摩擦改質と浸炭熱処理援用による表面改質層を有する合金鋼の 海水中における耐食性と摩擦・摩耗特性*

陳 函** 大和田 貴理子*** 菅 原 隆 志****
藤 野 俊 和***** 地 引 達 弘*****

Corrosion Resistance, Friction and Wear Characteristics in Seawater of Alloy Steel with
Surface Modification Layers Produced by Friction Reforming Technique and Carburizing

By Chen Han, Kiriko Owada, Takashi Sugawara, Toshikazu Fujino, Tatsuhiko Jibiki

Our research team applied surface modification processes to alloy steel to improve its corrosion and wear resistance, especially in seawater. The processes included fine powder intrusion, post processing, carburizing and zinc coating. Two different kinds of powder, Cr and Mo, were used for powder intrusion. After the modification, corrosion and friction tests were conducted on the specimens. The results showed that the modified materials demonstrated excellent wear resistance and anti-corrosion properties.

1. はじめに

海洋資源の利活用は、今後ますます進展してくるものと考えられ¹⁾、それに伴い海洋資源探査機器・構造物等の性能や信頼性の向上が重要となっている。これらには、多くの摩擦部分や微小なすべりを伴う継手等の接触部分がある。このような部分に使用される材料には強度が高く海洋環境下で使用可能な耐食性と優れたトライボロジー特性（低摩擦・耐摩耗性）を有することが要求される。しかし、これらを海洋環境の汚染なく満足する摩擦材は強度・耐久性に難がある高分子材料を除けばほとんどない。ステンレス鋼やチタン合金などは、耐食性と強度の面で優れているが、これらはいずれもトライボロジー特性に難がある。一方、工業的に広く使用される炭素鋼や合金鋼などを海洋環境下で使用するためには、これら材料の耐食性を向上させることが必要不可欠である。

筆者らの研究グループでは、材料表面に硬質微細粉末を含む改質層を、摩擦を利用して創生する技術（以下、摩擦改質と称する）の開発に取り組んでいる²⁾。本研究では、強度の高い金属に耐食性と低摩擦・耐摩耗性を摩擦改質により付与し、海水中で利用できる摩擦材を開発することを目的とする。

既報³⁻⁶⁾では、代表的な耐食性材料であるチタン合金およびステンレス鋼に摩擦改質にて改質層を施すことにより、基材よりも海水中における耐摩耗性が向上することを示した。さらに、摩擦改質を用いて、工業材料として広く使用されている炭素鋼⁷⁾と合金鋼⁸⁾への耐食性と耐摩耗性の付与を試み、有益な成果を得ている。しかし、摩擦改質において硬質微細粉末の基材への密着性がやや劣るという問題がある。

本報では、このような摩擦改質法の問題を克服する方法の一つとして既存技術である浸炭熱処理に着目する。すなわち基材表面・表層に埋入あるいは冷間溶着⁹⁾した微細粉末を外部からの熱エネルギーにより拡散接合させて、基材と微細粉末の密着性を上げようとするものである¹⁰⁾。SCM420 合金鋼に、耐食性と低摩擦・耐摩耗性を付与することを目的として、摩擦改質と浸炭熱処理を併用して表面改質層を

*原稿受付 平成29年5月15日。

** 東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科

*** 東京海洋大学海洋工学部海洋電子機械工学科

**** 東京海洋大学学術研究院海洋電子機械工学部門

***** 正会員 東京海洋大学学術研究院

海洋電子機械工学部門

(東京都江東区越中島 2-1-6)

施し、それら材料の人工海水中における耐食性と摩擦・摩耗特性を解析し評価したので報告する。

2. 表面改質層の作成方法

SCM420 合金鋼に摩擦改質処理と浸炭熱処理および亜鉛被覆処理の順に改質処理を施して表面改質層を生成する。図 1 は、摩擦改質方法を示す。まず図 1(a)に示すように $N_R: 60\text{rpm}$ で回転する直径 10mm の SCM420 合金鋼に $N_T: 570\text{rpm}$ で回転する WC 製 4 枚刃の直径 8mm エンドミル工具を W :

(b) Post processing
Fig. 1 Friction reforming technique

Fig. 2 Carburizing process

98N の荷重で押し付けながら $V_T: 0.1\text{mm/s}$ の速度で移動させる。この際、硬質粉末を工具の回転に伴い、工具側面のらせん状溝に沿って工具と丸棒の接触部に間断なく供給する必要があることから、硬質粉末には、比較的摩耗特性に優れている Mo 粉末または Cr 粉末に平均粒径 $50\mu\text{m}$ の高速度鋼 : HSS 粒子を体積比 1:9 の割合で混合し流動性を高めたものを使用する。この工程を 2 回繰り返した後、図 1(b)に示す後処理を施す。形成した摩擦改質層の表面を油で潤滑しつつ、先端に DLC 膜を被覆した WC 製円錐形状工具にて摩擦することにより摩擦改質層の表面の粗さを小さく整える。

次に、摩擦改質層の硬化、摩擦改質層と基材との密着力の向上およびそれに伴う耐摩耗性の向上を目的に浸炭熱処理を行う。図 2 は、浸炭熱処理の工程を示す。930°C の炭素雰囲気中にて約 7 時間熱処理した後、830°C の炭素雰囲気中にて 1.5 時間熱処理し、その後 20°C の油に浸けて冷却し、最後に 180°C の大気雰囲気中にて 1.5 時間の焼き戻し作業を行う。

最後に、海水中での耐食性・耐摩耗性を向上するため犠牲防食効果を期待して、図 3 に示す亜鉛被覆処理⁸⁾を施す。 $N_{Rz}: 60\text{rpm}$ で回転する摩擦改質処理と浸炭熱処理を施した改質層に $N_{Tz}: 2000\text{rpm}$ で回転する直径 10mm の亜鉛ピンを $W_z: 15\text{N}$ の荷重で押し付けながら $V_{Tz}: 0.1\text{mm/s}$ の速度で移動させることにより、亜鉛を改質層表面に溶着する。この

Fig. 3 Zinc coating mechanism

工程では、亜鉛ピンと改質層が直接接触した状態で摩擦されるので、 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ の高温が発生する。なお、これらの改質処理、後処理および亜鉛被覆処理の条件は、これまでの著者らの先行研究^{2-8),10)}において試行錯誤を繰り返して決定されたものであり、基材表面に実用上使用できる改質層が形成された条件である。浸炭熱処理は工業上最も一般的な条件のもとで施した。

以降、SCM420 合金鋼に浸炭熱処理と亜鉛被覆処理を施したものを合金鋼材 (Alloy steel) と称する。

(a) Mo modified material

(b) Cr modified material

Fig. 4 Surface roughness of the modified materials

Fig. 5 Results of hardness test

SCM420 合金鋼に Mo 粉末または Cr 粉末により摩擦改質処理を施し、その後浸炭熱処理と亜鉛被覆処理を施して表面改質層を形成したものをそれぞれ Mo 改質材 (Mo modified material) または Cr 改質材 (Cr modified material) と称する。

3. 表面改質層を有する SCM420 合金鋼の特徴

3.1 表面粗さ

図 4 は Mo 改質材および Cr 改質材の軸方向における表面粗さ形状の一例を示す。Mo 改質材表面の算術平均粗さ $Ra^{11)}$ は $1.4\mu\text{m}$ 、十点平均粗さ $Rz_{JIS}^{11)}$ は $10.8\mu\text{m}$ であり、Cr 改質材表面の $Ra^{11)}$ は $0.9\mu\text{m}$ 、 $Rz_{JIS}^{11)}$ は $5.9\mu\text{m}$ である。なお、改質材の表面は軸方向および円周方向ともに方向性のない粗さを持つ面になることが示されている²⁾。よって改質材表面の円周方向の粗さは、計測された軸方向のそれと同等であると考えられる。合金鋼材表面の $Ra^{11)}$ は $0.1\mu\text{m}$ 、 $Rz_{JIS}^{11)}$ は $1.5\mu\text{m}$ である。Mo 改質材表面と Cr 改質材表面の粗さは合金鋼材のそれと比べて大きい。これは Mo 粉末または Cr 粉末の流動性を高めるために混合した高速度鋼:HSS 粒子が SCM420 合金鋼の被覆面に衝突し、その被覆面に微細な凹凸形状が形成されたためと考えられる。

3.2 硬さの分布

図 5 は、押込荷重 0.49N のマイクロビッカース硬さ試験により得られた材料の深さ方向における硬さ分布を示す。浸炭熱処理された SCM420 合金鋼の最表面の硬さと Cr 粉末による摩擦改質処理と浸炭熱処理を施した材料の最表面のそれはほぼ同等であるのに対して、Mo 粉末による摩擦改質処理と浸炭熱処理を施した材料の最表面の硬さはそれらより高い値を示した。表面から $500\mu\text{m}$ の間において Cr 粉末による摩擦改質処理と浸炭熱処理を施した材料は浸炭熱処理された SCM420 合金鋼および Mo 粉末による摩擦改質処理と浸炭熱処理を施した材料より低い硬さを示した。表面から $1500\mu\text{m}$ より深い位置にお

いては改質処理の影響が小さく、それら 3 種類の材料はほぼ同じ硬さを示した。

3.3 断面元素分析

改質層の構成を調べるため、EPMA (Electron probe micro-analyzer) による元素分析を行った。図 6 は、Mo 粉末による摩擦改質処理を施した SCM420 合金鋼の断面 EPMA 分析結果を、図 7 は、Mo 粉末による摩擦改質処理と浸炭熱処理を施した SCM420 合金鋼の断面 EPMA 分析結果を、図 8 は、Cr 改質材の断面 EPMA 分析結果を示す。図 6 から図 8 において、白色、赤色、黄色、緑色、青色、紫色の順にそれぞれの元素が多く存在していることを示す。

図 6 において Mo 元素は表面近傍に島状に多く存在している。これに対して浸炭熱処理を施すと、図 7 に示すように Mo 元素は最表面から約 50 μm の深さまで拡散する。一方、Cr 元素の分布に着目すると、最表面に Cr の濃化が確認される。また最表面から約 50 μm までの深さで、粒界の Cr 欠乏域が生じる。表層約 10 μm の粒界に沿って Cr 元素と O 元素が共に存在し Cr 酸化物が生成されている。図 8 に示す Cr 改質材において、Cr 元素と O 元素に着目すると、図 7 に示す Mo 粉末による摩擦改質処理と浸炭熱処理を施した SCM420 合金鋼と同様に、表層約 10 μm の粒界において Cr 元素と O 元素がそれぞれ存在し、Cr 酸化物が生成されている。最表面から深さ約 50 μm までの深さにおいては、粒界の Cr 欠乏域が生じている。これらの結果について考察する。原子の拡散とは原子が化学ポテンシャルの勾配に沿って移動する現象¹²⁾である。原子の平均移動距離つまり拡散距離は式(1)に示すアレニウスの式により求められる拡散係数 D に依存する¹³⁾。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

ここで、 D_0 は振動数因子、 Q は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。式(1)より拡散

係数は、温度が高いほど大きくなるので原子はより拡散しやすいと考えられる。よって浸炭熱処理を施すことにより材料の温度が上昇したので Mo 元素が材料内部に拡散したと考えられる。

一方 Cr 元素は、浸炭時の雰囲気ガス中に存在する CO_2 、 O_2 、 H_2O 等と結びついて酸化し¹⁴⁾、主に表面の粒界において Cr 酸化物を生成したと考えられる。この Cr 酸化物が形成されることでそれに接する合金素地では Cr の固溶濃度が減少し¹⁵⁾、それを補うように材料内部から表面に向かって Cr が拡散することにより、表面での Cr 濃化現象と表層約 50 μm での Cr 欠乏域が生じたと考えられる¹⁶⁾。また、結晶粒界は粒内に比べると原子のすきまが多く拡散が起こりやすい¹⁷⁾ので、安定な酸化物が粒界に生成されたと考えられる。

4. 評価試験結果と考察

4.1 人工海水浸漬試験

各種材料の耐食性を調べるため、人工海水浸漬試験を実施した。各試験片を長さ 10mm に切断し、切断面には防食塗料を塗布した。その後、試験片を超音波洗浄し、長さ 58mm、奥行き 45mm、高さ 18mm のアクリル製容器に入れ、人工海水を上切断面が完全に浸漬するまで注いだ。人工海水の蒸発を抑えるためにアクリル製容器は密閉した。図 9 は、雰囲気温度 25 $^{\circ}\text{C}$ の環境下で 28 日間実施した試験の結果を示す。比較のため SCM420 合金鋼に浸炭熱処理を施した材料（亜鉛被覆処理をしていない材料）の試験結果もあわせて示す。SCM420 合金鋼に浸炭熱処理を施した材料では、浸漬後 5 時間経過すると赤さびが生じる。一方、他の試験片には目立った変化はないが、周囲に気泡が生じる。この気泡は、亜鉛が犠牲陽極となってイオン化した際に生じる水素ガスと考えられる。浸漬後 7 日間経過すると、SCM420 合金鋼に浸炭熱処理を施した材料では、防食塗料が施されていない側面全体が赤さびで覆われる。これに対して、改質処理が施された試験片では、部分的に

赤さびが生じる。浸漬後 14 日および 28 日間経過した試験片を見ると、Mo 改質材および Cr 改質材は、他の試験片に比べて赤さびが少ない。よって Mo 改

Fig. 6 Elemental analysis result by EPMA on cross-section of SCM420 which is subjected to modification process by Mo powder

Fig. 7 Elemental analysis results by EPMA on cross-section of SCM420 which is subjected to modification process by Mo powder and carburizing process

Fig. 8 Elemental analysis results by EPMA on cross-section of Cr modified material

質材と Cr 改質材は合金鋼材および SCM420 合金鋼に浸炭熱処理を施した材料と比較して耐食性が向上していると考えられる。これは、3.3 節にて述べた改質層表面にある Cr 酸化物が不動態化皮膜を形成したことによる効果¹⁸⁾と亜鉛を被覆したことによる防食効果に起因すると考えられる。図 10 は、一例として Cr 改質材の窪みが形成されている箇所の EPMA による元素分析結果を示す。窪み部の表面において亜鉛元素が存在している。著者らの過去の研究⁸⁾より、亜鉛が材料近傍に存在すると材料全体にわたって一定の防食効果を発揮することが明らかになっている。なお、図 9 において人工海水浸漬後 7 日間が経過すると、亜鉛被覆処理を施した Mo 改質材および Cr 改質材にも赤さびを生じる。これは被

Fig. 9 Results of artificial seawater immersion tests

Fig. 10 Elemental analysis results by EPMA on cross-section of Cr modified material

覆された亜鉛の一部が海水中に溶出したためと考えられる。

4.2 往復動摩擦摩耗試験

各種材料の摩擦特性と耐摩耗性を評価するため、図 11 に示す交差円筒方式による点接触往復動摩擦摩耗試験を行い、摩擦力の時間変化を得た。試験片には合金鋼材、Mo 改質材および Cr 改質材を、相手材には人工海水中における耐食性を考慮して、マルテンサイト系ステンレス鋼(SUS440C:HV660)を使用した。試験条件は、大気雰囲気中の無潤滑条件下および人工海水中において鉛直方向の負荷荷重 4.9N、周波数 1Hz、振幅 20mm、繰り返し数 21600 回で試験時間は 6 時間とした。

Fig. 11 Crossed-cylindrical configuration

Fig. 12 Friction behavior in dry atmosphere and artificial seawater

図 12 は、図 11 に示す点接触往復動摩擦摩耗試験により得られた大気雰囲気無潤滑条件下および人工海水中における各種材料の摩擦係数と繰り返し数の関係を示す。同図より大気雰囲気無潤滑条件下において、Mo 改質材および Cr 改質材と SUS440C の摩擦係数は概ね 0.85 から 0.95 であり、これらの摩擦係数値は合金鋼材と SUS440C のそれより大きくなった。人工海水中において、合金鋼材と SUS440C の摩擦係数は、しゅう動初期において 0.50 程度の値を示したが、その後低下し概ね 0.25 で安定した。Mo 改質材および Cr 改質材と SUS440C の摩擦係数は、繰り返し数が 2500 程度になると、合金鋼材と SUS440C のそれより大きくなった。

図 13 は、大気雰囲気無潤滑条件下における往復回数 21600 回の往復動摩擦摩耗試験を実施後に、合金鋼材表面に形成された摩耗痕とその断面形状の一例を示す。図 14 は大気雰囲気無潤滑条件下および人工海水中における往復動摩擦摩耗試験により得られた各種材料の摩耗体積 V を示す。摩耗体積 V は摩耗痕の形状を 2 次曲面と仮定して算出した次式より得られる。

Fig. 13 Wear scars and their depth of alloy steel in dry atmosphere

Fig. 14 Total wear volume of each material

$$V = 0.5\pi abh \quad (2)$$

ここで、 a と b はそれぞれ図 13 に示される摩耗痕の長径と短径の半分であり、 h は摩耗痕の深さである。図 14 に示す各材料の摩耗体積を求める際に測定した摩耗痕の深さと図 7 および図 8 に一例を示す断面 EPMA による元素分析結果を見比べると、摩耗痕深さは、改質処理の影響が小さい主に基材である SCM420 合金鋼の主要元素が分布する層に達している可能性が高いと考えられる。図 14 より、大気雰囲気無潤滑条件下では、Cr 改質材の摩耗量が最も少ない。Mo 改質材および Cr 改質材の摩耗量は合金鋼材のその半以下となり、優れた耐摩耗性向上効果を示す。人工海水中においても Mo 改質材および Cr 改質材は合金鋼材より優れた耐摩耗性を示す。

以上の結果より、改質材の摩擦特性と摩耗特性に明確な相関が得られないことから、両特性の支配要因が異なると考えられる。大気雰囲気無潤滑条件下および人工海水中における Mo 改質材および Cr 改質材と SUS440C の摩擦係数が、合金鋼材と SUS440C のそれより大きくなるのは、3.1 節で示したように Mo 改質材および Cr 改質材の表面粗さが合金鋼材のそれより大きいことが影響していると考えられる。材料同士間の摩擦係数が大きくなると、しゅう動部が摩擦熱により高温になることが考えられるので、実用上改質材の摩擦係数は小さいことが望ましい。このためには改質材表面の粗さを更に小さくすることが有効であると考えられる。一方、大気雰囲気無潤滑条件下および人工海水中において、Mo 改質材および Cr 改質材の摩耗が合金鋼材のそれよ

り小さく優れた耐摩耗性を示すのは、基材表面・表層に埋入あるいは冷間溶着⁹⁾した Mo 粉末および Cr 粉末³⁾の優れた耐摩耗性効果とそれら微細粉末が浸炭熱処理による外部からの熱エネルギーにより拡散接合し、基材と微細粉末の密着性が向上したことによる効果および 3.3 節に示したように改質材の表層に形成された Cr 酸化物の耐摩耗性向上効果²⁰⁾によるものと考えられる。材料の耐摩耗性をより高めるためには摩耗特性に優れた微細粉末を基材により強固に密着させることが重要であると考えられる。

5. まとめ

本報では SCM420 合金鋼に Mo 粉末および Cr 粉末による摩擦改質処理を行い、その後浸炭熱処理と亜鉛被覆処理を施して表面改質層を形成した Mo 改質材および Cr 改質材の EPMA による断面元素分析および耐食性と摩擦・摩耗特性の解析をし、以下の結論を得た。

- 1) SCM420 合金鋼に Mo 粉末による摩擦改質処理と浸炭熱処理を施すと、Mo 元素は材料内部に拡散する。一方、Cr 元素は表層に集まり酸化物が生成される。これは、Cr 粉末による摩擦改質処理と浸炭熱処理を施した SCM420 合金鋼においても同様の現象が生じる。
- 2) Mo 改質材と Cr 改質材は合金鋼材に比べて海水中の耐食性が向上した。
- 3) 大気雰囲気無潤滑条件下と人工海水中において、Mo 改質材および Cr 改質材と SUS440C の摩擦係数は、合金鋼材と SUS440C のそれより大きくなることもある。
- 4) Mo 改質材と Cr 改質材は大気雰囲気無潤滑条件下と人工海水中において、優れた耐摩耗性向上効果を示した。

参考文献

- 1) Headquarters for Ocean Policy, The fiscal 2009

- policy relating to the situation of the oceans and oceans, The Secretariat of the Headquarters for Ocean Policy, (2009) 17-27.
- 2) M. Shima and H. Akita, A rubbing technique to form surface films made of fine particles, *Journal of Japanese Society of Tribologists*, 56-10 (2011), 591-596.
 - 3) S. Ito, M. Shima, T. Sugawara, T. Jibiki, H. Akita, H. Amezawa and A. Onuki, Basic study on development of friction material used in seawater –friction and wear properties of modified layer formed by rubbing powder–, *Journal of JIME*, 45-2 (2010), 121-127.
 - 4) M. Shima, T. Huang, Y. Konda, T. Sugawara and T. Jibiki, Fretting wear of DLC film coated on SUS304 stainless steel –The Wear property in seawater and its improvement–, *Journal of JIME*, 49-2 (2014), 98-105.
 - 5) C. Han, M. Shima, T. Sugawara and T. Jibiki, Wear resistance property of stainless steel modified by friction reforming, *Tribology Online*, 10-2 (2015), 147-155.
 - 6) C. Han, T. Sugawara, T. Jibiki and S. Ito, Effects of friction modification on the wear resistance properties of a titanium alloy under seawater conditions, *Journal of JIME*, 51-3 (2016), 117-124.
 - 7) M. Shima, T. Sugawara, Y. Konda, H. Akita and T. Jibiki, A basic study on improvement of corrosion and wear properties of carbon steel, *Journal of JIME*, 48-2 (2013), 112-118.
 - 8) M. Shima, Y. Konda, T. Sugawara, S. Ito and T. Jibiki, On improvement of wear resistant properties of DLC film coated on Cr-Mo steel in seawater, *Journal of JIME*, 47-2 (2012), 139-146.
 - 9) Japanese Society of Tribologists (ed.), *Tribology Dictionary*, Yokendo, (1995), 259.
 - 10) M. Shima and K. Nimura, Friction reforming technique with heat treatment, *Science of Machine*, 67-6 (2015), 466-471.
 - 11) Japan Industrial Standards, JIS B 0601:2013, (2013).
 - 12) M. Enomoto, *Material Science Series, Phase Transformation of Metal—Science Introduction of the Material Structure—*, (2000), 95, UCHIDA ROKAKUHO.
 - 13) K. Sugimoto et al., *Material Histology*, (1991), 76, Asakura Publishing.
 - 14) K. Kawata, *Nitriding, Carburizing, Plasma CVD to Really Understand Well – The Basics and Application of the Function Surface Reforming Process—*, (2012), 206, The Nikkan Kogyo Shinbun.
 - 15) Y. Saito, *JME Material Science, The Metal High Temperature Oxidation*, (2013), 104, UCHIDA ROKAKUHO.
 - 16) M. Ichihara and S. Kakuwa, Study on the abnormal surface structure in gas-carburized steel, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 30-3 (1966), 307-312.
 - 17) M. Enomoto, *Material Science Series, Phase Transformation of Metal—Science Introduction of the Material Structure—*, (2000), 116, UCHIDA ROKAKUHO.
 - 18) W. Liu, Q. Zhou, L. Li, Z. Wu, F. Cao and Z. Gao, Effect of alloy element on corrosion behavior of the huge crude oil storage tank steel in seawater, *Journal of Alloys and Compounds*, 598 (2014), 198-204.
 - 19) H. Nakahira and T. Oka, Surface modification by plasma spray process, *Journal of the Japan Welding Society*, 56-4 (1987), 217-222.

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 JP17K06959 の助成を受けて実施したものである。実験に協力頂いた東京海洋大学名誉教授志摩政幸先生ならびに当時、東京海洋大学学生の草野公典氏および小杉紗和花氏に感謝申し上げる。