

Sn・MoS<sub>2</sub> ショットピーニング:

## 高温下における Ni 基合金の酸化層形成促進とフレッチング摩耗低減

Sn and MoS<sub>2</sub> particle peening: promoted oxide layer formation and reduced fretting wear of Ni-based alloys at elevated temperatures

三菱重工 (正) \*伊原 健人 (正) 吉田 亜積 (正) 國武 信広 (非) 洞口 典久

Kento Ihara, Azumi Yoshida, Nobuhiro Kunitake, Norihisa Horaguchi

Mitsubishi Heavy Industries

## 1. 背景

ニッケル基 (Ni) 合金はその高温強度、硬度、耐クリープ性、耐酸化性から、ガスタービン、航空機エンジン、原子力発電所など高温環境で動作する機械製品に使用されている。機械の振動起因で生じるフレッチング摩耗において、Ni 合金は 400~500℃以上で緻密な酸化層 (グレイズ層) を摩耗面に形成し、低摩耗を発現する<sup>1)</sup>。しかし、400℃未満では酸化層が脆化し摩耗が増加するため、低摩耗となる温度域拡大が課題である。

この酸化物層は酸化摩耗粉が摩擦焼結した結果形成されるため、高い酸素拡散係数を有する酸化物を摩擦界面に介在させる事で、400℃未満の温度域においても摩擦焼結・酸化層形成を促進し得る<sup>2)</sup>。本研究では高拡散係数を有する低融点金属酸化物 (SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>) を用いて先述の仮説を検証し、Ni 合金の低摩耗温度域の拡大を目指す。

## 2. 実験方法

共に Ni 合金である直径 9.5 mm の Inconel X750 (IN-X750) ピン、接触幅 3 mm の MGA1400 ブロックを用いて、Pin-on-block フレッチング摩耗試験を実施した。IN-X750 ピンには鉄粒子を用いた 1 次ショットピーニングを実施後、スズ (Sn) または二硫化モリブデン (MoS<sub>2</sub>) 粒子を用いた 2 次ショットピーニングを施した。図 1, 2 に示す通り、IN-X750 ショットピンには 2~5 μm 厚さの Sn または MoS<sub>2</sub> の付着層が表面に形成された。

フレッチング試験は Phoenix 社製 DN55 を用い、試験温度を 300, 450, 600℃に変化させ実施した。なお、その他の試験条件は 90 N (初期面圧 600 MPa), 200 Hz, ±0.2 mm, 40 時間に統一した。試験後品の摩耗体積は 3D 形状計測機で測定し、摩耗面表面及び断面は光学顕微鏡、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA), レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析装置 (LA-ICP-MS), X 線光電子分光装置 (XPS) を用いて観察・分析した。

## 3. 実験結果・考察

300, 450, 600℃における未処理、Sn ショット、MoS<sub>2</sub> ショット IN-X750 ピンの摩耗体積測定結果を図 3 に示す。図 3 のプロットは 2 試験片の平均摩耗量を示している。未処理ピンの摩耗量は 600℃から 300℃への温度低下に伴い 0.0065 から 0.015 mm<sup>3</sup>に増加した。これは先行研究の傾向と一致しており、酸化層の脆化が 300℃での摩耗増加の原因である事を示唆している。一方、Sn および MoS<sub>2</sub> ショットピンでは 300℃での摩耗増加が抑制された。Sn ショットピンは 0.0055 から 0.0075 mm<sup>3</sup>に微増しており、MoS<sub>2</sub> ショットピンは全温度条件で 0.002~0.003 mm<sup>3</sup>の低摩耗量を維持し、300℃条件では未処理対比で 80%の摩耗低減を達成した。なお、相手材である MGA1400 ブロックの摩耗量は、温度・表面処理条件に依らず 0.002 mm<sup>3</sup>以下の低摩耗を示したため、本書では割愛している。

摩耗量の差が最も大きかった 300℃条件におけるピン摩耗面の表面及び断面像を図 4 に示す。なお表面像に示した

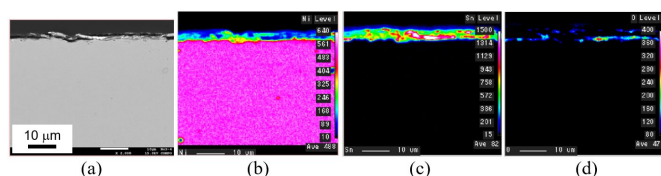


Fig. 1 (a) Backscattered electron (BSE) image and (b) Ni, (c) Sn, and (d) O distributions of Sn-coated pin.

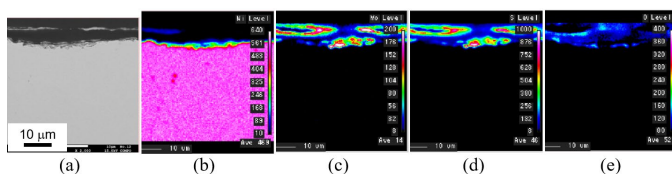


Fig. 2 (a) BSE image and (b) Ni, (c) Mo, (d) S, and (e) O distributions of MoS<sub>2</sub>-coated pin.

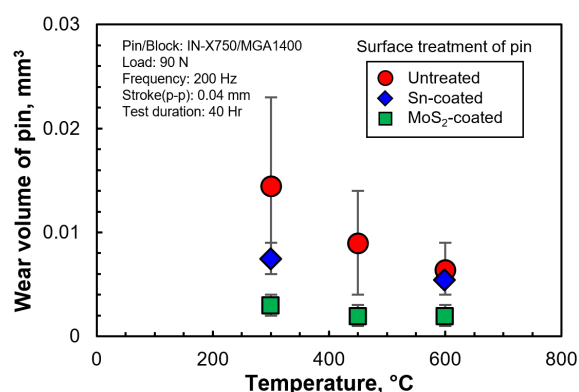


Fig. 3 Wear volume of untreated, Sn-coated, and MoS<sub>2</sub>-coated IN-X750 pins pin specimens slid against an MGA1400 block at 300, 450, and 600 °C.

線分 (1-1', 2-2', 3-3') は断面切り出し箇所を示しており, 摩耗面中央部付近から断面像を取得した. 未処理ピン摩耗面に見られる黒色生成物は, EPMA 分析の結果 Ni, Cr, Fe を含む酸化物であった. 酸化層が部分的に形成されているものの, 基材が露出し凝着が発生していた. 加えて, 酸化層断面からは空隙が複数確認されており, 酸化層の脆化による摩耗増加を支持している. 対照的に, Sn 及び MoS<sub>2</sub> ショットピン摩耗面は酸化層で被覆されており, 酸化層断面は空隙がほぼ存在せず緻密な様相を示した.

Sn ショットピン断面の O, Ni, Sn 分布を図 5 に示す. 摩耗面に形成された酸化層から Ni とともに Sn が広く検出された. Sn は 150℃以上で SnO<sub>2</sub> に酸化する<sup>3)</sup>ことから, 検出された Sn は SnO<sub>2</sub> に近い酸化物として酸化層に内包されていると推察される. また, 図 3 の摩耗量測定結果, 図 4 の断面観察結果を合わせると, Sn ショット由来の Sn 酸化物が酸化層に混入し, 緻密な酸化層形成を促進した結果, 300℃にて低摩耗を示したと考えられる.

MoS<sub>2</sub> ショットピン断面の O, Ni, Mo 分布を図 6 に示す. 未処理ピン, Sn ショットピンと同様に酸化層が摩耗面に形成されたが, EPMA 分析では Mo の分布が明瞭に検出されなかった. そこで LA-ICP-MS を用いて, レーザーアブレーションにより摩耗面表層の化合物をイオン化し, 酸化層中の Mo 濃度を測定した. 未処理ピン及び MoS<sub>2</sub> ショットピン摩耗面の深さ方向に対する Mo 濃度変化を図 7 に示す. 初回のレーザー照射時の Mo 濃度に着目すると, MoS<sub>2</sub> ショットピン酸化層から検出された Mo 濃度は未処理ピン対比で 3 倍高い値を示した. またレーザー照射回数の増加に伴い MoS<sub>2</sub> ショットピンの Mo 濃度は減少し, 5・6 回目のレーザー照射では未処理ピンと同等の値を示した. この結果から, MoS<sub>2</sub> ショットピンの場合レーザー照射 1~4 回目は酸化層を, 5・6 回目は IN-X750 基材をそれぞれ測定しており, MoS<sub>2</sub> ショットピン上の酸化層は少量の Mo を含むと判断できる. また, XPS 測定結果から酸化層中の Mo は MoO<sub>3-x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.2) として存在していた. 以上より, MoS<sub>2</sub> ショットピンは Sn ショットピンと同様に, MoS<sub>2</sub> ショット由来の Mo 酸化物が摩擦焼結を促進させ, 300℃における緻密な酸化層形成と低摩耗を実現したと推察される.

#### 4. 結言

Sn 及び MoS<sub>2</sub> ショットピーニングを施した IN-X750 と MGA1400 を用いたフレッチング試験を実施した結果, 300℃におけるショットピンの摩耗体積が未処理対比で最大 80%低減した. ショットピン摩耗面では Sn または Mo 酸化物を内包する緻密な酸化層が形成された. Sn/Mo 酸化物が緻密な酸化層形成を促進させた結果, 低摩耗温度域が 300℃まで拡大したと考えられる.

#### 参考文献

- 1) F. Alkelae & S. Fouvry: Identification of Parameters Influencing the Glaze Layer Formation and Stability at High Temperature for a Waspaloy/René125 Contact under Fretting Wear Conditions, *Wear*, 390–391, 15 (2017) 41–48.
- 2) H. Kato & K. Komai: Tribofilm Formation and Mild Wear by Tribo-Sintering of Nanometer-Sized Oxide Particles on Rubbing Steel Surfaces, *Wear*, 262, 1–2 (2007) 36–41.
- 3) S. Cho, J. Yu, S. K. Kang & D. Y. Shih: Oxidation Study of Pure Tin and Its Alloys via Electrochemical Reduction Analysis, *J. Electron Materials*, 34 (2005) 635–642.

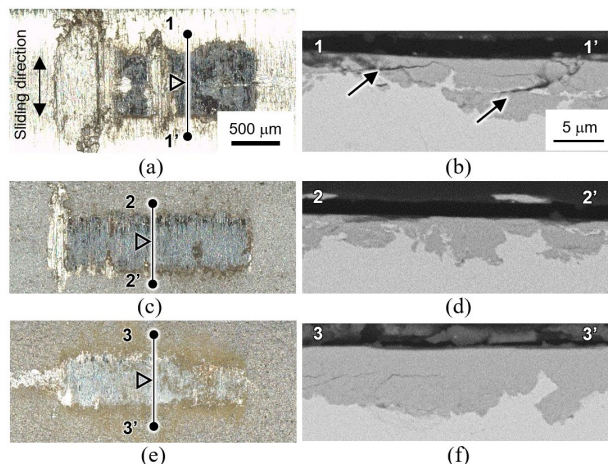


Fig. 4 Optical surface and BSE cross-sectional images of (a, b) untreated, (c, d) Sn-coated, and (e, f) MoS<sub>2</sub>-coated IN-X750 pins.

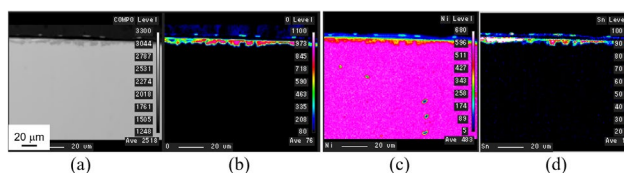


Fig. 5 (a) BSE image and (b) O, (c) Ni, and (d) Sn distributions in the cross sections of Sn-coated pin slid at 300 °C.

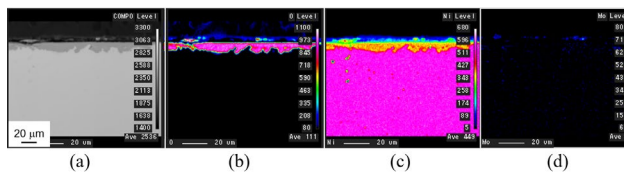


Fig. 6 (a) BSE image and (b) O, (c) Ni, and (d) Mo distributions in the cross sections of MoS<sub>2</sub>-coated pin slid at 300 °C.

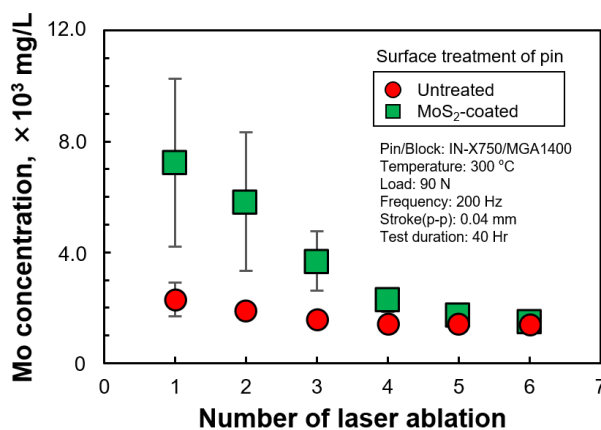


Fig. 7 Change in the Mo concentrations during six laser ablation cycles on the worn surfaces formed on untreated and MoS<sub>2</sub>-coated pins at 300 °C.