

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03894

研究課題名（和文）高温微粒子ピーニングによる構造用鋼の多機能化と効果発現メカニズム

研究課題名（英文）Surface modification of structural steel by high temperature fine particle peening

研究代表者

小茂鳥 潤 (KOMOTORI, JUN)

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：30225586

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,800,000 円

研究成果の概要（和文）：金属間化合物は、優れた特性を有するものの加工性に乏しいため、利用が制限されている。本研究では、高周波誘導により加熱した金属に微粒子を高速投射することにより、被処理面を粒子と基材成分で構成される金属間化合物が創成されることを明らかにした。これにより、に、被処理面の耐食性、高温酸化性、耐摩耗性が向上すること、金属間化合物が短時間に創成されるメカニズムには燃焼合成反応が関与することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：High temperature FPP treatment was performed at 1000°C in argon atmosphere. The shot particles were prepared by mechanical milling. Ti and Al particles at molar ratios of one to three were mechanically milled by a planetary ball mill for 6 h. The treated surface was analyzed using a scanning electron microscope, an energy dispersive X-ray spectrometer, and X-ray diffraction. The reciprocating dry wear tests were also performed. A Ti-Al intermetallic compound layer consisting mainly of TiAl₃ formed on the surface of carbon steel by AH-FPP treatment. This was because the shot particles were transferred to the substrate and the aluminum and titanium in the particles reacted neither excessively nor insufficiently. The high temperature FPP treated surface showed a higher wear resistance than the un-treated surface. This was because the wear mode of carbon steel changed from abrasive wear to adhesive wear owing to the formation of the Ti-Al intermetallic compound layer on the surface.

研究分野：材料工学

キーワード：表面改質 微粒子ピーニング 耐食性 疲労特性

1. 研究開始当初の背景

高強度であるにも関わらず比較的延性の高い金属間化合物は、次世代の構造材料として、その実用化が期待されている。例えば、耐酸化性に優れ高温強度も高い Al ベースの金属間化合物 (Ti-Al 系, Ni-Al 系) は、軽量でもあるため自動車エンジン部品としての実用化も期待されている。しかしながら、この金属間化合物には加工性に劣るという致命的な欠点がある。研究代表者らは、予め機械加工により形状を創製した材料の表面に処理を施し、それにより表面のみを金属間化合物化することができれば、大幅な用途拡充につながる。

最近提案されている金属間化合物を創成するための処理としては、コールドスプレー法、反応性レーザーアトマイズ法あるいは圧延接合法などがあり、国内を中心に開発と事業展開が試みられている。しかしながら、これらの処理を施すには大がかりな装置が必要である。したがって、本研究のように簡便なシステムにより、局所的に必要な部位のみを金属間化合物化しようとする試みは行われていない。

2. 研究の目的

当該申請は、雰囲気制御下で高温に加熱した被処理材表面に種々の微粒子を高速で投射することにより、その表面を金属間化合物化するプロセスの提案と、被処理面の特性を評価し明らかにすることを研究期間内の目標として実施する。本報告ではその一例として、AIH-FPP 処理により $TiAl_3$ 被膜を創成し、その耐摩耗性評価を行った結果を述べる。

3. 研究の方法

(1) 投射粒子の作製

創成する金属間化合物の組成を制御するために、メカニカルミリングにより投射する粒子の作製を行った。具体的には、チタン粒子とアルミ粒子を混合した粒子 (以下 Ti/Al MM (Mechanical Milling) 粒子と呼ぶ) を作製した。

(2) AIH-FPP 処理

被処理材には、直径 15 mm、厚さ 3 mm の寸法・形状に機械加工した機械構造用炭素鋼 (AISI 1045) を用いた。AIH-FPP 処理は、この試験片の一方の端面を #240 ~ #1200 のエメリ紙で研磨した後にその面に対して施した。

(3) 表面改質効果の分析

被処理面の化合物同定は X 線回折装置 (XRD) を用いて行った。被処理面近傍の断面組織の観察および分析は、樹脂に埋込んだ試験片を被処理面と垂直に切断し、#240~#1200 の耐水研磨紙およびコロイダルシリカ懸濁液を用いて鏡面状に仕上げた面に対して行った。分析には、走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDX) を用いた。また、被処理断面の硬さ測定には、マイクロビッカース硬さ計を

用いた。その際の試験荷重は 0.49 N とした。

(4) 耐摩耗性評価

被膜の耐摩耗性の評価は、室温・大気環境下で往復摺動摩擦摩耗試験機を用いて行った。相手材にはアルミナボール (直径 3 mm) を使用し、試験条件は、試験荷重を 2.0 N、摺動速度を 600 mm/min、摺動間隔 8 mm、摺動回数は 14000 回とした。摩擦摩耗試験後は摩耗痕を SEM により観察し、摩耗の状況について詳細に調べた。さらにレーザー顕微鏡を用いて摩耗痕断面のプロファイルから摩耗体積を計算した。

4. 研究成果

(1) Ti/Al MM 粒子を用いた AIH-FPP 処理

Fig.1 に、作製した Ti/Al MM 粒子の SEM 観察および EDX 分析結果を示す。上段(a)は粒子表面の下段(b)は断面の観察と分析結果である。ひとつの粒子からチタンとアルミの両成分が検出されていること、また断面の分析結果から、細長く引き伸ばされたチタンが検出されていることがわかる。これは、ジルコニアボールが粒子同士の圧着、圧延および破碎を促進し、それが繰返されることで Ti/Al MM 粒子が形成されたことを示すものである。

Fig.2 にこれらの粒子の XRD 分析を行った結果を示す。同図より、Ti と Al の存在を示すピークのみが観察されていることがわかる。したがって、MM 粒子はチタンとアルミの粒子が機械的に混合されることにより形成されたものであり、両成分は合金化していないものと考えられる。

このようにして準備した Ti/Al MM 粒子を用いて炭素鋼表面に AIH-FPP 処理を施し、その試験片の縦断面を SEM により観察した結果を Fig.3 に示す。同図には同じ場所を EDX により分析した結果も示されている。これらの図より、基材表面には、チタン、アルミおよび鉄を含む厚さ 200 μm 程度の層が形成されていることがわかる。またこの層内には、空隙はほとんど認められない。

Fig.4 に、この処理面を XRD により分析した結果を示す。同図から、この改質層は $TiAl_3$ に加えて、チタンとアルミと鉄の 3 元系化合物 ($Ti_3Al_{12}Fe$) から形成されていることがわかる。さらに試験片断面のビッカース硬さを測定した結果、Fig.5 に示す通り改質層の硬さは 700HV 程まで上昇しており、そのバラつきも少ないことが明らかとなった。なお改質層直下に、硬さが緩やかに低下している領域が認められる。一般に、熔融したアルミは 900 以上の温度域では鉄への拡散が促進されることが知られている。したがって、本研究で行った AIH-FPP 処理の場合にも、移着したアルミ粒子の基材への拡散が金属間化合物被膜の形成過程で生じたものと考えられる。この拡散層の形成により、金属間化合物被膜と基材との間には明瞭な界面が消失している。このことから、AIH-FPP 処理により形成された金属間化合物被膜は、基材との密

着性にも優れるものと考えられる。

(2) 金属間化合物被膜の形成メカニズム

これまでの結果に基づき、処理温度 1000 で Ti/Al MM 粒子を用いた AIH-FPP 処理を施すことにより Fe 元素を含む Ti-Al 金属間化合物被膜が形成されるメカニズムを模式的に表すと Fig.6 のようになる。同図(a)および(b)は、IH により高温に保持した鋼に対して、圧縮ガスにより粒子を高速で投射すると、衝突の際にその表面には、チタンとアルミを含む投射粒子の一部が移着することを示している。図(c)は、移着した粒子のアルミ部分が基材からの入熱により液相となり、その結果 Al 元素が基材内部へと拡散することを示している。図(d)はアルミが拡散する過程において鉄との間で燃焼合成反応が生じ、被処理面が高温化することを表している。それにより基材表面はアルミと鉄の共晶点(約 1150)を超え半溶融状態となる(Fig.6(e))。Fig.6(f)は、半溶融状態となった基材表面に MM 粒子が連続的に衝突することで、投射粒子と基材との化学反応が促進され、Fe 元素を含む Ti-Al 金属間化合物被膜が形成されることを示している。

ここで提案する AIH-FPP 処理による金属間化合物被膜の形成メカニズムにおいて、最も重要なポイントは処理時に基材表面が半溶融状態となることである(Fig.6(e))。これにより、表面近傍のみで基材と投射粒子の反応が促進され、チタンとアルミの共晶点を超えることなく粒子混合比通りの化合物層が形成される。

(3) 摩擦摩耗試験

被処理面の耐摩耗性を検討するため、往復摺動摩擦摩耗試験を実施した。Fig.7 に、試験後の摩耗痕を SEM により観察した結果を示す。図の上段の(a)、(b)は摩耗痕の中央付近を、下段の(c)、(d)は摩耗痕の端部をより詳細に観察した結果である。同図(a)、(b)より、未処理材と比較して AIH-FPP 処理材では摩耗痕幅が僅かではあるが小さいことがわかる。また摩耗面の様相に注目すると、未処理材では筋状の激しい凹凸が認められるのに対して、AIH-FPP 処理材のそれは比較的平滑なことがわかる。さらに同図(c)に示した未処理材の摩耗痕端部には、摺動時に発生した摩耗粉の集積が認められるのに対して、(d)に示した AIH-FPP 処理材ではその集積はない。

以上のことより、未処理材ではアプレシブ摩耗を、AIH-FPP 処理材では凝着摩耗を主体とする摩耗が生じたものと考えられる。すなわち、未処理材では、相手材や摩擦試験過程で発生した摩耗粉によって試験面は摩耗するが、AIH-FPP 処理材では、相手材と接触した凹凸部の先端が塑性変形を繰返す過程で基材から取り除かれ、その結果、平滑な摩耗痕が形成されたものと考えられる。

摩耗形態が異なった要因には、未処理材と AIH-FPP 処理材の硬さの差異が挙げられる。通常、硬い材料ほどアプレシブ摩耗は生じ難

くなり摩耗量が減少する(20)-22)。AIH-FPP 処理材では表面における硬さが 700HV 程度(Fig.5)であり、未処理材(AISI 1045:200HV)と比較し大幅に上昇している。そのため、AIH-FPP 処理材ではアプレシブ摩耗が生じ難くなり、凝着摩耗を主体とする摩耗に変化したものと考えられる。硬さが 700HV 程の金属間化合物は摩耗時に脆性的な割れを生じ、その結果摩耗量が増大する場合がある。しかし Fig.7 の結果からは、摩耗痕において脆性的な割れは確認されなかった。これは、Ti-Al 金属間化合物中に Fe 元素が固溶しているためと考えられる。TiAl₃では D022 型構造の正方晶系であるが、第 3 元素としてニッケルや鉄などの元素を添加することによって面心立方晶系の L12 型構造を有する 3 元系金属間化合物が形成され、その延性は改善されることが知られている。本研究で作製した Ti-Al 金属間化合物被膜の場合には、Fe 元素が混入している。このことも、AIH-FPP 処理材において平滑な摩耗痕が得られた要因であると考えられる。

つぎに摩擦摩耗試験による摩耗量を検討するため、摩耗痕からレーザ顕微鏡を用いて摩耗体積の測定を行った。その結果に基づき、比摩耗量(mm³/N・m)を算出した結果を Fig.8 に示す。同図より、未処理材と比較し、AIH-FPP 処理材では比摩耗量は半分以下であることがわかる。これは、前述の通り、AIH-FPP 処理により基材表面の硬さが向上したことで、アプレシブ摩耗が生じにくくなったことに起因すると考えられる。

以上の結果は、AIH-FPP 処理により形成された Ti-Al 金属間化合物被膜が炭素鋼の耐摩耗性を向上させることを示すものである。

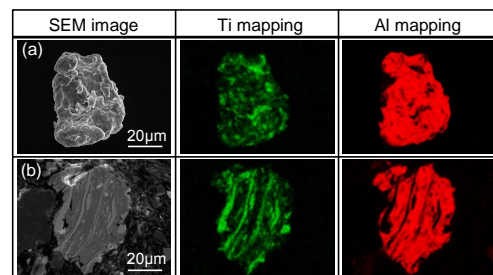


Fig.1 SEM image and EDX mapping of Ti/Al MM particles. (a)appearance and (b)cross section.

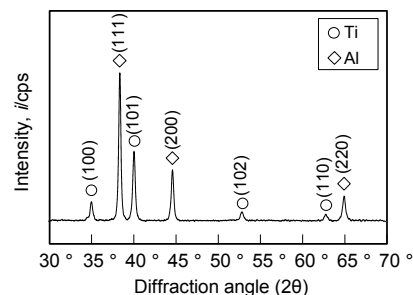


Fig.2 XRD pattern of Ti/Al MM particles.

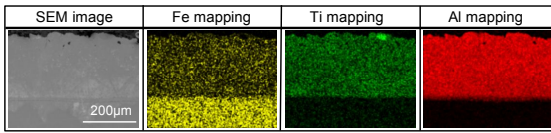


Fig.3 SEM and EDX results at the longitudinal section of the specimen treated by AIH-FPP with Ti/Al MM particles.

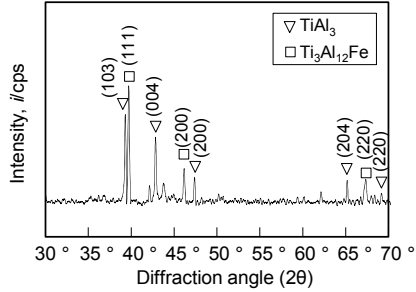


Fig.4 X-Ray diffraction pattern of the specimen treated by AIH-FPP using Ti/Al MM particles.

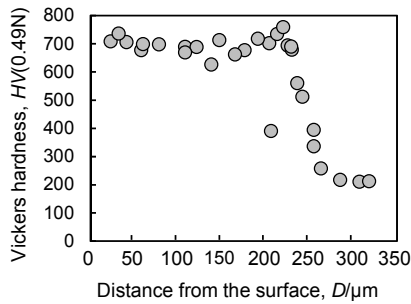


Fig.5 Vickers hardness distribution of longitudinal section of the specimen treated by AIH-FPP using Ti/Al MM particles.

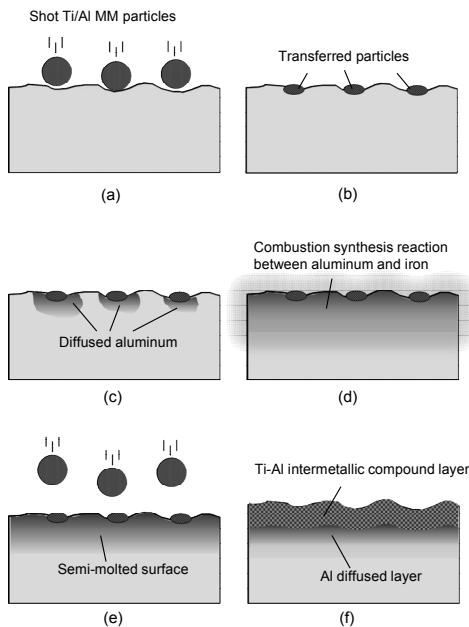


Fig.6 The illustration of the mechanism for a formation of the Ti-Al intermetallic compound layer by AIH-FPP

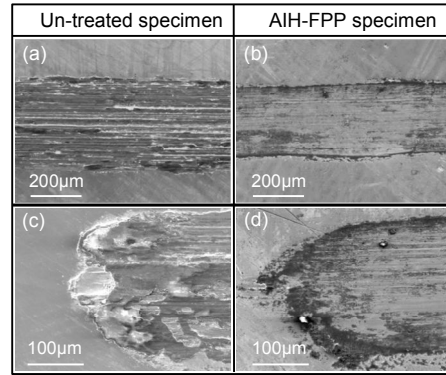


Fig.7 SEM images of the wear tracks (a) the center of the un-treated specimen, (b) the center of the AIH-FPP specimen, (c) the edge of the un-treated specimen, (d) the edge of the AIH-FPP specimen

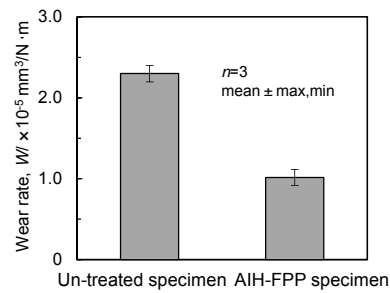


Fig.8 Wear rate of the untreated surface and the surface treated by AIH-FPP.

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 19 件)

S.Kikuchi, I.Tanaka, S.Takesue,

J.Komotori, K.Matsumoto,

Dynamic recrystallization of Fe-Cr alloys by atmospheric-controlled induction-heating fine particle peening,

Surface and Coatings Technology, 査読有, 344, 2018, pp.410-417,

10.1016/j.surfcoat.2018.03.030

Kikuchi Shoichi, Iwamae Shota,

Akebono Hiroyuki, Komotori Jun,

Kadota Keisuke,

Effect of atmospheric-controlled induction-heating fine particle peening on electrochemical characteristics of austenitic stainless steel,

Surface and Coatings Technology,

査読有, 334, 2018, pp.189-195,

10.1016/j.surfcoat.2017.08.001

S.Takesue, H.Akebono, M.Furukawa,

S.Kikuchi, J.Komotori, H.Nomura,

Effect of Cr Diffused Layer Formed by

AIH-FPP Treatment on Adhesion of DLC Films to a Carbon Steel Substrate, Materials Transactions, 査読有, Vol.59, No.4, 2018, pp.642-647, 10.2320/matertrans.M2017367
武末翔吾, 曙紘之, 古川瑞樹, 菊池将一, 小茂鳥潤, 野村博郎, AIH-FPP 処理により形成した Cr 拡散層が DLC 薄膜の密着性に及ぼす影響, 日本金属学会誌, 査読有, Vol.81, No.7, 2017, pp.352-357, 10.2320/jinstmet. J2017006
齋藤周也, 武末翔吾, 小茂鳥潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, メカニカルミリングにより作製した粒子を用いた AIH-FPP 処理による TiAl₃ 被膜の創成と耐摩耗性の評価, 日本金属学会誌, 査読有, Vol.81, No.6, 2017, pp.288-293, 10.2320/jinstmet. J2016063
齋藤周也, 武末翔吾, 小茂鳥潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, AIH-FPP 処理によるチタン合金表面の Ti-Al 金属間化合物化プロセスの検討, 砥粒加工学会誌, 査読有, Vol.61, No.3, 2017, pp.145-150, https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsat/61/3/61_145/_pdf/-char/ja
S.Ota, H.Akebono, S.Kikuchi, K.Murai, J.Komotori, K.Fukazawa, Y.Misaka, K.Kawasaki, Surface Modification of Carbon Steel by Atmospheric-Controlled IH-FPPTreatment Using Mixed Chromium and High-Speed Steel Particles, Materials Transactions, 査読有, Vol.57, No.10, 2016, pp.1801-1806, 10.2320/matertrans.M2016141
片山大輔, 亀山雄高, 佐藤秀明, 眞保良吉, ダイヤモンド/鋼複合粒子を用いた微粒子ピーニングによる摩擦摩耗特性の改善, 砥粒加工学会誌, 査読有, Vol.60・7, 2016, p.p386-392
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsat/60/7/60_386/_pdf/-char/ja
張堯, 清水一道, 楠本賢太, 田村和宏, 原宏哉, 伊藤淳, Fe-C-Cr-Mo-W-V 系多合金白鑄鉄の高温エロージョン摩耗特性に及ぼす Co 添加の影響, 鑄造工学, 査読有, 第 88 巻第 5 号, 2016, pp.246-251, 10.11279/jfes.88.246
菊池将一, 小茂鳥潤, Ti-6Al-4V 合金の大気酸化挙動に及ぼす微粒子ピーニングの影響, 日本金属学会誌, 査読有, Vol.80, No.2, 2016, pp.114-120, 10.2320/jinstmet.J2015036
太田俊平, 村井一恵, 小茂鳥潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, 川寄一博, クロム/高速度工具鋼混合粒子を用いた真空置換 AIH-FPP 処理による炭素鋼の表面改質, 日本金属学会誌, 査読有, Vol.79 No.10, 2015, pp.491-496,

10.2320/jinstmet.JAW201511
Kenta Kusumoto, Kazumichi Shimizu, Xinba Yaer, Hiroya Hara, Kazuhiro Tamura, Hideki Kawai, High erosion-oxidation performance of Fe-based Nb or V containing multi-component alloys with Co addition at 1173K
Materials and Design, 査読有, Vol.88, 2015, pp.366-374, 10.1016

〔学会発表〕(計 19 件)

武末翔吾, 齋藤周也, 小茂鳥潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, 川寄一博, Ti 合金に AIH-FPP (雰囲気制御高周波誘導加熱微粒子ピーニング)を用いて創成した金属間化合物被膜の表面特性, 日本熱処理技術協会第 83 回春季講演大会, 2017

宮谷厚志, 森田辰郎, 小茂鳥潤, 下平英二, 熊谷正夫, ピーニング処理を施した Ti-6Al-4V 合金の表面層性状と疲労強度の関係, 日本材料学会第 66 期講演会, 2017

Yutaka Kameyama, Double Fine Particle Peening to Create Tribological Surface Enriched with Carbon-Black and Diamond, 13th International Conference on Shot Peening(ICSP13), 2017

渡邊一敬, 齋藤周也, 武末翔吾, 深沢剣吾, 小茂鳥潤, AIH-FPP 処理を用いた Al 元素の拡散による純チタン表面の Ti-Al 金属間化合物化, 日本金属学会, 2016

田中一光, 武末翔吾, 小茂鳥潤, 松本圭司, AIH-FPP 処理による Fe-Cr 合金表面の結晶粒微細化, 日本金属学会, 2016

宮谷厚志, 森田辰郎, 刈屋翔太, 小茂鳥潤, 下平英二, 熊谷正夫, Ti-6Al-4V 合金の疲労強度に及ぼす微粒子衝突処理およびショットピーニングの効果, 2016

Shuya Saito, Jun Komotori, Formation of Ti-Al intermetallic compound layer on Titanium alloy Surface by AIH-FPP Treatment, 9th Pacific Rim International Conference on Advance Materials and Processing(PRICM9), 2016

Yutaka Kameyama, Yasuhiro Fujioka, Hiroki Okada, Kota Endo, Hideaki Sato, Ryokichi Shimpo, Effect Of Hybridized Shot Particles Fabricated By Mechanical Milling On The Material Transfer During

Peening Process , International Conference on Surface Modification Technologies(SMT30) , 2016
KITA Akihiro, OMIYA Masaki,
OTA shunpei and KOMOTORI Jun ,
Measurement of Dynamic Mechanical Properties by Collision of Hard Particles ,The10th Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength:APCFS2016 , 2016
太田俊平, 菊池将一, 小茂鳥潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, 川寄一博, ガスブローを併用した高周波誘導加熱によるチタン表面の酸化皮膜除去, 第23回機械材料・材料加工技術講演会, 2015
北晃弘, 相羽勇介, 太田俊平, 村井一恵, 大宮正毅, 小茂鳥潤, ショットピーニングにおける反発係数の測定と硬さ試験への応用, 日本機械学会 2015年度年次大会, 2015
太田俊平, 菊池将一, 曙紘之, 大宮正毅, 小茂鳥潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, 川寄一博, 真空置換型 AIH-FPP 処理システムを用いて表面窒化した工業用純チタンの表面特性評価, 2015年度砥粒加工学会学術講演会, 2015
OTA Shumpei, MURAI Kazue, OMIYA Msaki, KOMOTORI Jun, FUKAZAWA Kengo, MISAKA Yoshitaka, KAWASAKI Kazuhiro, Surface Nitriding of Titanium Using Atmospheric-controlled IH-FPP Treatment, 12th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials, 2015

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 6 件)

名称: チタン材の表面窒化処理方法
発明者: 小茂鳥潤, 太田俊平, 深沢剣吾, 三阪佳孝, 川寄一博

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 15/569,988

出願年月日: 2017年10月27日

国内外の別: 国外

名称: 表面処理装置及び表面処理方法
発明者: 佐々木拓磨, 福岡隆弘, 小茂鳥潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, 川寄一博

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-064579

出願年月日: 2016年03月28日

国内外の別: 国内

名称: 鋼材の表面処理方法
発明者: 角田佳介, 小茂鳥潤, 岩前翔大, 三阪佳孝, 深沢剣吾,

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2015-142852

出願年月日: 2015年7月17日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

Komotori Lab

<http://komotori.mech.keio.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小茂鳥 潤 (KOMOTORI Jun)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号: 30225586

(2) 研究分担者

亀山 雄高 (KAMEYAMA Yutaka)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号: 20398639

大宮 正毅 (OMIYA Masaki)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号: 30302938

曙 紘之 (AKEBONO Hiroyuki)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 50447215

清水 一道 (SHIMIZU Kazumichi)

室蘭工業大学・工学研究科・教授

研究者番号: 60206191

菊池 将一 (KIKUCHI Shoichi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 80581579

森田 辰郎 (MORITA Tatsuro)

京都工芸繊維大学・機械工学系・教授

研究者番号: 90239658

(3) 連携研究者

()

(4) 研究協力者

()