雰囲気制御 IH-FPP 処理による 構造用鋼(S45C)の表面改質

伊藤 達也^{1,*1} 菊池 将一^{1,*1} 亀山 雄高^{2,*2} 小茂鳥 潤³
深沢 剣吾⁴ 三阪 佳孝⁴ 川 寄 一 博⁴

¹慶應義塾大学大学院理工学研究科総合デザイン工学専攻

²独立行政法人理化学研究所

³慶應義塾大学理工学部機械工学科

⁴高周波熱錬株式会社技術本部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 8 (2010), pp. 533-539
© 2010 The Japan Institute of Metals

Development of an Atmospheric Controlled IH-FPP Treatment System and Its Application to Structural Steel

Tatsuya Ito^{1,*1}, Shoichi Kikuchi^{1,*1}, Yutaka Kameyama^{2,*2}, Jun Komotori³,
Kengo Fukazawa⁴, Yoshitaka Misaka⁴ and Kazuhiro Kawasaki⁴

¹School of Integrated Design Engineering, Graduate School of Science and Technology, Keio University, Yokohama 223-8522

²RIKEN, Wako 351-0198

³Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Technology, Keio University, Yokohama 223-8522

⁴Technical Headquarters, Neturen Co., Ltd., Hiratsuka 254-0013

An atmospheric controlled IH-FPP (Induction Heating and Fine Particle Peening) treatment system was developed. Using the system, the surface of ordinary structural steel was modified with Cr shot particle at room temperature, 500°C, 700°C and 900°C in atmosphere of either argon and air. The treated surfaces were characterized using a scanning electron microscope (SEM), an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX), an X-ray diffractometer (XRD) and an X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In the case of the specimen treated in argon atmosphere, a relatively thick and uniform Cr rich layer was formed at the surface. The thickness of the layer was changed with an increase in temperature, the higher the temperature, the thicker the layer. In the case of the specimen treated in air, however, an oxidized scale was formed on the treated surface instead of a Cr rich layer. The results of the experiments prove that atmospheric controlled IH-FPP treatment successfully creates a Cr rich surface layer. The specimen treated by atmospheric controlled IH-FPP showed higher corrosion resistance compared to that of the untreated specimen, the higher the thickness of the Cr rich layer, the higher the corrosion resistance.

(Received February 10, 2010; Accepted May 21, 2010)

Keywords: surface modification, fine particle peening, induction heating, atmospheric control, induction heating and fine particle peening (IH-FPP) system, corrosion

1. 緒 論

機械や構造物を構成する部材には、優れた疲労特性や耐摩耗性、耐食性などが同時に要求されることがある。そのため、部材に対しては様々な表面改質処理が施されることが多い。なかでも直径数十 μm の粒子を高速で被処理材に投射する微粒子ピーニング(Fine Particle Peening: FPP)は、被処理材の表面に高い圧縮残留応力を付与できる¹⁻³⁾ため、部材の高疲労強度化を目的として広く実用化されている。

近年この FPP 処理により、被処理面に投射粒子の構成元素が移着することが報告されており⁴⁻⁶⁾、材料表面の化学組

成を変化させる簡便な表面改質手法としても注目を浴びている。これまでに著者らは、この移着現象について検討を行い、Fig. 1 の模式図に示すようなメカニズムを提案⁴⁾している。また、ダイヤモンドライクカーボン膜の密着性を改善させるための前処理としての利用の可能性も検討^{5,6)}している。

FPP 投射粒子の移着現象は、微粒子の衝突に伴う被処理面の温度上昇が一つの要因と考えられている⁷⁾。著者らはこの点に着目して、高周波誘導加熱(Induction Heating: IH)装置と FPP 処理装置を組み合わせた高周波誘導加熱微粒子ピーニング(IH-FPP)処理システムを構築し、構造用鋼に対して高温で粒子を投射することにより、常温での FPP 処理と比較して、被処理面に厚い粒子移着層が形成されることを明らかにしている⁸⁾。しかしながら、大気中で処理した場合には、厚い酸化スケールが形成されるため、被処理品の実用

*1 慶應義塾大学大学院生(Graduate Student, Keio University)

*2 現在：東京都市大学(Present address: Tokyo City University)

Fig. 1 Schematic illustration of localized formation of lamellar microstructure: (a) Particle collision on the adjacent area of hardened region, (b) Covering by the flowed material. Transferred fragment is deformed and transported onto the hardened region, and (c) Lamellar microstructure formation resulted from repeated covering⁴⁾.

化を考えた場合には、その存在がマイナス因子となる。

そこで本研究では、まず、処理雰囲気をコントロールした状態で IH-FPP 処理が実施できるシステムを構築した。次に、このシステムを用いて構築したアルゴン雰囲気で鋼に IH-FPP 処理を施し、酸化スケールの形成を抑制しつつ、被処理面に均一かつ厚い投射粒子の移着層を形成させることを試みた。その際、処理温度や投射時間などの処理条件が、投射粒子の移着挙動に及ぼす影響について詳細に調べた。さらに、同処理による鋼の耐食性改善効果について検討・考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 雰囲気制御 IH-FPP 処理システム

Fig. 2 に、本研究で構築した雰囲気制御 IH-FPP 処理システムの構成の概略を示す。このシステムは、密閉されたチャンバー内に、粒子噴射ノズルと円筒型の高周波誘導加熱コイルを具備しており、所定の雰囲気に置換した状態で被処理材を加熱しながら FPP 処理を行うことができる。チャンバー内の雰囲気は、外部に設置したガスボンベから、粒子噴射ノズルを通じてガスを供給することにより置換される。IH 装置は、加熱コイルに加えて高周波電源と出力制御装置から構成されており、電源の出力調整とその on/off を適当に制御することにより、一定の温度に被処理材を保持することができる。

2.2 試験片の作製

供試材には、Table 1 に示す化学成分を有する機械構造用炭素鋼(S45C)を用いた。同材を $\phi 15$ mm、厚さ 4 mm の円盤型試験片に機械加工した後、その一方の端面を #320～#1200 の耐水研磨紙を用いて研磨した。

この試験片を IH 加熱コイルの内側に設置した後、粒子噴射ノズルから Ar ガスを供給することにより、チャンバー内の雰囲気を置換した。設置した酸素濃度計(測定公差 $\pm 0.3\%$)の数値が 0.0% となったことを確認した後、試験片を所定の温度(500, 700, 900°C)まで昇温した。その際の熱サイクルを Fig. 3 に示す。FPP 処理は、被処理材を所定の温度に保持した状態で Table 2 に示す条件のもとで、Cr 粒子を用いて行った。粒子投射時間は、10, 30, 100 および 300 秒とした。また、投射にはガスボンベより直接供給された

Fig. 2 Schematic illustration of atmospheric controlled IH-FPP treatment system.

Ar ガスを用いた。粒子投射後、試験片が室温になるまで Ar ガスを噴射することにより冷却した。なお、比較のために、大気中で IH-FPP 処理を施した試験片および室温で FPP 処理を施した試験片も準備した。

2.3 表面改質層の評価

準備した試験片の表面は、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM, 株式会社日立製作所製: S-3100H)、エネルギー分散型 X 線分光装置(Energy Dispersive X-ray spectrometer: EDX, 堀場製作所製: EMAX)、X 線回折装置(X-Ray Diffractometer: XRD, Bruker AXS 製: D8 ADVANCE)および X 線光電子分光装置(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS, 日本電子株式会社製: JPS-9000MC)を用いて分析し、雰囲気制御 IH-FPP 処理による表面改質効果について検討を加えた。

また、雰囲気制御 IH-FPP 処理により得られた表面改質層の腐食特性の評価は、3 電極法によるアノード分極試験により行った。参照電極には、飽和カロメル電極(Saturated Calomel Electrode: SCE)電極を、対極としてはプラチナ電極を用いた。分極試験は、25°C の 3% NaCl 溶液中で行い、電位の走査は自然電位から 1 V v.s. SCE までとした。

3. 結果および考察

3.1 被処理材の表面性状に及ぼす Ar 雰囲気処理の効果

本研究で構築した Ar 雰囲気において、酸化スケールの抑

Table 1 Chemical composition of S45C steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Al	Fe
0.45	0.20	0.71	0.018	0.026	0.04	0.13	0.01	0.09	0.002	0.002	Bal.

Fig. 3 Thermal condition of IH-FPP treatment.

Table 2 FPP treatment condition.

Shot particle	Chromium
Particle hardness	<i>HV</i> 521
Particle diameter	30~50 μm
Particle supply rate	2 g/s
Peening pressure	0.5 MPa
Nozzle distance	100 mm

制が可能になるかを調べるために、まず、900℃まで加熱し、粒子を投射せずに10秒間温度を保持した試験片のマクロ観察を行った。その結果をFig. 4に示す。同図から、大気中で加熱した試験片表面には、酸化スケールが形成されているのに対して、構築したAr雰囲気中で処理した場合には、わずかに変色しているが、処理前の光沢が保たれていることがわかる。

次に、Ar雰囲気中で10秒間IH-FPP処理(900℃)を施した試験片表面を、XRDを用いて分析した。Fig. 5にその結果を示す。なお、同図には、室温大気中でFPP処理を施した試験片および大気中でIH-FPP処理を施した試験片を分析した結果も併記している。まず、室温大気中でFPP処理した試験片に注目すると、投射粒子であるCr(▽)に起因する回折ピークは認められず、基材の主成分のFe(□)の回折ピークのみが検出されていることがわかる(Fig. 5(a))。900℃大気中でIH-FPP処理を施した試験片の場合には(Fig. 5(b))、Feの酸化物(FeO(■), Fe₂O₃(■))と投射粒子と基材との複酸化物(FeCr₂O₄(◆))の形成を示す回折ピークが認められる。また、それに加えて投射粒子の主成分であるCrに起因するピークが認められる。これは、投射粒子の移着によるものと考えられる。これに対して、Ar雰囲気中でIH-FPP処理を施した試験片の場合には(Fig. 5(c))、処理温度が900℃であるにも関わらず、大気中で処理した試験片に認められたFe酸化物のピークは検出されていない。これは、構築したチャンバー内にArガスを供給した雰囲気では、鋼を900℃に加熱した場合においても酸化スケールの形成が抑制されることを示すものである。なお、Cr酸化物

(a) 900℃, in air (b) 900℃, in argon

Fig. 4 Feature of IH treated surface.

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of IH-FPP treated specimen.

(Cr₂O₃(▼), FeCr₂O₄(◆))の存在を示すピークが僅かに検出されているが、これは、設置した酸素濃度計では測定できないオーダーの微量な酸素が存在していたためと考えられる。

以上の結果から、本研究で構築したシステムを用いて構築したAr雰囲気中でIH-FPP処理を施すことにより、被処理面における酸化スケールの形成を抑制可能であることが明らかとなった。

3.2 投射粒子の移着現象に及ぼす処理温度の影響

本節では、処理温度を系統的に変化させ、投射粒子の移着量に差が生じるか否かという点について検討を加える。Fig. 6およびFig. 7に、室温、500、700および900℃でIH-FPP処理を施した後、その縦断面の表面近傍をSEMとEDXにより分析した結果を示す。また、Fig. 8およびFig. 9に、各試験片表面における元素の存在割合をEDXにより分析した結果を示す。Fig. 6およびFig. 8は大気中、Fig. 7およびFig. 9はAr雰囲気中で処理した場合の結果である。大気中で処理した試験片の場合には、処理温度の上昇に伴い酸

Fig. 6 Cross-sectional SEM image and EDX maps of IH-FPP treated specimen (peening time of 10 s, in air).

Fig. 7 Cross-sectional SEM image and EDX maps of IH-FPP treated specimen (peening time of 10 s, in argon).

素が検出される層の厚さが増加すること，すなわち酸化層が厚くなる傾向が認められる (Fig. 6)．しかしながら，投射粒子の主成分である Cr の検出量には差は認められない (Fig. 8)．これに対して，Ar 雰囲気中で処理した場合には，酸化層の形成は抑制され (Fig. 7)，Cr 元素の検出量が温度の上昇とともに増加する傾向が認められる (Fig. 9)．とくに 900°C

で処理した場合には，表面から 10 μm 程度の深さまではほぼ均一に，比較的厚い投射粒子移着層が形成されている．これは，被処理材の酸化が抑制されたことにより，Cr 粒子が酸化スケールに阻害されることなく，直接被処理材の表面に多数衝突したことに起因するものと考えられる．また，Fig. 10 に示すように，各試験片の表面粗さは，処理温度の増加

Fig. 8 Element concentration of IH-FPP treated surface (peening time of 10 s, in air, mean $\pm$ standard deviation, $n=10$).

Fig. 9 Element concentration of IH-FPP treated surface (peening time of 10 s, in argon, mean $\pm$ standard deviation, $n=10$).

に伴い増加する傾向が認められる。富永⁹⁾は、鋼を 500°C 以上に加熱した場合、その硬さが常温と比較して大幅に減少することを明らかにしている。したがって、IH-FPP 処理は、室温で処理する場合と比較して、基材の変形量が増加しているものと考えられる。その結果、衝突時における粒子と基材の接着面積が増加し、Cr の移着も促進されたものと考えられる。

ここで、Fig. 7 における O マッピングに注目すると、Ar 雰囲気中で処理した場合にも、表面近傍にはわずかに酸素が存在していることがわかる。この酸素の化学結合状態を調べるために XPS を用いて分析を行った。その際、試験片表面から適当な時間でエッチングを施し、深さ方向に分析した。Fig. 11 に代表的な分析結果を示す。同図の $\text{Cr}_{2p_{3/2}}$ および $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ スペクトルのケミカルシフトから、表面近傍において Cr_2O_3 および Fe_2O_3 が形成されていることがわかる。これは、前述した通り、チャンバー内に残存した微量な酸素が原因と考えられる。

3.3 投射粒子の移着量に及ぼす処理時間の影響

処理温度を 900°C とし、Ar 雰囲気中で 10, 30, 100 および 300 秒間 IH-FPP 処理を施した試験片の縦断面について、SEM 観察と EDX による元素分析を行った。その結果を

Fig. 10 Surface roughness of IH-FPP treated specimen (peening time of 10 s, in argon, mean $\pm$ standard deviation, $n=10$).

Fig. 11 XPS spectra of IH-FPP treated specimen (900°C, peening time of 10 s, in argon).

Fig. 12 に示す。同図から、処理時間が長くなるにつれて、Cr の検出量が増加し、処理時間が 100 秒の場合には、均一な厚さの Cr 移着層が形成されていることがわかる。これは、投射時間の増加により粒子と基材の衝突回数が増加し、その結果 Cr 分布の均一化が進行したものと考えられる。なお、処理時間が長くなると、表面の凹凸が顕著になり最表面では酸素が検出されたが、マクロ観察結果からは、脆弱な酸化スケールの形成は確認されなかった (Fig. 13)。

また比較のために、同様の観察を大気中で処理した試験片に対しても行った。Fig. 14 にその結果を示す。同図から、大気中で処理した場合にも、処理時間が長くなるにつれて Cr の検出量は増加する傾向は認められるが、Ar 雰囲気処理と比較してその厚さは不均一なことがわかる。なお、これらの Cr は、脆弱な酸化スケールの内部に存在するものであり、工業的には表面改質効果を期待することは困難と思われる (Fig. 15)。

以上の結果から、本研究で構築した雰囲気制御 IH-FPP 処理により、酸化スケールの形成を抑制しつつ安定した投射粒子移着層の形成が可能となることが明らかとなった。

Fig. 12 Cross-sectional SEM image and EDX maps of IH-FPP treated specimen (900°C, in argon).

Fig. 13 Feature of IH-FPP treated surface (900°C, in argon).

3.4 電気化学特性に及ぼす雰囲気制御 IH-FPP 処理の影響

Fig. 16 に研磨仕上げをした試験片，処理温度を 900°C とし Ar 雰囲気中で 10 秒および 100 秒間 IH-FPP 処理を施した試験片のアノード分極試験の結果を示す．同図から，雰囲気制御 IH-FPP 処理を施した試験片は，研磨仕上げをした試験片と比較して分極曲線が貴にシフトしていることがわかる．また，そのシフトの幅は，移着が多く認められた 100 秒間 IH-FPP 処理した試験片の方が大きいことがわかる．

そこで各試験片の耐食性を比較するための指標として，得られた分極曲線から 1.0 mA/cm² を示したときの電位の値： $E_{i1.0}$ を導入し，Cr 粒子移着層厚さとの関係を調べた．Fig. 17 にその結果を示す．なお，横軸の移着層厚さは，断面写真からランダムに 100 箇所抽出して深さ測定を行い，それを平均した値である．

同図から，破線で示した研磨仕上げをした試験片と比較して，雰囲気制御 IH-FPP 処理を施した試験片の $E_{i1.0}$ の値

は，全て高いことがわかる．また，その値は，Cr 粒子移着層厚さの増加に伴い，次第に上昇している．このことは，Cr 粒子を用いた雰囲気制御 IH-FPP 処理が，鋼の耐食性改善に有効に作用する可能性を示唆するものである．

4. 結 論

本研究では，雰囲気制御 IH-FPP 処理システムを構築し，それを用いて Cr 粒子を投射した S45C 鋼を準備し，表面性状に及ぼす処理温度と粒子投射時間の影響を調べた．また，同処理による表面改質が，鋼の耐食性に及ぼす影響について検討・考察を加えた．以下に，得られた結論を示す．

(1) 本研究で構築した雰囲気制御 IH-FPP 処理システムを用いることにより，900°C の高温下においても，酸化スケールの形成を抑制しつつ FPP 処理を施すことが可能であることが明らかとなった．

(2) Ar 雰囲気中で IH-FPP 処理を施すことにより，大気中で処理した場合と比較して，投射粒子移着量は大幅に増加することが明らかとなった．これは，粒子投射時において酸化スケールの形成が抑制されることにより，Cr 粒子が被処理材表面に直接衝突するためである．

(3) Cr 粒子の移着層は，処理温度および粒子投射時間の増加に伴い，次第に厚くなることが明らかとなった．しかしながら，一定時間粒子を投射した場合には，被処理面の凹凸が顕著となり，Cr 移着層の厚さが逆に不均一となる．

(4) Cr 粒子移着量の増加に伴い，鋼の耐食性が改善される傾向が電気化学試験の結果から示された．

Fig. 14 Cross-sectional SEM image and EDX maps of IH-FPP treated specimen (900°C, in air).

Fig. 15 Feature of IH-FPP treated surface (900°C, in air).

Fig. 17 Relationship between $E_{i1,0}$ and thickness of Cr rich layer treated by atmospheric controlled IH-FPP.

Fig. 16 Anodic polarization curves.

文 献

- 1) K. Shiozawa and L. Lu: *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* **25**(2002) 813–822.
- 2) D. Yonekura, J. Noda, J. Komotori, M. Shimizu and H. Shimizu: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A* **67**(2001) 1155–1161.
- 3) H. N. Ko, H. Itoga, T. Hasegawa, C. Kagaya, K. Tokaji and M. Nakajima: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A* **68**(2002) 484–490.
- 4) Y. Kameyama and J. Komotori: *J. Solid Mechanics and Materials Engineering* **2**(2008) 1338–1347.
- 5) Y. Kameyama and J. Komotori: *Wear* **263**(2007) 1354–1363.
- 6) H. Nanbu, S. Kikuchi, Y. Kameyama and J. Komotori: *J. Solid Mechanics and Materials Engineering* **3**(2009) 328–335.
- 7) H. Maeda, N. Egami, C. Kagaya, N. Inoue, H. Takeshita and K. Ito: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. C* **67**(2001) 2700–2706.
- 8) A. Sasago, S. Kikuchi, Y. Kameyama, J. Komotori, K. Fukazawa, Y. Misaka and K. Kawasaki: *J. Japan Inst. Metals* **72**(2008) 347–352.
- 9) T. Tominaga: *The Japan Society for Precision Engineering* **55**(1989) 1337–1341.