

氏名	すみ のぶゆき 鷺見 信行
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成30年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 機械システムデザイン工学専攻
学位論文題目	機能性表面創成のためのプラズマショット法に関する研究
指導教員	東北大学教授 厨川 常元
論文審査委員	主査 東北大学教授 厨川 常元 東北大学教授 小川 和洋 東北大学准教授 水谷 正義 東北大学准教授 山口 健

論文内容要旨

近年、輸送機械や産業機械などの高性能化、高付加価値化、信頼性向上のため、機能性表面の創成がさまざまな分野で行われている。従来では、蒸着法や溶射法、肉盛溶接法などの付加加工法が用いられているが、皮膜の剥離や熱変形、部分処理が困難といった各方法特有の課題を有している。これらの課題を解決する手法として、微小パルス放電による電極材料付着現象を利用した新しい手法であるプラズマショット法が挙げられる。本手法では、粉末成形体などを電極に用い、微小なパルス放電により電極材料を崩して基材側への移行を繰り返すことで改質層を形成する。従来法と比較して、改質層の密着性に優れ、熱変形が少ないという特長を有している。また、前処理が不要であり、部分処理や内面処理も可能である。本手法による TiC 改質層は、クラックやポイドといった表面欠陥を有するものの、硬質であるため耐摩耗用途に適用されて部品の長寿命化が実現されている。しかし、前述の特長が注目され、近年では耐侵食用途や摺動用途への適用が期待されているが、機能上必要な欠陥の低減や凹凸の形成を制御できておらず、これらの用途では適用が進んでいない。これまで、電極材料付着現象のメカニズムが検討され、基材に到達した電極材料と基材の間で熱移動や相変化を伴いながら材料拡散することで材料が付着することが示唆されている。一方で、本現象における表面形状形成のメカニズムはほとんど検討されておらず、表面形状の制御方法は明らかにされていない。そこで本研究では、表面形状形成と電極材料付着のメカニズムを統一的に明らかにし、耐侵食性や摺動性に優れた改質層の形成プロセスについて検討する。具体的には、平滑化粒子 (Smoothed Particle Hydrodynamics : SPH) 法によるシミュレーションと実験的手法を用いて電極材料の付着特性と表面形状の形成特性を明らかにする。そして、得られた指針に基づき表面形状を制御するプロセスを確立し、改質層の機能性を検証することで耐侵食用途や摺動用途への適用の可能性を示す。

第1章では、本研究における研究背景と研究の意義、目的について明確にした。

第2章では、改質層の表面形状の形成特性と電極材料の付着特性を明らかにするため、電極に TiC 半焼結体を用い、改質層形成過程のショット面の形状分析と材料分析を行った。その結果、ショット痕の重畳が進むことで、

微小なクラックやボイド、高低差が増加し、基材表面の大部分がショット痕で覆われた後は、高低差は $15\ \mu\text{m}$ 程度でほぼ一定となることを確認した。一方、ショット痕の重畳が進むことでショット面の TiC 濃度は徐々に増加し、基材表面の大部分がショット痕で覆われた後は TiC 濃度の増加率は低下することがわかった。脆性な TiC の濃度が増加することで、ショット面は脆化してクラックが発生しやすくなると考えられる。また、ショット面には、基材成分である Fe の炭化物 Fe_3C が生成することを確認した。この炭化物と周囲とで温度変化が不均一になることでボイドが発生すると推測される。次に、SPH 法による電極材料付着現象の 3 次元シミュレーションを行い、現象中の濃度分布、温度分布、相分布を同時に可視化した。そして、単発ショットのシミュレーション結果を実験結果と比較することで、シミュレーションの妥当性を確認した。シミュレーションにより、実測が困難なショット部表面近傍の冷却速度は、 $10^8\ \text{K/s}$ 程度と予測できた。また、ショット重畳のシミュレーションにより、TiC と Fe が拡散混合した液相または凝固過程の盛り上がり部において数 μm 程度の高低差が生じ、この高低差が凝固時にそのまま残ることを確認した。これらの結果から、表面のクラックやボイド、高低差を低減するため、①ショット面が脆化しない材料をショットする、②炭化物を形成しにくい、または炭化物が存在しない基材を用いる、③ショット面の粘性率が小さくなる材料をショットすることが必要という表面形状の制御指針を得た。

第 3 章では、粘性率が小さい Si を電極に用いた改質層形成プロセスを提案し、第 2 章で得た表面形状制御の指針の妥当性を、実験的に検証した。まず、ショット条件を選定することで、基材が SUS630 の場合に、ボイドやクラックがなく、表面粗さ $1.1\ \mu\text{mRz}$ 、硬さ $876\ \text{HV}_{0.01}$ 、厚さ $8\ \mu\text{m}$ の Si 改質層が得られた。そして、改質層形成過程のショット面を分析し、ショット痕の重畳が進むことでショット面の Si 濃度が増加し、ショット痕内や隣接ショット痕間の高低差が小さくなることを確認した。この結果から、粘性率が小さい Si をショットすることで、第 2 章で示した TiC 改質層よりも顕著に平滑な表面形状が有する Si 改質層が得られることが明らかになった。次に、得られた Si 改質層の組織学的検討を行った。その結果、Si 改質層の Si 濃度は 6 wt%程度で Si は均一に拡散しており、改質層の主成分は基材成分であることがわかった。また、改質層の大部分はアモルファスであることを示した。そして、773 K まではアモルファス状態を維持でき、873 K 以上では、アモルファス $+\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ の過程で結晶化が生じることを明らかにした。また、Si 改質層の表面形状や生成相は基材によって異なり、基材に黒鉛や粗大な炭化物が含まれる場合やショットの過程で炭化物が生成される場合には、これらを起点として改質層表面にボイドや陥没部が発生することを示した。以上の結果から、粗大な炭化物がない、またはショット過程で粗大な炭化物が生じない基材を用い、粘性が小さい Si をショットしてショット面をアモルファスにすることで、TiC 改質層より硬さは低下するものの、クラック、ボイド、高低差を抑制した改質層が得られることがわかった。このことから、第 2 章で得た表面形状制御の指針の妥当性が明らかになった。

第 4 章では、第 2 章で示した表面粗さが大きい硬質な TiC 改質層に対して、第 3 章で示した Si 含有による平滑化の効果を検証した。TiC と Si を同時にショットするため、TiC 粉末と Si 粉末を混合した粉末を用いて、TiC/Si

複合電極を開発した。そして、この電極を用いてショット実験を行い、電極中の Si 混合比が改質層の表面形状、組織、硬さに及ぼす影響について検討した。その結果、TiC/Si 複合電極を用いることで、電極成分の Ti, C, Si を含む改質層が形成でき、Si 改質層には及ばないが、TiC 改質層より欠陥や高低差が少なり、これにより表面粗さは小さくなることを確認した。また、材料分析より、改質層には Ti と C が TiC の形態で存在し、Si も改質層内に均一に分布しており、Si 改質層と同様、改質層は Fe-Si のアモルファス構造を有していることが示唆された。そして、電極中の Si 混合比が大きい、すなわち TiC 混合比が小さいほど、改質層の Si 濃度は大きく、TiC 濃度は小さくなることを確認した。このことから、改質層中の Si 濃度が大きくなることで表面粗さが小さくなると考えられる。また、TiC/Si 複合改質層の硬さは、TiC 改質層には及ばないが、Si 改質層より大きくなっていることを確認した。前述の材料分析結果より、TiC/Si 複合改質層の TiC 濃度が大きくなることで、改質層の硬さは大きくなると推測される。このように、電極中の Si 混合比を変化させることで、TiC/Si 複合改質層の硬さと表面粗さが変化し、TiC 改質層と Si 改質層に対して硬さと表面粗さがそれぞれ中間的な値になる改質層を形成可能であることを明らかにした。また、粘性率が小さく Fe とアモルファスになりやすい組み合わせの元素を硬質なセラミックスのショット電極に混合することで、硬質なセラミックスが拡散した平滑でアモルファスの改質層を形成でき、電極中の混合比によって改質層の硬さと表面粗さを変化させられる可能性が示唆された。

第 5 章では、前章までで提案したプロセスにより形成した改質層の耐侵食性や摺動性を評価し、これらの改質層の有効性を検証した。まず、SUS630 に Si 改質層または TiC/Si 複合改質層を形成することで、SUS630 のみや従来の TiC 改質層と異なり、王水に対して高い耐食性が得られた。また、SUS630 に Si 改質層または TiC/Si 複合改質層を形成することで、SUS630 のみや従来の TiC 改質層、ステライト No.6 と異なり、液滴衝突に対して高い耐エロージョン性が得られた。溶融鉛フリーはんだに対しても、SUS304 に Si 改質層を形成することで、SUS304 のみと異なり、高い耐侵食性が得られた。このように改質層が王水や溶融鉛フリーはんだに侵食されないのは、表面欠陥が少なく、またアモルファスであるためであることが示された。また、液滴衝突に侵食されないのは、アモルファスであること、表面粗さが小さいこと、表面欠陥が少ないこと、硬さが大きいことの複合的な効果のためであることが示唆された。次に、FC250 に Si 改質層を形成することで、FC250 のみよりも摩擦係数が低下し、高い摺動性が得られた。摺動面の観察結果より、このように摩擦係数が低下するのは、Si 改質層に形成された凹凸が摩耗せず、凹部が油だまりとして作用したためと示唆された。以上のことから、プラズマショット法による改質層は、従来の耐摩耗用途だけでなく、耐食性、耐エロージョン性、鉛フリーはんだ耐侵食性といった耐侵食用途や、摺動用途に対しても有効であることが明らかになった。

第 6 章では本論文の結論を述べた。

本研究の成果は、微小パルス放電による電極材料付着現象を利用したプラズマショット法において、電極材料付着と表面形状形成のメカニズムを明らかにし、表面形状を制御する指針およびその妥当性を示したものであり、

工学的に高い意義を有する。また、提案したプロセスによって形成した改質層を、近年適用が期待されている耐侵食用途や摺動用途に適用できる可能性を示すものであり、工業的貢献が期待される。

論文審査結果の要旨

近年、輸送機械や産業機械などの高性能化、高付加価値化、信頼性向上のため、機能性表面の創成がさまざまな分野で検討が始まっている。従来では、蒸着法や溶射法、肉盛溶接法などの付加加工法が用いられているが、皮膜の剥離や熱変形、部分処理が困難といった各方法特有の課題を有している。これらの課題を解決する手法として、微小パルス放電による電極材料付着現象を利用した新しい手法であるプラズマショット法を提案している。本手法では、粉末成形体などを電極に用い、微小なパルス放電により電極材料を崩して基材側への移行を繰り返すことで改質層を形成する。従来法と比較して、改質層の密着性に優れ、熱変形が少ないという特長を有している。また前処理が不要であり、部分処理や内面処理も可能である。しかし機能上必要な欠陥の低減や凹凸の形成を制御できておらず、実用が制限されているのが現状である。この点について、これまでに電極材料付着現象のメカニズムが検討され、基材に到達した電極材料と基材の間で熱移動や相変化を伴いながら材料拡散することで材料が付着することが示唆されている。一方で、本現象における表面形状形成のメカニズムはほとんど検討されておらず、表面形状の制御方法は明らかにされていない。

そこで本研究では、表面形状形成と電極材料付着のメカニズムを統一的に明らかにし、耐侵食性や摺動性に優れた改質層の形成プロセスについて検討を行っている。具体的には、平滑化粒子法によるシミュレーションと実験的手法を用いて電極材料の付着特性と表面形状の形成特性を明らかにしている。そして、得られた指針に基づき表面形状を制御するプロセスを確立し、改質層の機能性を検証することで耐侵食用途や摺動用途への適用の可能性について示している。本論文はこれらの研究成果をまとめたもので、全編6章からなる。

第1章では、本研究における研究背景と研究の意義、目的について明確にしている。

第2章では、改質層の表面形状の形成特性と電極材料の付着特性を明らかにするため、電極にTiC半焼結体を用い、改質層形成過程のショット面の形状分析と材料分析を行っている。その結果、表面のクラックやポイド、高低差を低減するためには、①ショット面が脆化しない材料をショットする、②炭化物を形成しにくい、または炭化物が存在しない基材を用いる、③ショット面の粘性率が小さくなる材料をショットすることが必要であることを明らかにしている。これは、提案手法により表面形状を制御するための指針になるものであり、重要な知見である。

第3章では、粘性率が小さいSiを電極に用いた改質層形成プロセスを提案し、第2章で得た表面形状制御の指針の妥当性を、実験的に検証している。その結果、粗大な炭化物がない、またはショット過程で粗大な炭化物が生じない基材を用い、粘性が小さいSiをショットしてショット面をアモルファスにすることで、クラック、ポイド、高低差を抑制した改質層が得られることを明らかにしている。このことは、第2章で得た表面形状制御の指針の妥当性を明らかにするものであり、重要な成果である。

第4章では、TiC粉末とSi粉末を混合した粉末を用いて、TiC/Si複合電極を新たに開発し、電極中のSi混合比が改質層の表面形状、組織、硬さに及ぼす影響について検討している。その結果、TiC/Si複合電極を用いることで、電極成分のTi、C、Siを含む改質層が形成でき、かつ、表面粗さが小さくなることを確認している。これは、電極成分の混合比によって改質層の硬さと表面粗さを変化させられる可能性を示すものであり、重要な知見である。

第5章では、前章までで提案したプロセスにより形成した改質層の耐侵食性や摺動性を評価し、これらの改質層の有効性を検証している。その結果、プラズマショット法による改質層は、従来の耐摩耗用途だけでなく、耐エロージョン性、鉛フリーはんだ耐侵食性といった耐侵食用途に対しても有効であることを明らかにしている。これは本手法の実用性の観点からも重要な成果である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、微小パルス放電による電極材料付着現象を利用したプラズマショット法において、電極材料付着と表面形状形成のメカニズムを明らかにし、表面形状を制御する指針およびその妥当性を示したものであり、工業的・工学的に意義深く、機械システムデザイン工学、並びにナノ精度加工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。