銅めっきした鋼粒子を用いた微粒子ピーニングで創製された Cu-Fe-Al 移着組織の微視的接合強度

市川 裕士¹ 所 竜太郎¹ 亀山 雄高²

¹東北大学大学院工学研究科附属先端材料強度科学研究センター

²東京都市大学工学部機械工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 84, No. 1 (2020), pp. 28-35

© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

Microscale Bonding Strength of Cu-Fe-Al Transferred Lamellar Microstructure Formed by Copper-Coated Steel Fine Particle Peening

Yuji Ichikawa¹, Ryotaro Tokoro¹ and Yutaka Kameyama²

¹Fracture and Reliability Research Institute, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

²Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo City University, Tokyo 158-8557

Fine particle peening (FPP) is a surface modification process in which fine hard metallic particles project onto the substrate. During this process, shot particles that remain transfer to the substrate and form a complex and multi-layered lamellar structure in which transferred fragments are distributed in the depth direction and several tens of micrometers from the surface. Because the bond strength at each interface of this structure and its generation mechanism are unclear, the local bond strength of the laminated interface was evaluated in this study by a microscale tensile test conducted by focus ion beam facilities. In the transferred lamellar modified region, the hardness was considerably higher than that of as-received materials, and the microscopic bonding strength between the transferred copper or iron and the aluminum matrix was 300 MPa or greater. When steel particles were used with FPP, iron oxide was mainly transferred to the aluminum matrix. However, copper plating on the particles suppressed the oxidation of the steel composing the particles and, as a result, the metallic steel was transferred. The bonding strength was improved by oxidation-controlled steel particles. [doi:10.2320/jinstmet.J2019033]

(Received July 11, 2019; Accepted October 3, 2019; Published November 15, 2019)

Keywords: fine particle peening, particle fragments transfer, adhesion strength, microstructure, hybridized particle

1. 緒 言

微粒子ピーニング (Fine particle peening; 以下 FPP と略記) は、機械部品の疲労強度向上のための表面改質手法として広く用いられている。その改質メカニズムとしては、FPP 処理面において圧縮残留応力の生起や加工硬化、強ひずみの導入に伴う微視組織のナノ結晶化⁽¹⁻⁵⁾が生じることが主に指摘されている。FPP と同様に硬球など比較的大きな処理材を用いて被処理材に衝撃を与える他のプロセスでも圧縮残留応力の生起や加工硬化、強ひずみの導入に伴う微視組織のナノ結晶化の効果が得られることは広く知られている⁽⁶⁻⁸⁾が、微粒子を用いる FPP 特有の効果として、投射した微粒子の成分が被処理面に残存する現象 (移着)⁽⁹⁾も挙げられる。例えば、ある優れた性質を示す物質を含有する粒子を用いて FPP を施せば、その物質が被処理材表面へと移着して表面改質効果を発揮する場合がある^(10,11)。

この移着現象について興味深い点は、被処理材と比べて高硬さの金属製粒子を FPP に用いた場合には、移着成分は単に母材表面上に堆積するわけではなく、FPP 処理の過程で母材内部へと混合され、深さ方向へ分布するようになることである。例えば、著者の亀山がこれまでにに行った研究^(12,13)によ

れば、アルミ被処理材に対し、表面に銅めっきを施した鋼粒子 (以下では、これを銅/鋼複合粒子と称する) を投射材に用いて FPP を施した場合に形成される改質層は、粒子由来の鉄成分および銅成分と、母材由来のアルミニウム成分とが、表面から数十 μm の深さにわたって複雑かつ多重に積層されたラメラ状構造を呈していた。

このような構造の改質層は、移着物と母材との間に無数の積層界面を有しているが、それら個々の界面における接合強度は未知である。そもそも、粒子成分が母材へ移着する現象が起きているという事実から、移着成分と母材成分の間で何らかのメカニズムで固相接合が生じていることが推察されるが、その接合強度の定量的評価自体が、これまでに試みられていない。FPP によって形成されるラメラ状改質層の厚さは、FPP や被処理材の条件にもよるが厚くても数十 μm 程度であり、その内部における微視的強度特性を評価するのは極めて困難であることが、その一因と推察できる。一方、著者の市川は、2 μm 程度の寸法を有する試験片を集束イオンビーム加工で作製して行う超微小強度試験法を提案し、この手法を種々の皮膜部材の微視的界面接合強度の評価に応用してきた⁽¹⁴⁾。そこで本研究では、FPP によって形成されたラメラ状改質層内における積層界面の接合強度を超微小強度試験によって評価し、その接合強度について考察することを通し

て、FPP によって発生する粒子成分の移着現象やそれによってラメラ状構造の改質層が形成されるメカニズムの一端について検討を試みた。

2. 実験方法

2.1 微粒子ピーニング

本研究では、超微小強度試験に供するために、工業用純アルミニウム (A1070) 被処理材に対し、Fig. 1 に示す鋼粒子または銅/鋼複合粒子を用いて FPP を施した 2 種類の試験片を作製した。これらをそれぞれ、S 材、Cu/S 材と称し、その作製条件の詳細は以下の通りである。

まず、A1070 材の丸棒を機械加工し、 $\phi 15$ mm, $t 4$ mm の円盤を得た。初期粗さによる FPP への影響を排除するために、その片側端面を耐水研磨紙 #1000 まで研磨した後に、FPP に供した。表面は $Ra 0.1 \mu\text{m}$ 以下に仕上げてあり、その表面粗さは後述する FPP 粒子と比べて十分に小さい。FPP に用いた炭素鋼粒子は、前述の市販炭素鋼粒子 (材質: S60C 相当、粒径およそ $70 \mu\text{m}$) をそのまま使用したものであり、粒子表面には部分的に酸化スケールが付着している。一方の銅/鋼複合粒子は前報¹²⁾に倣って作製したもので、その具体的手順は、前述の炭素鋼粒子に酸洗いを施して表面の酸化物を除去した後、置換めっき浴 (組成: 硫酸銅, 硫酸, 純水) へ浸漬させて鋼粒子表面に銅皮膜を析出させ、ろ過・乾燥させるというものである。一連の処理により粒子表面には、概ね $3 \mu\text{m}$ の厚さの銅皮膜が析出している。FPP は自作の吸引投射式ピーニング装置 (ノズル径: $\phi 6$ mm) を用いて行い、その詳細な条件は投射圧力: 0.5 MPa , 投射時間: 30 s , ノズル・被処理材間距離: 50 mm , ノズル・被処理面間角度: 90° である。なお、この条件下で投射を行った場合、粒子群のおおよその飛翔速度は、高速度カメラで実測したところ $50\text{--}80 \text{ m/s}$ の範囲に分布を有していた。

2.2 ナノインデンテーション試験

今回作製したラメラ状改質層では、アルミニウム母材層、移着物 (鉄, 銅) が多重に積層されている。さらに、詳しくは後述するが、移着した鉄は金属状態のものと酸化状態のものとが混在していた。そこで、それぞれの層における硬さを測定するため、FPP を施した円盤を切断・研磨して得た縦断面試料上でナノインデンテーション試験を行った。用いた圧子はベルコピッチ型であり、押込み速度は $100 \mu\text{m/min}$, 押込み荷重は 5 mN または 10 mN である。ラメラ状改質層を構成

するそれぞれの層における局所的な硬さを測定するには低い試験荷重が望ましいが、一方で試験荷重が過小である場合には試料表面の硬化の影響を強く受けることが想定される。この点を考慮し、2 種類の荷重での試験を並行して行ことにした。本試験で直接測定される硬さはナノインデンテーション硬さ (V_{IT}) であるが、本研究では一般的なビッカース硬さ (HV) と比較する目的で換算ビッカース硬さ (HV_C) を算出した。事前に、試料の被験部を走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) で観察・分析し、アルミニウム, 鉄, 酸化鉄, 銅がどのように分布しているかを把握した状態で、ナノインデンテーション試験へ供した。また、ナノインデンテーション試験後には、電子顕微鏡 (SEM) によって圧痕の位置を確認し、事前に取得した EDS 面分析結果と照合することで、圧子押下部位がいずれの層にあたるか判断した。

2.3 超微小強度試験

ラメラ状改質層内における積層界面の接合強度を調べるために超微小強度試験を行った。試験には超微小引張試験に FIB 装置 ((株) 日立ハイテクノロジーズ, FB2200) および本装置に取り付けられたマイクロサンプリングシステムを用いた。微小試験片の切り出しおよび搬送、負荷には駆動可能なマイクロサンプリングプローブを用いる。超微小強度試験の模式図を Fig. 2 に示す。本装置構成では荷重を直接計測する機構がないために負荷計測用の単結晶シリコン両持ち梁を用いた。任意位置から切り出した微小試験片、負荷計測用梁、マイクロサンプリングプローブを Fig. 2(a) に示すようにタングステンデポジションにより固定する。固定後に駆動可能なマイクロサンプリングプローブを微小引張試験片の軸方向に操作することにより微小引張試験片に荷重を負荷する。この際の負荷荷重に応じて負荷計測用梁が変形する。この時負荷計測用梁のヤング率は既知であるため、梁の変形変位を読み取ることで微小引張試験片に負荷されている荷重を測定できる。試験片の形状は Fig. 2(b) に示した形状となり、FIB の加工範囲の制限から試験部断面形状は Fig. 2(c) に示す台形である。Fig. 3 には実際の試験の様子を示す。FIB で得られるイオン像を連続撮影し破断した際の負荷計測用梁のたわみを測定することで微小引張試験片の破断荷重を取得し、これを断面積で除することにより破断応力を算出する。

任意の界面を含む微小試験片の標点部長さが $2\text{--}4 \mu\text{m}$ の範囲に収まるように FIB 内で採取加工を行った。採取にあたっては SEM 断面観察用資料を作製し、あらかじめ断面観察および EDX 分析を行うことで、任意の界面の位置を確認した。

3. 結果および考察

3.1 SEM 断面観察および EDX 分析結果

S 材, Cu/S 材の縦断面上において FE-SEM 観察および元素分析を行った結果を Fig. 4 に示す。試験片表面近傍において、FPP を施した際に移着したと考えられる粒子に由来する成分 (S 材 (Fig. 4(b)) においては Fe 元素, Cu/S 材 (Fig. 4(d))

Fig. 1 Typical scanning electron microscopic images of FPP media, (a) raw steel particle, and (b) copper-steel hybridized particle.

Fig. 2 Schematic illustration of FIB micro tensile test, (a) load measurement beam and specimen, (b) micro-specimen, and (c) cross-sectional shape of specimen.

Fig. 3 Snap shots of FIB micro tensile test. In this beam displacement is corresponding to applied load that is calculated with the load measurement beam deformation.

においては Cu, Fe の各元素) が, アルミニウム母材中に分散した状態で存在している様子が観察された. その範囲は, 観察箇所にもよるが S 材, Cu/S 材とも深さ 60 μm 程度であった. 前報¹²⁾と同様に, FPP によって移着物がアルミニウム母材組織中に練りこまれて, ラメラ状改質層をなしていることが確認された.

つぎに, Fig. 4(b), (d) に示す元素分析結果を詳しく見て

みると, S 材, Cu/S 材ともに面分析領域から O 元素も検出されており, その分布は Fe 元素のそれをおおむね一致していることがわかる. この結果から, 移着した Fe 成分の多くは酸化物の状態を取っているものと推察される. 実験方法において述べたように, 今回 FPP に用いた銅粒子は, その表面に酸化スケールを伴っているものも含まれていた. 銅/銅複合粒子に関しては, 銅皮膜を析出させる前に酸洗いによ

Fig. 4 Cross-sectional SEM images and EDX mapping results of peening specimens, (a, b) raw steel peening specimen (S-series), (c, d) copper steel hybridized peening specimen (Cu/S-series), and (e, f) higher-magnified evaluation results of Cu/S-series.

て鋼表面の酸化スケールを除去しているが、一部には銅皮膜の析出が不十分な粒子も混ざっており、そのような粒子の表面には再び酸化物が生成していることを示す結果が得られている⁹⁾。被処理材へ粒子が衝突した際に、粒子表面に存在していた酸化物が、被処理材の側へ移着したものと考えられる。Fig. 4(c)中央の囲み部を詳細に分析した結果をFig. 4(e)およびFig. 4(f)に示す。この結果にあるようにCu/S材についてはO元素を伴わずにFe元素のみが存在していると考えられる部位も認められた。そのような部位では粒子を構成する銅が酸化せずに移着しているものと理解される。本研究で観察を行った範囲では、酸化していない銅移着片と隣接する

領域には銅が分布している場合も認められた。銅/銅複合粒子の表面から、銅皮膜を伴ったまま銅粒子の一部が分離し、移着したものと考えられる。ただし、その一部においてはAlとCuとが共存し、合金化している可能性も否定できない。ラメラ状改質層では結晶粒が微細化していると考ええると、結晶粒界の増加に伴ってCu、Alの相互拡散が生じやすくなっていた可能性も考えられる。しかし、一般に拡散の駆動力となるのは熱の作用であり、FPPによって局所的・瞬間的な温度上昇が生じることを指摘している研究¹⁵⁾もあるが、このような短時間によって、マイクロメートル単位での拡散が生じている可能性は低いと考えられる。そのため、強加工

にともない EDX の分解能以下のスケールにまで微細化して分散していると考え、Al 相と Cu 相は明確に別々の層として分離していると考えられる。

以上より、FPP によって形成されるラメラ状改質層は、投射材に銅粒子を用いた場合にはアルミニウム母材と酸化鉄とから構成されていること、投射材に銅/銅複合粒子を用いた場合にはアルミニウム母材、酸化鉄、酸化していない状態の鉄、銅から構成されていることが、それぞれ明らかとなった。

3.2 ナノインデンテーション試験によるラメラ状改質層内の局所硬さの測定

ナノインデンテーション試験によってラメラ状改質層を構成する個々の相の硬さを測定した。Fig. 5 に、ラメラ状改質層においてナノインデンテーション試験を行った後、試験対象とした領域を観察した結果の代表的な例を示す。この Fig. 5 では S 材に対し試験を行った結果を示しており、その試験部位 (Fig. 5(a)) は前出の Fig. 4(a) で観察した部位と同一である。縦 20 μm 、横 15 μm 間隔で押し込み試験位置を設定しており、おおむねその間隔で圧痕が形成されている様子が確認できる。間隔が不均等になっている部位もあるが、これは試験機の送りバックラッシュに起因する。ほぼ同じ領域を元素分析した結果である Fig. 4(b) との比較を行うことで、Fig. 5 中

の薄い灰色を呈する部位は酸化鉄、濃い灰色を呈する部分はアルミニウム母材と判断された。つまり、Fig. 5 の視野のうち左 2/3 程度では移着物が分散された組織 (すなわちラメラ状改質層) になっている。このようにして、各押し込み試験が微視組織のどの成分に対して行われたものを判別した。

S 材および Cu/S 材について、ナノインデンテーション試験によって評価された、構成成分ごとの硬さを Fig. 6 に整理して示す。同図において、“Matrix, Al” は試験片の縦断面上で FPP 処理面から十分に離れた部位 (Matrix) においてナノインデンテーション試験を行った際の測定値であり、FPP の影響を一切受けていないアルミニウム母材の硬さを表しているものとして見なした。ただし、断面試料作製時に施した研磨を施していることから、硬さ値にはその影響が含まれる、すなわちアルミニウム母材のバルク体と比べると硬さは高くなっていると考えられる。つぎに、“Strain-Hardened, Al” はラメラ状改質層領域の外側近傍のアルミニウム相で測定された硬さを示している。この測定部位はラメラ状改質層よりは外方であるが、FPP による加工硬化の影響は及んでいると推察される。そして、ラメラ状改質層領域内で測定された硬さについては、アルミ相を“Lamellar, Al”，酸化鉄の相を“Lamellar, Iron oxide”，酸化していない銅の相を“Lamellar, Fe”，銅の相を“Lamellar, Cu”と、それぞれ表している。Fig. 6 より、今回の押し込み荷重の条件では、ラメラ状改質層領

Fig. 5 SEM observation of dents formed by nano-indentation test on S series, (a) the cross-sectional observation of evaluated region, and (b) dents and results. The dents are high-lighted by circles. The size of circles is corresponding to the hardness number. The large and small circles are higher than 100 HV_C and below 100 HV_C respectively.

Fig. 6 Comparison of local hardness of each phase in lamellar layer determined by nanoindentation test.

域に隣接する部位において測定された硬さ (Strain-Hardened, Al) は、研磨を施したアルミニウム母材最表面がもともと示す硬さ (Matrix, Al) と同程度であった。これに対し、ラメラ状改質層領域内のアルミ相 (Lamellar, Al) は、ラメラ状改質層領域の外側のそれと比べて著しく硬化していることが明らかとなった。この傾向は、S 材、Cu/S 材ともに同様であった。一方、移着成分については、Cu/S 材のラメラ状改質層領域において観察された銅の相 (Lamellar, Cu) で測定された硬さは 200-600 HV_C であり、一般的な純銅において想定される硬さ値と比べると極めて高い値を示していた。次に、移着した酸化鉄の相 (Lamellar, Iron oxide) は、もとのアルミニウム母材と比べると高い硬さを示したが、ラメラ状改質層内部のアルミと同程度の硬さであり、その硬さにはばらつきが大きい。酸化していない銅については、測定できた点が少なかったが、1000 HV_C 以上の硬さを示した。以上の結果より、ラメラ状改質層の内部では、概して著しい硬さの上昇がもたらされていたことが考えられる。

著者の亀山⁹⁾ および Nakamura ら⁵⁾ はそれぞれ、ラメラ状改質層が形成されるメカニズムとして、被処理面へ粒子が多重衝突することに伴い母材表面が塑性流動し、その結果移着物が母材内部へ埋め込まれるというメカニズムを提案している。この一連の現象は高木らが FPP によるナノ結晶化のメカニズムとして提案している「折り畳み変形」³⁾ と本質的には同じものだと考えられる。すなわち、ラメラ状改質層は、その形成過程において強ひずみが蓄積され、結晶粒の微細化が生じていることが考えられる。先述の Nakamura らは、焼きなましした工業用純アルミニウム (A1070) へ炭素銅粒子を用いた FPP を施した場合にアルミ表層部の結晶粒径はおおよそ 83 nm まで微細化し、その結果かかる表層部は 150-250 HV (50 mN) の硬さを示したと報告している。この結果は、Fig. 5, Fig. 6 で示した本研究での結果と概ね同等である。すなわち、本研究の場合にも、移着物が埋入、分散される過程で結晶粒の微細化が起きていたことが示唆され、アルミニウム母材相や銅の相において、バルク体のそれから想定されるのとは比べて顕著に高い硬さを示したと考えられる。

3.3 超微小強度評価結果

FIB 装置内で観察されるイオン像では構成元素の違いが色調の変化として表現されるため、イオン像で観察しながら FIB 加工を行うことで、任意の界面を含む超微小試験片を採取することが可能である。超微小強度試験は本観察および分析結果をもとに、任意の移着銅粒子と母材界面を含むように試験片を採取し実験に供した。

前述のように S 材におけるラメラ状改質層領域ではアルミニウム相 (Lamellar, Al) を母材として内部に酸化鉄相

(Lamellar, Iron oxide) が分散した構造であり、S 材では Lamellar, Al と Lamellar, Iron oxide との界面における強度を評価した。試験片は 2 本採取し、それぞれ S-1, S-2 と呼ぶ。

これに対して、銅めっき銅粒子によるピーニングを施した Cu/S 材では銅めっきされた移着銅粒子がアルミニウム母材に練り込まれる構造であるが、練りこまれた移着銅粒子の一部では銅で覆われていない箇所が存在し、その箇所では移着銅粒子とアルミニウム母材が直接接合していた。このような複雑な構造であるため Cu/S 材からは、ラメラ状改質層領域に含まれるアルミニウム相 (Lamellar, Al) と鉄相 (Lamellar, Fe) が直接接合した箇所から採取した Cu/S-1 試験片、および銅めっきに由来する相 (Lamellar, Cu) を介して Lamellar, Al と Lamellar, Fe が接合している箇所から採取した Cu/S-2 試験片の 2 つの微小試験片を作製し実験に供した (Fig. 7)。それぞれの試験片の断面寸法を Table 1 に示す。

Fig. 8 に微小強度試験の様子をまとめる。4 本の試験片に対して、(a) に試験片採取位置の FIB イオン像を示す。また、(b) および (c) には試験前の試験片の模式図および FIB イオン像を、(d) および (e) には試験後の試験片の模式図および FIB イオン像をそれぞれ示している。いずれの試験片も標点部長さが 2-4 μm の範囲であり、任意の界面を含む構造である。また、いずれの試験片においても試験片に伸びが生じないまま破断に至った。

銅粒子によるピーニングを施した S 材から採取した S-1 および S-2 試験片では、いずれも微小試験片内に Lamellar, Al と Lamellar, Iron oxide の界面となる Al/FeO 界面が存在し、破断位置はいずれも Al/FeO 界面であった。

銅めっき銅粒子によるピーニングを施した Cu/S 材のうち、Lamellar, Al と Lamellar, Fe が直接接合した箇所から採取した Cu/S-1 試験片では、練りこまれた移着銅粒子内部、すなわち Fe/Fe 界面で破断していた。これはピーニング過程で粉碎および凝集した複数の銅粒子から移着層が構成されており、その粒子同士の界面で破断したものと考えられる。試験片内の最弱部が破断することを考慮すると、Lamellar, Al と Lamellar, Fe の強度は移着銅粒子同士の強度よりも高いこと

Fig. 7 Highly magnified cross-sectional observation of Cu/Specimens. a) The iron oxide particles are directly bonded, b) the copper phase exists between iron oxide particle and aluminum matrix.

Table 1 Cross sectional shape of tested micro-specimens.

Specimen	S-1	S-2	Cu/S-1	Cu/S-2
D_1 (μm)	3.461	2.014	3.867	3.808
D_2 (μm)	1.586	1.586	1.586	1.586
W (μm)	1.007	1.007	0.975	1.070

Fig. 8 Summary of micro-tensile testing, (a) FIB SIM image of pick-up position, (b) schematic illustration of specimen structure, (c) FIB SIM image of micro-tensile specimens, (d) schematic of fracture behavior, (e) micro-tensile tested specimens.

がわかる。また、Cu/S-2 試験片では破断面が Fe/Cu 界面であった。こちらも、ピーニングに用いた銅/銅複合粒子に由来する銅と銅間界面よりも、銅めっき層とアルミニウム母材間の界面の方が、高い強度であることがわかる。

荷重測定はりの変位(Beam displacement)から求めた荷重を SEM 観察による破断後の断面積で除することで得られた破断応力を Fig. 9 にまとめる。いずれの破断応力も約 300 MPa 以上と非常に高いものとなっており、移着層が非常に高い強度で母材と接合していることが明らかとなった。

S 材(S-1 試験片, および S-2 試験片)では Lamellar, Al 内部ではなく、FeO/Al 界面で破断が生じたという点についても注目すべきである。この結果は、Lamellar, Al 内部の強度が FeO/Al 界面における強度を上回っていることを意味している。かかる界面の破断強度(300 MPa 以上)は、純アルミのバルク材で測定される引張強さと比べて極めて高い。つまり Lamellar, Al 自体の強度が向上していなければ、300-400 MPa 程度の応力負荷に耐え、FeO/Al 界面において破断するということが起こりえないことを意味する。

前述のナノインデンテーション試験の結果では Lamellar, Al の硬さが著しく向上していたことから、Lamellar, Al の強度も高くなっていたものと考えられる。S 材において、3.2 節で述べたように、Lamellar, Al の硬さはおおよそ 200-100 HV であった。これに基づき簡単な試算を行うと、Tabor の理論¹⁶⁾より $HV = 3\sigma_y$ と考えると、ラメラ状改質層内部のアルミ部の降伏応力 $\sigma_{y, Al-L} = 600 \sim 300$ MPa と見積もられる。これに対し、超微小強度試験によって求められた S 材ラメラ状改質層内部における破断応力は 300-400 MPa であった。

Fig. 9 Microscale bonding strength of tested micro specimens.

超微小強度試験において、試験片に伸びが生じないまま破断に至ったという結果から、今回の負荷された応力ではアルミニウム母材部は降伏応力には達していなかったと考えることができる。超小型試験片を用いているためマクロな試験片と比較すればその強度は高く見積もられている可能性もあるが、硬さの測定値から推定した降伏応力は破断応力と比べて同等ないしはやや大きいことから、本強度試験における現象と矛盾していない。

以上のように、移着銅粒子と母材の界面において 300-400

MPa という高い破断応力を示す結果から、Lamellar, Al 自体も強加工による強度増加がみられ、その移着物も非常に強固に密着していることが明らかとなった。

また、アルミニウムと、銅粒子表面の酸化スケールが移着したことに由来すると考えられる酸化鉄のみを構成成分とする S-1, S-2, および移着物の中には酸化していない銅も含まれていた Cu/S-1 を比較すると、銅/銅複合粒子、すなわち銅めっきした銅粒子によるピーニングを施した結果ラメラ状改質層内部で移着銅粒子とアルミニウムが直接接合した Cu/S-1 がもっとも高い強度を有していることがわかる。特にここでの破断強度は移着銅粒子同士の強度が 550 MPa であることから、移着銅粒子とアルミニウムの界面強度はそれ以上であると考えられる。本試験片に含まれる移着銅粒子とアルミニウムの界面は、銅めっきを施された銅粒子の移着片がピーニングプロセス中にアルミニウム中へ練り込まれる過程でめっきがはく離し、露出した移着銅粒子とアルミニウムが直接接合した部分であると推察できる。銅めっき皮膜を有する銅/銅複合粒子ではめっき界面に当たる銅の酸化が抑えられており、このような銅が酸化することなく移着した結果、アルミニウムとの間で金属結合を形成し非常に強固に接合したと考えられる。そのため、銅めっきを施さない銅粒子でピーニング処理した S-1 および S-2 試験片よりも極めて高い強度を示したと考えられる。また、Cu/S-2 試験片では破断強度が約 400 MPa であったが、こちらも移着銅粒子と銅めっき部の界面強度である。ピーニングプロセス中の移着に伴い形成された銅めっき層とアルミニウムとの界面強度は、さらに高いと考えられる。本プロセスと同じように微粒子の衝突によって皮膜を生成されるコールドスプレードプロセスにおいても、酸化皮膜が除去され露出した金属同士が直接接触した箇所では強固な金属結合が形成されていることが知られており¹⁷⁾、本プロセスでも同様に強固な金属結合が形成されていると考えられる。

以上の結果から、銅めっき銅粒子によるピーニングにより、移着銅粒子の酸化が抑制され移着銅粒子と母材の局所界面強度が改善されることが明らかとなった。しかし、銅めっき部が移着層に残留するため、移着銅粒子が銅めっき部を介して接合している箇所での局所界面強度は銅めっきと銅粒子の密着強度で決定される。そのため、移着層全体の強度を向上させるためには銅めっき部を介して接合している箇所を減らすことが非常に有効である。そのためには被覆により銅粒子の酸化を抑制しつつ、ピーニング移着時には被覆層と銅粒子がはく離することが望ましく、耐酸化用能と密着強度を制御したピーニング粒子の設計が非常に有効である。

4. 結 言

本研究では、FPP を施した純アルミニウム材について、FPP によって被処理材へと移着した粒子成分とアルミ被処理材との接合強度、あるいは移着した成分相互間の接合強度について、超微小強度試験を通した検討を試みた。得られた結論を以下に示す。

(1) 銅粒子を用いた FPP では、主に酸化鉄がアルミニウム母材へ移着した。銅めっきを施した銅粒子を用いた場合には、銅や金属状態の銅が、酸化鉄のほかに移着した。粒子表面の銅めっき皮膜が粒子を構成する銅の酸化を抑制した結果、金属状態の銅が移着したことが考えられる。

(2) 移着物を含むラメラ状改質層領域では、かかる領域外部と比べて著しく硬さが高くなっていた。

(3) FPP によって被処理材へ移着した銅や鉄とアルミニウム相との間の微視的な破断強度は 300 MPa あるいはそれ以上と見積もられた。その強度は、銅/銅複合粒子を投射した Cu/S 材の方が高かった。

(4) 移着物と被処理材との間の高い接合強度は、酸化物(酸化鉄)相とアルミニウム相との間、または金属状態の鉄や銅とアルミニウム相との間で十分な固相接合がもたらされたことによって実現されている。ただし、移着物が酸化しているか否かという点は接合強度に影響を与え、具体的には、移着物が酸化していないほうが、高い接合強度がもたらされる。

本研究は、科研費(課題番号 18K03917)を受けて実施されたものである。試験片作製に際し協力を受けた元・東京都市大学大学院生の山本裕之氏、ナノインデンテーション試験装置の借用を許諾頂いた理化学研究所大森整主任研究員、ナノインデンテーション測定結果に対する有益な助言を受けた理化学研究所春日博研究員、ならびに SEM・EDX 分析にいて協力を受けた東京都市大学ナノテクノロジー研究推進センターに、それぞれ謝意を表する。

文 献

- 1) Y. Todaka, M. Umemoto, Y. Watanabe and K. Tsuchiya: J. Japan Inst. Metals **67** (2003) 690-696.
- 2) H. Mano, S. Kondo, T. Imura and A. Matsumuro: J. Japan Inst. Metals **69** (2005) 213-216.
- 3) S. Takagi, M. Kumagai, Y. Ito, S. Konuma and E. Shimodaira: Tetsu-to-Hagane **92** (2006) 318-326.
- 4) S. Kikuchi, Y. Hirota and J. Komotori: J. Jpn. Soc. Abras. Technol. **54** (2010) 720-724.
- 5) N. Nakamura and S. Takagi: J. Jpn. Inst. Light Met. **61** (2011) 155-159.
- 6) Y. Liu, B. Jin and J. Lu: Mater. Sci. Eng. A **636** (2015) 446-451.
- 7) M. Palacios, S. Bagherifard, M. Guagliano and I.F. Pariente: Fatigue and Fracture of Eng. Mat. and Struct. **37** (2014) 821-829.
- 8) N.A. Prakash, R. Gnanamoorthy and M. Kamaraj: Surf. Coat. Technol. **210** (2012) 78-89.
- 9) Y. Kameyama and J. Komotori: J. Mater. Process. Technol. **209** (2009) 6146-6155.
- 10) Y. Kameyama, K. Nishimura, H. Sato and R. Shimpo: Tribol. Int. **78** (2014) 115-124.
- 11) S. Kikuchi, S. Yoshida, Y. Nakamura, K. Nambu and T. Akahori: Surf. Coat. Technol. **288** (2016) 196-202.
- 12) Y. Kameyama, Y. Owaku, O. Wada, H. Sato and R. Shimpo: J. Jpn. Soc. Abras. Technol. **57** (2013) 806-812.
- 13) Y. Kameyama, K. Ohtsuki, H. Yamamoto, H. Sato and R. Shimpo: J. Jpn. Soc. Abras. Technol. **62** (2018) 625-631.
- 14) Y. Ichikawa, R. Tokoro and K. Ogawa: Mater. Sci. Forum **879** (2017) 795-800.
- 15) H. Maeda, N. Egami, C. Kagaya, N. Inoue, H. Takeshita and K. Ito: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. C **67** (2001) 2700-2706.
- 16) D. Tabor: *The Hardness of Metals*, (Oxford University Press, Oxford, 1951) p. 175.
- 17) Y. Ichikawa, R. Tokoro, M. Tanno and K. Ogawa: Acta Mater. **164** (2019) 39-49.