤製造に広く利用されている。しかし、これまでの打錠機では、成型時に工具に粉体が付着し、製品形状不良や潤滑障害などの打錠障害が問題となっている。さらに製造中に工具に摩耗が生じることで形状不良が生じる点も課題である。このような打錠障害の抑制には、工具の表面物性を変えて粉体との付着力を低減すると同時に耐摩耗性を維持・向上させることが重要となる。

表面物性を変える手法、すなわち表面改質を行う方法は多種多様である。例えばメッキや PVD 処理など異物を被覆するものなどがある。本研究では、電子ビーム照射により粉末材料と母材金属表面を反応・分散させて任意の特性を持つ表面層の形成を試みたものである。この技術は、金属材料表面に硫化物や窒化物、フッ化物などの粉末を塗布し、そこへ電子ビームを照射することで粉末材料と母材表面を同時に加熱し、合金表面層や粉末粒子が母材中に分散した表面層を形成できると考えられる技術である(以後、“粉末を用いた電子ビーム処理”と呼ぶ)。本手法はレーザー照射処理と異なり、電子ビームを用いることで熱量の集中が可能となり、熱影響による材料の脆化や変形を抑えることができる。また、レーザー照射では困難であった平滑な表面を得られることに加え、レーザー照射では溶融・分解が不可能であった物質も用いることができるため、これまで得られなかった新しい物質層を母材表面に形成できることが期待できる。

このような金属材料表面の合金化に関する研究では熱源としてレーザー光を用いた研究は比較的多く行われているものの、電子ビーム照射を用いた手法は一般的ではなく、現時点でも報告例は少なく、その特性には不明な点が数多く残されている。

2. 研究の目的

本研究は電子ビーム照射技術を用い、金属材料表面に塗布した粉末材料を母材金属中に分散・反応させた表面層を形成し、耐摩耗性を改善する新しい表面改質法を開発することを目的とした。検討に際しては、摩擦摩耗特性に優れた表面層の形成に適した粉末材料の検討、表面層の形成に適した照射条件の検討、及び電子ビーム照射処理時の粉末の固定方法の検討を行った。

3. 研究の方法

母材には φ20mm × 10mm の冷間金型用合金工具鋼 SKD11 及び 810 で 1 時間加熱し炉冷した S45C 鋼を用いた。また、一部の検討には工業用純鉄を用いた。同材の片面を研磨し、鏡面状に仕上げた。電子ビーム照射前に

#100~#1500 の耐水研磨紙および粒径 0.02μm のコロイダルシリカを用いた研磨を行い、片側端面を鏡面状に仕上げた。

使用粉末は、タングステン、六方晶窒化ホウ素(h-BN)、クロム及びニッケルを用いた。これらの粉末をバインダーであるポリビニルアルコール及びエタノールと重量比 1 : 1 : 1 で混ぜ合わせ厚み 20μm 程度となるように均一に塗布し、乾燥させた。その後、傾斜対向型 DC マグネトロンスパッタリング装置を用いて、試験片表面に金属膜である Ag を成膜した。電子ビーム処理には電子ビーム加工機を用いた。加速電圧 40kV、焦点距離 1mm、周波数 3kHz、溶融段階のビーム電流は 2mA とし、15mm×15mm の範囲に照射した。処理後、表面に残留した粉末等を除去するため、ショットブラスト処理を施した。

表面層の構造分析及び残留応力の測定には X 線回折装置(XRD)を用いて行い、元素分析はエネルギー分散型蛍光 X 線装置(XRF)を用いて行った。硬度はピッカース硬さ試験機で測定した。摩擦係数および耐摩耗性はボールオンディスク試験機を用い、垂直荷重 10N、すべり速度 100mm/s、すべり距離 1000m、相手材 SUJ2 の条件で評価を行った。

4. 研究成果

(1) 使用粉末及び照射条件の検討

まず、電子ビーム照射処理層の硬度及び残留応力に及ぼす粉末材料の影響を検討するため、母材として S45C 及び工業用純鉄を用い、粉末材料としてタングステン粉末および六方晶窒化ホウ素粉末を用いた。なお、比較材として未処理材および粉末を用いずに電子ビーム照射処理のみを行った試験片も用意した。

表 1 にピッカース硬さ試験結果を示す。同表より、母材が純鉄の場合は電子ビーム照射のみでは硬度は低下し、粉末を塗布することによってわずかに硬度は増加することがわかった。母材が S45C の場合は電子ビーム照射のみでも大幅に硬度が増加し、粉末を塗布することによってさらに硬度が増加することがわかった。また、いずれの母材に対しても高硬度なタングステン粉末を用いると、h-BN 粉末使用時に比べて処理層の硬度がわずかに高くなることがわかった。

表 1 ピッカース硬さ試験結果

Sample		Vickers Hardness
Pure iron	(a)No treatment	199
	(b)Without powder	161
	(c)h-BN powder	240
	(d)W powder	276
S45C	(e)No treatment	251
	(f)Without powder	567
	(g)h-BN powder	706
	(h)W powder	749

表2に電子ビーム照射のみを行った試験片の残留応力測定結果を示す。同表より純鉄では引張残留応力、S45Cでは圧縮残留応力が発生したことがわかった。粉末を塗布した試験片においても同様の傾向がみられた。このような相違を生じた原因を明らかにするため、断面上での組織観察、XRDによる結晶構造分析及び電子線後方散乱回折（EBSD）法を用いた結晶粒径の評価を行った。

表2 電子ビーム照射処理のみを行った試料表面の残留応力

Sample	Residual stress(MPa)
(a)Pure iron	308±35
(b)S45C	-371±65

図1にSEMによるナイトールエッチング後の代表的な断面観察結果を示す。同図から両基板とも厚さ40μm程度の改質層が形成されていることがわかる。特に表面近傍のごく浅い層では組織の微細化がみられ、この部分が粉末の溶融層であると考えられる。また、S45Cにのみ、マルテンサイトと考えられる針状の組織が観察された。以上の結果から、純鉄では引張残留応力の影響で未処理材よりも硬度が低下するのに対し、S45Cは圧縮残留応力が発生したことから、電子ビーム照射によって表面が焼入れされたことがわかった。そのため、純鉄の改質表面の硬度はわずかにしか増加せず、S45Cの改質表面は硬度及び耐摩耗性が向上したと考えられる。

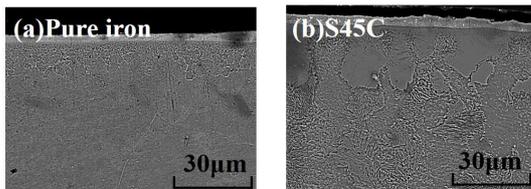


図1 SEMによるエッチング後の断面観察結果（W粉末使用）

図2にX線回折パターンを示す。すべての試験片からα-Feの回折線がみられた。Crを多く含むSKD11に電子ビーム照射処理を施した場合、γ-Feへの結晶構造の変化がみられたが、工業用純鉄及びS45CはCrが少量であるためα-Feから変化しなかったと考えられる。また、両基板ともh-BN粉末を塗布した試験片から2θ=26.2°においてFe₃Bもしくはh-BNと考えられる回折線がみられたことから、h-BN粉末の表面への溶け込みが確認できた。また、W粉末を塗布した試験片からWの回折線がみられた。このことよりWが粒子として表面内に溶け込んだことがわかった。また、S45Cにおいては2θ=31.2°、35.2°においてWCと考えられる回折線がみられ、溶け込んだWが母材内のCと結合した可能性が高いことがわかった。以上の結果より、h-BN粉末、W粉末ともに表面内に粒子として分散

し、改質表面の特性に影響を与えている可能性が高いことがわかった。

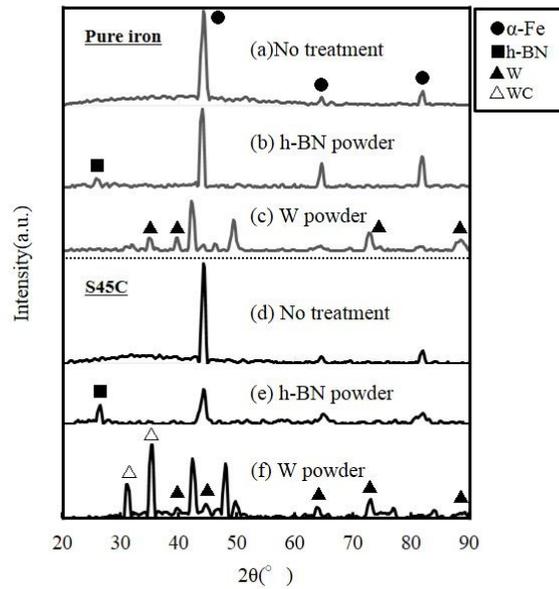


図2 X線回折結果

図3に硬度が上昇したS45Cを用い、未処理及び粉末を用いずに電子ビーム照射処理を行った試料表面のEBSD逆極点図を示す。同図(a)は未処理の逆極点図であり、(b)から(e)は電子ビームの電流値をそれぞれ(b)0.5mA、(c)1.0mA、(d)2.0mA、(e)3.0mAとして電子ビーム照射した試料の逆極点図である。同図より、電子ビームの照射により隣接結晶粒とは明らかに方位の異なる微細結晶が生じていることがわかる。このように表面に電子ビームを照射することにより結晶粒が微細化し、その効果によっても硬度が上昇すると考えられる。

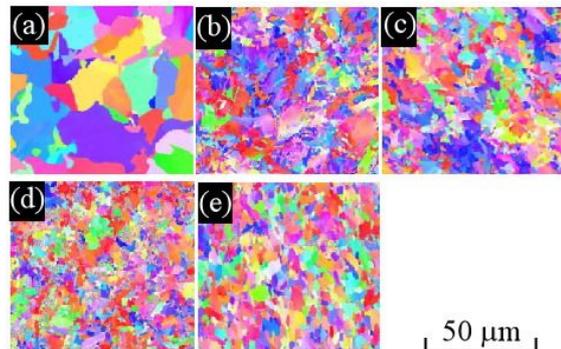


図3 試料表面の逆極点図 (a) 未処理材, (b) 0.5mA, (c) 1.0mA, (d) 2.0 and (e) 3.0mA

図4及び5にボールオンディスク試験後の摩耗痕断面形状を示す。図中にそれぞれの改質表面の断面形状を実線とし、未処理材の形状を破線で示し、比較した。同図より両母材とも電子ビーム照射のみを行った場合、摩耗が抑制されていることがわかる。母材が純鉄の場合、粉末を塗布した試験片は未処理材以上に摩耗しているか、ほぼ同等であった。W粉末を塗布した試験片については、溶け込んだW

粒子が切削剤として機能したと考えられる。母材がS45Cの場合、粉末を塗布した試験片の摩耗範囲は比較的広いが、摩耗は抑制されている。これは電子ビーム照射処理によって得られた高い硬度が起因していると考えられる。

また、電子ビーム電流を 1 及び 3mA に変えて処理を行い、同様の検討を行ったところ標準値として使用していた 2mA で処理を行った方が耐摩耗性が高くなる傾向にあることがわかった。

以上の結果をまとめると、母材内の炭素量が改質表面の特性に大きく影響を与えているということがわかった。炭素量を十分に含む母材を用いた場合、電子ビーム照射処理によって表面が焼入れされ、優れた硬度及び耐摩耗性を得ることができるとわかった。また、粉末を塗布し、電子ビーム照射を行うことによってさらに硬度及び耐摩耗性が向上することがわかった。これは粉末成分が処理層内に粒子として分散し、改質表面の特性に影響を与えていると考えられる。また、処理時の電子ビーム電流は 2mA が最適であることがわかった。

(2) 電子ビーム照射処理時の粉末の固定方法の検討

前節の結果より、粉末を用いた電子ビーム照射処理は表面の高硬度化及び耐摩耗性の向上に有効であることが明らかとなった。しかし、接着剤のみによる粉末の固定では電子ビーム照射処理中に多くの粉末が飛散し、母材表面へ溶込む量は少ないことが課題である。粉末の溶込みによる特性の向上をさらに有効利用するには、粉末粒子の溶込み量の増加が必須となる。

そこで粉末を効率的に基材に溶込ませることを目的とし、粉体層の上に金属膜 (Ag)

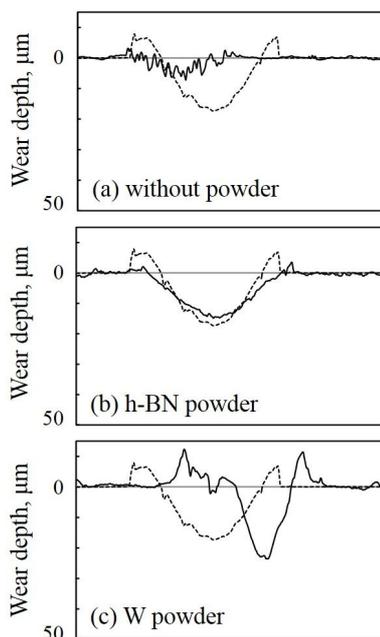


図 4 摩耗痕形状 (工業用純鉄)

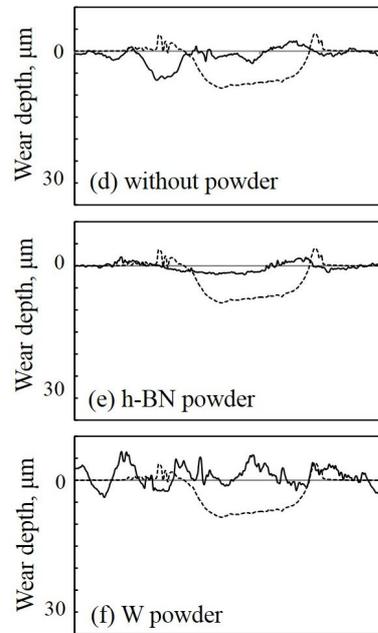


図 5 摩耗痕形状 (S45C)

を成膜して電子ビーム照射中の粉体の飛散を抑制し、粉末溶込量の増加を試みた。また、二種類の粉末を混ぜ合わせることにによる組織への影響も検討した。

検討に際しては、母材として高炭素量の SKD11 及び前節で硬度及び耐摩耗性が向上した S45C 鋼を用いた。粉末材料には、成分分析を行いやすいタングステン粉末及び表面の合金化を想定した Cr 及び Ni 粉末を用いた。飛散抑制膜である Ag 膜は傾斜対向型 DC マグネトロンスパッタリング装置により、0.05 ~ 5 μ m となるように成膜した。

まず、SKD11 母材上に W 粉末を塗布し処理を行った試料の XRF による元素分析結果を表 3 に示す。同表から W 粉末を用いた全ての試料で W の溶込みが確認できた。Ag 膜厚を 2 μ m とした場合ではわずかに低い値となったが Ag 膜厚を厚くするにつれて溶込量が増加する傾向が確認でき、Ag 膜厚 5 μ m で最大 6.8at.%溶込むことがわかった。

表 3 試料表面の元素分析結果 (at%)

SKD11 +W powder	Fe	Cr	W	Mo	V	Ag
Powder only	85.2	12.1	0.5	1.1	0.2	-
Ag 0.05 μ m	84.5	12.1	1.6	1.1	0.2	-
Ag 0.5 μ m	82.6	12.7	2.5	1.1	0.2	-
Ag 1 μ m	78.8	12.2	4.8	1.0	0.2	-
Ag 2 μ m	83.9	12.0	1.6	1.1	0.2	-
Ag 5 μ m	79.7	11.8	6.8	1.0	0.2	-

図 6 に SKD11 を母材とした場合の X 線回折結果を示す。未処理材(a)の場合 $2\theta = 44.6^\circ$ 付近にみられる回折線は母材である α -Fe の回折線である。また、粉末を用いずに電子ビーム照射処理を行った試料では $2\theta = 43.1^\circ$,

50.4°に γ -Fe の回折線がみられた。さらに、W 粉末を塗布した試験片では $2\theta = 40.3^\circ, 58.6^\circ$ 、付近で W 結晶を示すピークがみられた。さらに Ag 膜厚を被覆し、溶込量が増加した試料ほど W 粉末に関する回折線がより強くなっていることがわかる。この結果から Ag 膜の被覆により粉末粒子の飛散が抑制され、多くの W 粒子が母材表面に溶込んだものと考えられる。

表 4 に SKD11 を母材とし処理を行った場合のビッカース硬さ試験結果を示す。未処理材に比べ電子ビーム照射処理、ショットブラスト処理を行った試料では硬度の増加が確認できた。これは表面層で急速急冷が起こったことによる結晶粒の微細化、ショットブラストによる加工硬化が原因であると考えられる。W 粉末を塗布した全ての試験片では粉末を用いていない試験片に比べて大幅な硬度増加が確認できた。これは W による粒子分散強化が生じたためであると考えられる。しかし今回の結果から溶込量と硬度増加の明確な関係性は確認できなかった。

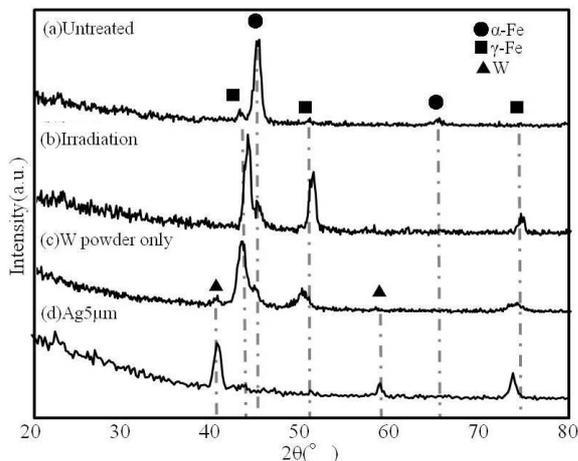


図6 X線回折結果：(a) SKD11未処理材, (b) EB照射のみ, (c) W粉末使用EB照射試料 (d) W塗布層 + Ag 5 μ m被覆EB照射試料

表 4 ビッカース硬さ試験結果

Sample(SKD11)	Vickers Hardness(HV)
Untreated	262
Irradiation	472
Irradiation blast	746
W Powder only	824
Ag1 μ m	863
Ag 5 μ m	798

なお、Ag はいずれの試料からも検出されなかった。高感度な測定方法である X 線光電子分光分析 (XPS) も行ったが、やはり Ag は検出されなかった。以上の結果から、1~5 μ m 程度の Ag 膜を飛散抑制膜として蒸着することで、大幅な溶込み量の増大が可能となり、かつ、Ag は母材に溶け込まない有効な手法であることがわかった。これらの結果及

び Ag 膜の成膜時間を踏まえて、以後の検討は 1 μ m の Ag 膜を飛散抑制膜として用いることにした。

次に処理層表面に粉体付着抑制効果を付与する前段階として、任意の組成を持つ表面層の作製について検討した。検討に際しては S45C 母材及び鉄との合金を形成する Cr, Ni 粉末を用い、溶込量及び微視組織への影響に関する検討を行った。表 5 に S45C 母材上に Cr, Ni 粉末を混ぜ合せて塗布し処理を行った試料の XRF による元素分析結果を示す。同表から、S45C 母材上に Cr, Ni 粉末を塗付した場合、それぞれの成分の溶込み量は、使用した粉末の混合比と比例せず、Ni が多めに溶込むことがわかる。これは粉末の固定時に液体状のポリビニルアルコールを用いるため、Cr と比べて比重の大きな Ni が塗布層の下部に移動しやすく、電子ビーム照射処理による Ni 粉末の飛散が抑えられたためと考えられる。この結果から粉末を混ぜ合せて処理を行った場合、粉末比重が重たい方が多く溶込むものと考えられる。

表 5 試料表面の元素分析結果

(at%)

S45C+Cr+Ni +Ag1 μ m	Fe	Cr	Ni	Ag
Cr:Ni=18:8	63.6	14.8	19.6	-
Cr:Ni=25:10	70.6	8.3	18.9	-
Cr:Ni=50:10	68.8	16.2	13.2	-
Cr:Ni=75:10	78.5	12.6	6.8	-
Cr:Ni=0:100	78.5	-	19.4	-

図 7 に S45C を母材とした場合の X 線回折結果を示す。Cr 粉末を用いて処理を行った試料では未処理材同様に α -Fe の回折線のみが

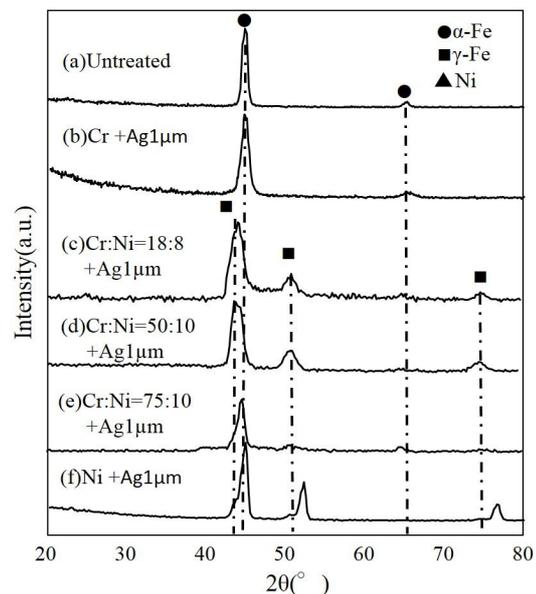


図7 X線回折結果：(a)S45C未処理材, (b) Cr粉末使用 + Ag 1 μ m被覆EB照射試料, (c)~(f) Cr, Ni粉末使用 + Ag 1 μ m被覆EB照射試料

現れ、 γ -Fe に関する回折線は確認できなかった。しかし、Cr, Ni 粉末を混ぜ合せ処理を行った試料では SKD11 同様に γ -Fe に関する回折線が確認できた。この結果から Cr に加え Ni の溶込量もオーステナイト化に影響を及ぼすことがわかり、使用する粉末の混合比を調整することで任意の構造を持つ表面層を得られることが明らかとなった。

図 8 に Cr, Ni を用いて電子ビーム照射処理を行った試料の断面硬度分布を示す。Cr を塗布材として用いて処理を行った試料では改質領域全体で硬度が増加していることがわかる。この結果から改質層領全体において Cr が固溶し、硬度が増加したと考えられる。また塗布材として Cr, Ni を用いた試料を比較すると表面では 600HV 以上の硬度を示していたにもかかわらず改質層内部では 400HV 程度に低下している。また Ni 粉末のみを用いた試料では表面直下で 300HV 程度まで急激に硬度が低下している。純 Ni の硬度は 200HV であることに加え、改質領域の硬度がわずかに高い試料は最も Ni の溶込量が低いことから、改質層で硬度が低下している原因として Ni の溶込量が影響していると考えられる。

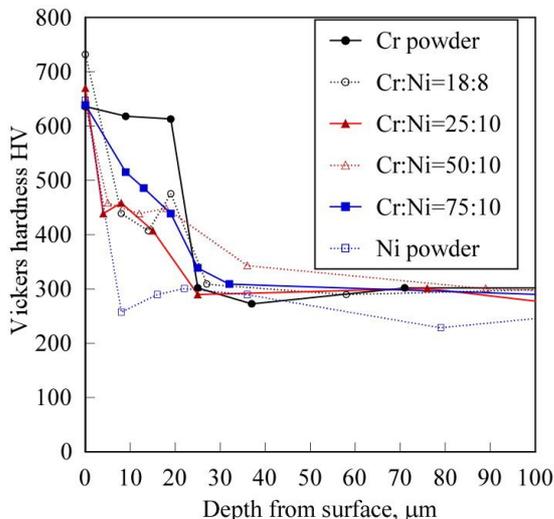


図8 深さ方向のピッカース硬さ分布
(Cr, Ni粉末使用, Ag 1 μ m被覆)

このように表面層の組成及び硬度分布が異なる試料を用いて耐摩耗性の評価を行った。その結果、粉末を用いた試料全てで大幅な耐摩耗性の向上が認められた。特に Ni 粉末を用いない場合で耐摩耗性の向上効果が高いことがわかった。

以上の結果から、硬度及び耐摩耗性の改善に適した母材、粉末材料及び照射処理条件について、選定の方向性を明らかにできた。また、粉末飛散抑制用金属膜として Ag を用いることで粉末材料の溶込み量が増加すること、Ag 膜は厚いほど溶込み量が増加することを明らかにした。また、混合粉末を用いることで表面層の組成及び特性を変えられること、比重の高い粉末は溶け込みやすいこと

及び溶込み状態で摩耗特性が変わることを明らかにした。

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 1件)

D. Yonekura and K. Iida, Surface modification of medium carbon steel by electron beam alloying, Modern Physics Letters. B, 査読有り, Vol.29, 2015, pp.1540041-1--1540041-5. DOI: 10.1142/S0217984915400412

[学会発表](計 3件)

梶 明宏, 米倉 大介, 結晶粒径に及ぼす電子ビーム照射処理の影響, 日本材料学会四国支部第 14 回学術講演会, 2016 年 4 月 23 日, 愛媛大学 (愛媛県松山市)。

楠本 尚哉, 長谷川 翼, 米倉 大介, 電子ビーム照射処理鋼の粉末溶込量に及ぼす金属膜被覆の効果, 日本材料学会四国支部第 13 回学術講演会, 2015 年 4 月 11 日, 香川大学 (香川県高松市)。

D. Yonekura, K. Iida and R. Murakami, Surface Modification of Medium Carbon Steel by Electron Beam Alloying, International Conference on Advanced Materials Development & Performance 2014.7.19, Korea Maritime University (Busan, Korea).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米倉 大介 (YONEKURA DAISUKE)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：70314846

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

加藤 雅裕 (KATO MASAHIRO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号：80274257