

特集：新時代対応の表面技術

アルミニウムの総合雑誌

アルトピア

10

VOL.42 NO.10

OCT. 2012

あなただけのオリジナル・デザイン

世界中に2つと無い模様

「見る」から「触れる」の世界へ

商品を見る角度を変える事で表面の結晶模様の色、
光沢が多様に変化し、結晶の大きさ、形などが均一で
無いのが特徴です。
また塗装や印刷では難しいとされる「触感」についても
模様を段差を付けて凹凸を出しデザインの自由度が
広がります。



株式会社 アート 1

WPC 処理によるアルミニウム合金の表面改質ならびに DLC 被覆への応用

Surface Modification of the Aluminum Alloy by WPC Processing, and Application to DLC Coating.

熊谷 正夫* Masao KUMAGAI

WPC 処理によるアルミニウム合金の表面改質について、改質のメカニズムと硬度や疲労強度などの機械的な特性について示す。また、本手法の応用として、アルミニウム合金への DLC 被覆について紹介する。

1. はじめに

アルミニウム合金は、軽量かつ比強度の大きい材料であり、耐食性、加工性やリサイクル性も良好である。そのため、飲料用缶材料やサッシ等の建築資材などに用いられている。現在では、環境負荷低減のため、航空機や自動車をはじめとした輸送機器への使用が拡大してきている。しかし、その様な優れた特性にもかかわらず、鉄鋼材料と比較して硬度や耐摩耗性が落ちる、疲労強度（限度）が小さいなどの使用上の課題も存在している。

現在、材料の硬度や耐摩耗性の向上には、材料表面に改質層を生成する、メッキ等の硬質膜の形成（被覆）を施すなどの処理が積極的に行われている。鉄鋼材料等では、表面改質として、浸炭や窒化などの熱処理や化成膜の形成が行われており、表面被覆でもメッキや Ti 系セラミックス膜、DLC 膜などの硬質膜形成が幅広くなされている。一方、アルミニウム合金の表面改質や被覆としては、実用的に使用されている方法として、化成処

理（アルマイト処理など）を除けば、一部のメッキがなされているにすぎない。その理由としては、アルミニウム合金が、表面に強固な酸化膜が生成し除去が難しい事や硬質皮膜（メッキ膜、気相膜）との間に硬度差があり、変形追随性など密着性が確保できないなどが挙げられる。

本稿では、アルミニウム合金のそれらの課題を解決する手法として、微粒子投射法（以下 WPC 処理）によるアルミニウム合金の表面改質法について、その内容と得られる特性について解説する。また、一つの応用として、アルミニウム合金上のダイヤモンドライクカーボン（Diamond-like Carbon :以下 DLC）膜の形成について紹介する。

2. 微粒子投射法（WPC 処理）とは

微粒子投射法（以下 WPC 処理）は微粒子衝突法、微粒子ピーニングなどともいわれ、ショット・ピーニングの一種である。WPC 処理と通常のショット・ピーニングとの違いは、投射材の粒径と投射速度にある。通常、ショット・ピーニングでは、0.3 mm 以上の粒子が用いられ、投射速度も数 10

* ㈱不二 WPC

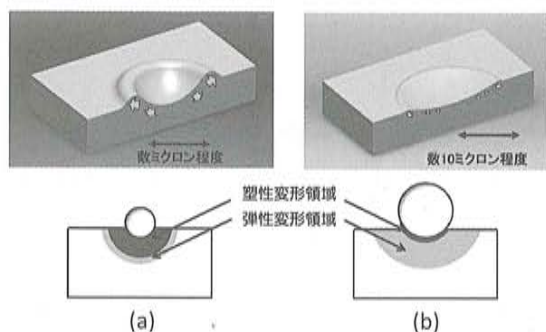


図1 WPC処理(a)ならびにショット・ピーニング(b)による基材の変形の模式図

m/sec.~100 mm/sec. 程度であるが、WPC処理では、数10 μ m以下の微細粒子を数100 m/sec.程度の高速度で投射する。WPC処理とショット・ピーニングによる材料表面に与える変形の模式図を図1に示す。WPC処理では、高速な微粒子を投射することにより、材料表面に大きな塑性変形をもたらす。その結果、材料表面の金属組織や表面形状にショット・ピーニングとは異なる様々な効果を与える。従来、WPC処理は、主として鉄鋼材料など比較的硬い材料に対し、硬質粒子(ハイス鋼など)を投射する事が行われている。鉄鋼材料にWPC処理を施した場合、塑性変形による表面の金属組織のナノ結晶化や微結晶化が起きる^{1),2)}。また、変形により導入される転位や歪は表面に大きな残留応力や硬度の上昇をもたらす。その結果、材料の耐摩耗性や疲労強度は向上する。また、WPC処理により形成される表面形状(凹凸)は、ショット・ピーニングと比較して細かく、潤滑下での油ダマりに有効なサイズとなって

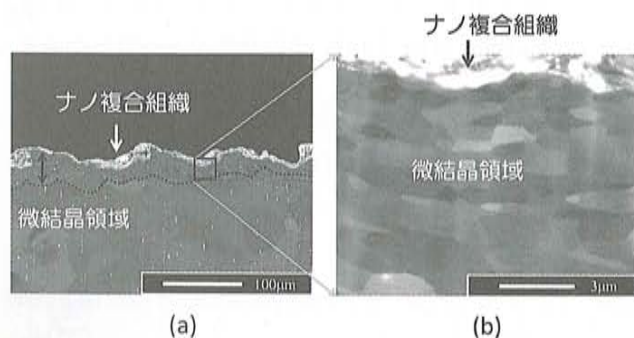


図2 純ニッケル(Ni)微粒子の投射により形成されるアルミニウムの表面改質層の反射電子観察像(a)ならびに微結晶組織の拡大図(b)

いる。実際、鉄鋼材料に対するWPC処理は、バネ材などの疲労強度向上や金型や歯車などの寿命延長などを目的に幅広く用いられている。

そればかりでなくWPC処理を種々の材料に用いた場合、投射粒子や非投射材の硬度や延性などの機械的特性に依存して様々な効果をもたらす。例えば、二硫化モリブデン(MoS₂)やスズ(Sn)など軟質粒子を鉄鋼材料に投射すると、投射粒子材料による被覆が可能であり、潤滑性や耐凝着性が向上する。また、軟質材料(アルミニウム合金や銅合金など)に延性材料を投射すると表面に投射材料と被投射基材との複合組織も形成される。

3. アルミニウム合金へのWPC処理

軟質材料に形成される複合組織の例として、アルミニウム合金表面に形成される複合組織の構造と形成機構について示す。純ニッケル(Ni)微粒子の投射により形成されるアルミニウムの表面改質層³⁾の反射電子(REM)観察像ならびに複合層下部の微結晶組織の観察像を図2に示す。WPC処理は、投射粒子として53 μ m径以下の純ニッケル微粒子を使用し、エアブラスト式のショット・ピーニング装置を用い、投射圧力を0.8 MPa、投射時間を10 sとして実施した。処理面に対するカバレッジは200%以上、投射力を示すアークハイト値は0.03 mmNである。また、被投射材料としては、工業用純アルミニウム(A1070)を用いた。形成された改質層は、表面に投射粒子成分とアルミニウム合金との複合層が形成されている。また、複合層下部にはバルク結晶と異なる微結晶組織が形成されている。最表面の複合層³⁾の電子顕微鏡(TEM)観察像ならびに制限視野回折図形(selected area diffraction patterns: SADP)を図3に示す。複合層は100 nm未満に微細化したアルミニウム母相と多数の分散粒子で構成され、SADPの解析では金属間化合物などは形成されていない。

複合組織の形成過程³⁾を検討するために、

投射 0.5 秒, 2 秒経過後の断面 TEM による表面部の観察結果ならびに走査透過電子顕微鏡 (STEM) -X 線分析 (EDS) による酸素分布像を図 4 に示す。図から投射 0.5 秒では複合層は形成されず, 2 秒経過で形成されている事が確認される。また, 投射粒子の粒径 (53 μm 径以下) と複合層の厚み (10 μm 程度) の違い, 図 4 に

示す酸素分布が元の表面を示していると考え、複合層形成は以下の様に形成されると考えられる。投射粒子が直接複合層を形成するのではなく、投射粒子の衝突による表面の酸化膜の除去、基材の新生面への投射粒子の凝着、粒子衝突による凸部の形成と折り畳みなどが繰り返され (メカニカルアロイング) ナノ複合組織が形成される。また、ナノ複合組織下部の微結晶層は鉄鋼材料への微粒子投射による微結晶化と同様に塑性変形を要因としたものと考えられる。

また、形成されるナノ複合組織の結晶粒径、複合の厚みなどは投射する微粒子 (Ni, Fe, W) や被投射基材 (純アルミニウム, アルミニウム合金) により異なるが、ほぼ同様な構造を示していることが確認されている。

4. 形成された表面改質層の特性

WPC 処理により形成された表面改質層は基材

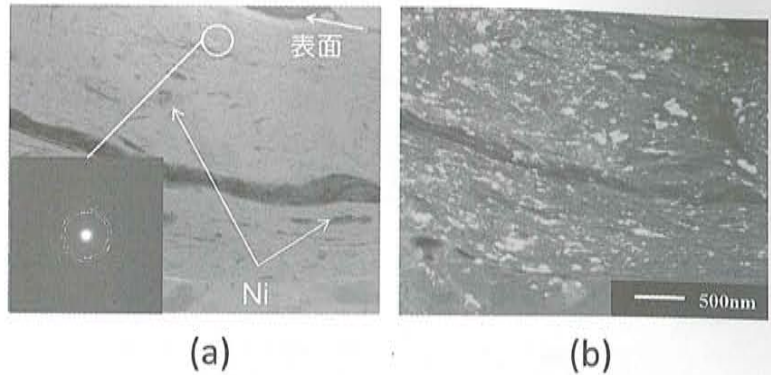


図 3 純ニッケル (Ni) 微粒子の投射により形成されるアルミニウムの表面の複合層の電子顕微鏡観察像ならびに制限視野回折図形 (a) と暗視野像 (b)

と異なる特性を有している。炭素鋼 (0.1% C) による WPC 処理を施したアルミニウム合金 (2024-T6) の硬度ならびに残留応力分布を図 5 に示す。最表面層 (ナノ複合組織) の硬度は、基材硬度 (150 Hv) に対して 250 Hv 程度と大幅に上昇している。硬度は、形成されるナノ複合組織の粒径に依存し、ホール・ピッチ (Hall-Petch) の関係に従う³⁾事が確認され、ナノ複合組織の硬化は結晶粒微細化硬化によるものと考えられる。そのため、工業用純アルミニウム (A1070: 29 Hv) の様な軟質な基材でも、230 Hv 程度の表面硬化層を得ることが可能となる。また、ナノ複合組織ならびに微結晶組織の下部から 50 μm の深さまで傾斜化した硬化層が形成されている。この部分は図 5 の残留応力の分布と対応しており、残留応力による硬化が起きていると考えられる。

表面の硬化層の形成や残留応力の付与は、アルミニウム合金の弱点である耐摩耗性や疲労強度の

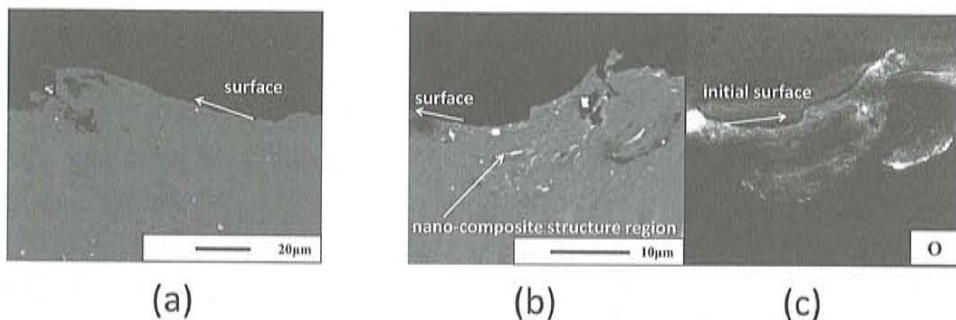


図 4 投射 0.5 秒 (a), 2 秒経過後 (b) の断面 TEM による表面部の観察結果ならびに走査透過電子顕微鏡 (STEM)-X 線分析 (EDS) による酸素分布像 (c)

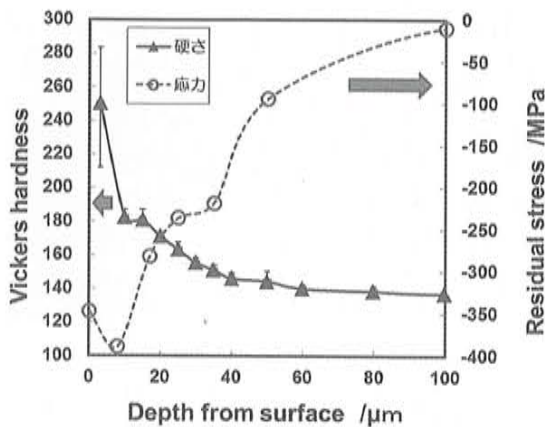


図5 炭素鋼 (0.1% C) による WPC 処理を施したアルミニウム合金 (A2024-T6) の硬度ならびに残留応力分布

向上をもたらす。未処理試料ならびに Ni, 炭素鋼による WPC 処理を施したアルミニウム合金 (A2024-T4) の疲労試験の結果を図 6 に示す。Ni ならびに炭素鋼の WPC 処理によりどちらも疲労強度が 30% 程度向上していることが確認される。また、疲労破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察ならびに断面の組織観察結果から、未処理試料では表面起点の疲労破壊となっているが、WPC 処理を施した試料では起点が内部起点 (残留応力付与層と基材部の境界付近) へと移行している。アルミニウム合金を機構部品や摺動部材に使用する場合、表面硬度の向上による耐摩耗性の向上と疲労起点の内部起点への移行は、疲労に関する切欠け感受性を低下させ、実質的に疲労破壊に対し

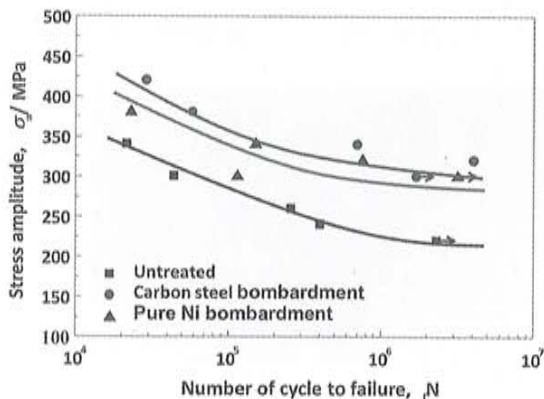


図6 未処理試料ならびに Ni, 炭素鋼による WPC 処理を施したアルミニウム合金 (A2024-T4) の疲労試験結果

て良好な結果を得ると考えられる。

ナノ複合組織の特長として熱的な安定性がある。鉄鋼材料などでもナノ結晶組織の熱的な安定性に関する報告りがなされているが、アルミニウム合金表面に形成したナノ複合組織を 300°C, 100 時間保持した場合でも硬度の低下は起きてはいない。アルミニウム合金表面の耐熱性の向上の適応としては、ピストンヘッドの熱損傷対策などがある。エンジンの燃焼効率の向上のためには、圧縮比の増大が有効であるが、圧縮比の増大は異常燃焼 (デトネーション) を起きやすくなるためピストンヘッドの溶融防止のための、表面処理が必要となってくる。そうした、耐熱性を必要とする部材にも WPC 処理によるナノ複合組織の形成は有効なものと考えられる。

5. DLC の下地処理としての複合組織形成

現在、材料の高機能化 (耐摩耗性の向上, 潤滑性の付与など) として気相プロセス (PVD, CVD) による表面皮膜の形成が幅広く用いられている。その中で、最も適応が進められているものに、ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like Carbon :以下 DLC) 膜の形成がある。DLC は高硬度 (20 GPa~60 GPa), 低摩擦 (金属に対して摩擦係数が約 0.1) な皮膜であり、切削工具などから始まり、摺動部材まで応用範囲が広がっている。DLC は炭素 (C), 水素 (H) を基本とした共有結合により構成されておる。そのため、共有結合の結合力が強い、3 次元的な高充填 (高密度) が可能である、金属結合の金属との化学的な相互作用が少ない、などの理由により、高硬度である、凝着等が起きにくく低摩擦であるなどの優れた性質を有している。

一方、DLC はその優れた特性ゆえに、金属材料への密着性が悪いといった課題がある。DLC と金属材料との密着の機構に関しては、未だ明確にはなっていないが、実験的な事実として、炭素 (C) との相互作用の大きい (炭化物生成, 固溶度の大きい) 金属に対しての密着性は比較的良

好であることは確認されている。また、実際に使用する場合、DLC膜・基材金属の密着性ばかりでなく、負荷時の基材の変形に対する追従性が重要である。そうした点から、アルミニウム合金へのDLC被覆は非常に困難とされている。即ち、アルミニウムは炭化物を形成しない、炭素を固溶しないなど、炭素との相互作用が小さい。また、アルミニウム合金は軟質材料であり、荷重等の負荷に対して大きく変形し、DLCの変形追従性が確保できない。さらには、アルミニウム合金とDLCの硬度差や弾性率の差が大きく、変形に対して基材・膜界面に大きな剪断力が発生する。など、DLC被覆に関して多くの困難性が存在する。

アルミニウム合金へのDLC被覆に関する改善手法としては、基材表面(DLCとの界面)にアルミニウムとの相互作用の大きい元素を存在させる、基材と膜の機械的性質(硬度など)を傾斜化させ、変形により膜・基材界面に発生する剪断力を低減させるなどが有効である。WPC処理によるアルミニウム合金の表面改質は、前節で示したように、表面の硬化層形成と傾斜化した硬度分布が可能であり、複合層形成の元素を選択できるなど、高密着を実現可能な構造を実現できると考えられる。

そうした観点から、WPC処理による表面改質⁴⁾をDLC被覆の下地処理として試みた。投射粒子としては、炭素との相互作用、質量効果による有効な改質層実現を期待し、タングステン(W)微粒子(54 μm 径以下)を用いた。DLC被覆を施した改質層の電子線マイクロアナライザ(EPMA)による断面観察ならびにX線像を図7に示す。図より約10 μm 程度の改質層(タングステン-アルミニウム複合組織)が形成されていることが確認される。DLCは作製プロセスに依存して様々なものが存在するが、ここで用いた

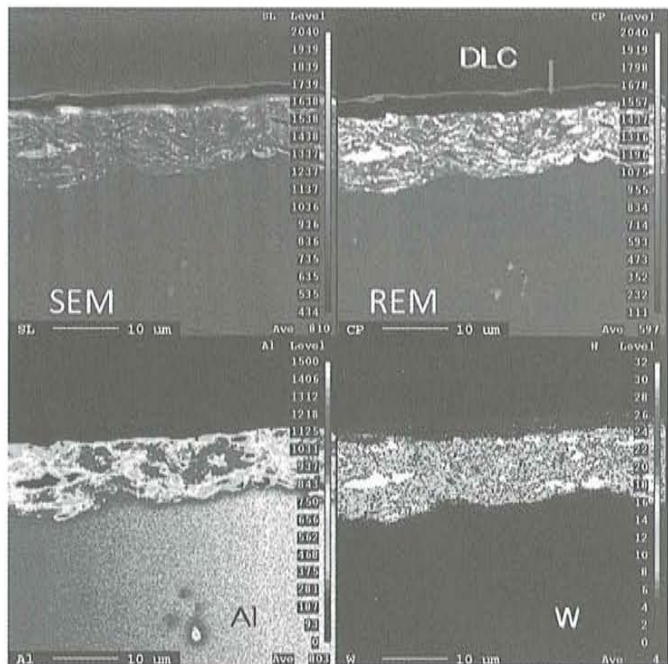


図7 DLC被覆を施した改質層の電子線マイクロアナライザ(EPMA)による断面走査電子顕微鏡像(SEM)、反射電子像(REM)ならびにアルミニウム(AI)、タングステン(W)のX線像

DLCはプラズマCVD(PCVD)法により作成した水素化アモルファスカーボン(a-C:H)で、硬度は20GPa程度の標準的なDLCである。

アルミニウム合金基材(5052)にタングステンによるWPC処理を行い、DLC被覆を施したものと未処理基材にDLC被覆を施したものの密着性評価結果を図8に示す。密着性^{5,6)}はボール・オン・ディスク試験機を用い、負荷荷重を増加させて、摩擦係数(COF)の上昇とアコースティック・エミッション(AE)信号の検出により評価した。通常の、スクラッチ試験やロックウェル試験では1回の負荷により密着性が評価されるが、本試験では繰り返し負荷が加えられ、より実際に近い評価が可能である。試験結果から、未処理試料の剥離荷重が35Nであり、WPC処理試料は65Nであり、WPC処理により密着性が倍近く向上していることが確認される。また、上記試料の試験終了後の断面観察結果を図9に示す。観察時の負荷荷重はそれぞれ35N(未処理試料)、65N(WPC処理)である。未処理試料では、基材表

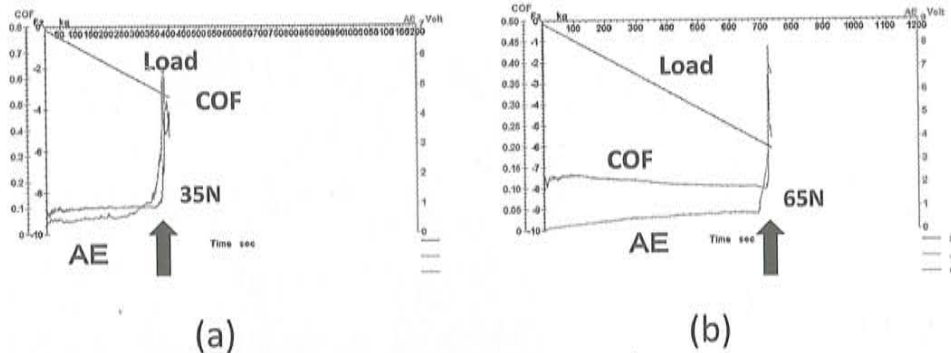


図8 未処理(a)ならびにWPC(タングステン)処理(b)のアルミニウム合金基材(5052)上のDLC被覆の密着性評価結果

面にDLC膜は存在せず、基材中に破砕片が観察されるにすぎないが、WPC処理による改質層を形成した試料では、65Nの付加がかかり基材が座屈しているにもかかわらず、改質層表面にDLC被覆が残っており、膜の密着性が確保されている。その後、投射粒子の粒径や投射条件を最適化する事により未処理と比較して、現在では、4倍程度の密着性が確保されている。

6. DLC被覆アルミニウムピストンの開発

アルミニウム合金へのWPC処理による高密着性DLC被覆の実用化として、DLC被覆アルミニウムピストンの開発を行った。自動車をはじめとした輸送機器の低燃費化にあたっては、各種部品の低摩擦化は重要な取り組みである。エンジン内部のピストンは、首振りや膨張によりピストンスカート部とシリンダーとの摺動が発生する、そ

のため、ピストンスカート部の耐摩耗性の向上と低摩擦化の要求は大きい。そうした課題に対応するために、前節で示したタングステンWPC処理を下地処理とした、DLC被覆アルミニウム合金製ピストンを作製した。作製したピストンの外観を図10に示す。ピストンの素材はA2618(Al-Cu系)を用いた。作製したピストンの特性を評価するために、エンジンに実装し摩耗状況を確認した。DLC被覆ピストンはDLC被覆を行ったシリンダーボアと組み合わせた。比較として、未処理ピストン(A2618)とNi-Pメッキを施したシリンダーボアの組み合わせの試験も行った。試験条件としては1000~13000rpmで10分間回転させ、外観観察により摩耗状態を評価した。試験後のピストンの外観を図11に示す。未処理ピストンにはスカuffing(scuffing)明瞭な損傷が確認されるが、DLC被覆ピストンには損傷が観

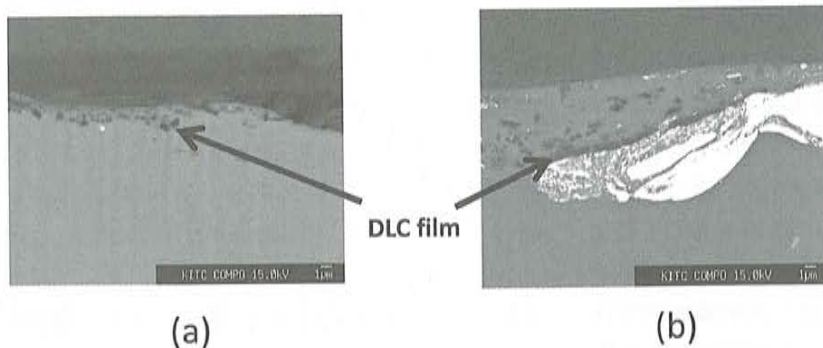


図9 未処理(a)ならびにWPC(タングステン)処理(b)のアルミニウム合金基材(5052)上のDLC被覆の密着性評価試験後の断面反射電子像



図10 作製したDLC被覆アルミニウム合金製ピストンの外観写真

察されず、耐摩耗性が向上している。その後、DLC 被覆ピストンをミニバイクレースなどに使用し、外観観察を行ったがほぼ同様な結果が得られた。また、DLC 被覆ピストンと組み合わせたシリンダー内面の摩耗も抑えられ良好な結果が得られている。以上の取り組みを前提に、市販車に組み込んで走行テストを行った。市販車のアルミニウム合金製ピストンに DLC 被覆を施して 15,000 km 走行後の外観ならびに拡大図を図 12 に示す。DLC 被覆は、ほぼ剥離なく残存していることが確認され、目立った損傷はなかった。

以上のことから、WPC 処理による下地の改質を施し、DLC 被覆を行ったアルミニウム合金製ピストンは十分実用特性が得られたと考えられる。現在、当社ではアフターパーツ用ピストンの DLC 被覆の委託加工、ならびに、自社ブランドのホンダ・ビート用アフターパーツ用ピストンの製造販売を行っている。

7. 終わりに

アルミニウム合金への WPC 処理による表面改質は、現在、開発過程の技術であり、得られる諸特性の評価や適応部材のサーベイも十分ではない、また、改善の余地も残っている。アルミニウム合金の耐摩耗性、疲労特性や潤滑特性の向上はアルミニウム合金の用途拡大に必要な要素技術と考えられ、弊社もそのための研究開発を遂行するつもりである。

また、本稿のデータならびに知見に関して、神奈川県産業技術センターの中村紀夫、高木眞一、堀内崇弘各氏の協力を得ており、この場を借りて感謝する。

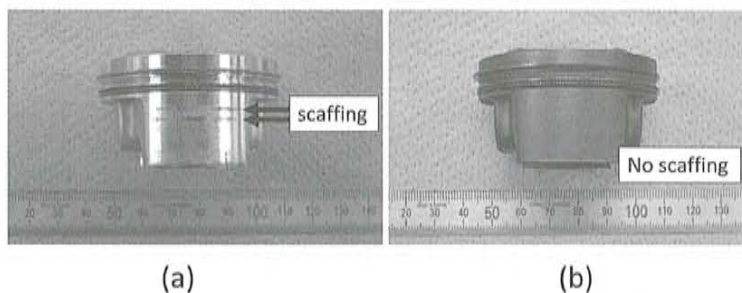


図 11 エンジンに組み込んで試験を行った未処理 (a) ならびに DLC 被覆 (b) ピストンの摩耗状態の外観写真

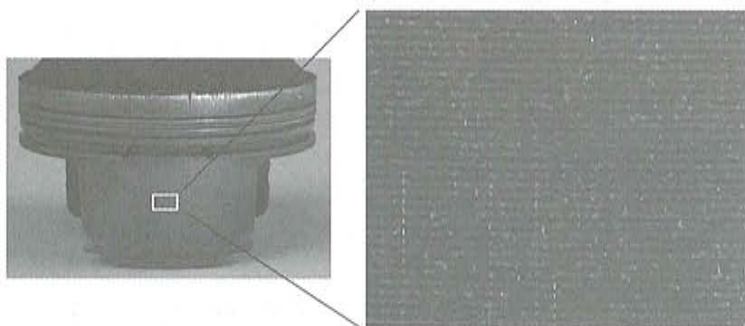


図 12 15,000 km 走行後の DLC 被覆アルミニウム合金製ピストンの外観ならびに拡大図

参考文献

- 1) 高木眞一、熊谷正夫、小沼誠司、伊藤裕子、下平英二：“微粒子ピーニングによる SCr420 浸炭焼入れ鋼表面のナノ結晶化”，鉄と鋼 92(5), 2006, p318
- 2) 高木 眞一、熊谷 正夫：“FPB 処理による表面ナノ結晶化”，精密工学会誌 72(9), 2006, p1079
- 3) 中村 紀夫、高木 眞一：“微粒子ピーニングにより工業用純アルミニウムの表面近傍に形成されたナノ複合組織”，軽金属 61(4), 2011, p155,
- 4) T. Horiuchi, M. Kano, K. Yoshida, M. Kumagai, T. Suzuki: “Method of Applying DLC Coating on Aluminum Alloys” Tribology Online, 5(3), 2010, p136
- 5) T. Horiuchi, K. Yoshida, M. Kano, M. Kumagai, T. Suzuki: “Evaluation of DLC Coating Damage in the Delamination and Wear Test” Tribology Online 5(3), 2010, p129
- 6) T. Horiuchi, K. Yoshida, M. Kano, M. Kumagai, T. Suzuki: “Evaluation of Adhesion and Wear Resistance of DLC Films Deposited by Various Methods” Plasma Process. Polym. 6, 2009, p410
- 7) T. Horiuchi, M.Kano, E.Shimodaira, M.Kumagai, T.Suzuki: DLC coating technology on aluminum alloy for engine piston”,自動車技術会学術講演会前刷集 2011, p5