

1 000°C 大気中における Ni-Cr 合金のトライボロジー特性

Tribological Characteristics of Ni-Cr Alloy at 1 000°C in Air

義久 順一 技術開発本部基盤技術研究所機械要素研究部 博士(工学)
横山 文彦 技術開発本部基盤技術研究所機械要素研究部 部長
山崎 崇広 技術開発本部 R&D テクノセンター基盤技術部
大前 伸夫 神戸大学 名誉教授 神戸大学大学院 工学研究科 特命教授 工学博士

1 000°C 大気中における Ni-Cr 合金のトライボロジー特性を明らかにするとともに摺動面の表面状態を詳細に観察した。摺動面上にはグレーズ酸化膜の形成が確認されており、1 000°C 大気中の適切な試験条件においては摩耗粉の発生が促進されるため、グレーズ酸化膜が形成されやすくなり、摺動の比較的初期段階から摩擦係数の低下など良好なトライボロジー特性を示したと考えられる。

Ni-Cr alloy sliding tests in atmosphere at 1 000°C were carried out and the process in which a glazed oxide layer was formed on the wear track was investigated. We have confirmed the formation of a glazed oxide layer through a detailed analysis of the surface and the cross-section of the wear track. Furthermore, the discharge of wear particles necessary for the formation of glazed oxide is promoted at 1 000°C so that glazed oxide begins to form at a comparatively early stage, thereby showing excellent tribological characteristics.

1. 緒 言

航空エンジンや過給機などの産業機械には高温環境に曝される可動部品が多く存在しており、高温環境下においても問題なく作動することが求められる⁽¹⁾、⁽²⁾。高温環境下では、潤滑油を使用できないため、トライボロジー特性に優れた摺動材料の適用が不可欠である。

高温環境下でのトライボロジー特性は、摺動部の材質だけでなく、摺動によって形成される材料表面の状態に大きく影響される。航空エンジン部品などに用いられる Ni-Cr 合金は、200°C から 800°C の温度域の大気中で摺動表面に硬質なグレーズ酸化膜が形成され、温度が高いほど、厚膜になることが報告されている⁽³⁾。グレーズとは摺動面に形成される酸化物で光沢があり、ガラス状の外観をもつことからそのように呼ばれる。また、サブミクロンの酸化物から成り、摩耗を防ぐとともに摩擦を低減する作用があると報告されている⁽⁴⁾。

従来の高温環境下でのトライボロジー特性の報告は 800°C 以下であることが多く^{(3)~(7)}、さらに高温域となる 1 000°C でのトライボロジー特性については報告例が少ない。しかし、機械の使用環境の過酷化や性能向上のため、同温度領域でも良好なトライボロジー特性をもつ摺動材料が求められている。そこで、Ni-Cr 合金を対象に、

1 000°C 大気中でのトライボロジー特性を評価するとともに同材料の摺動面におけるグレーズ酸化膜の形成機構を考察した結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 試験供試体

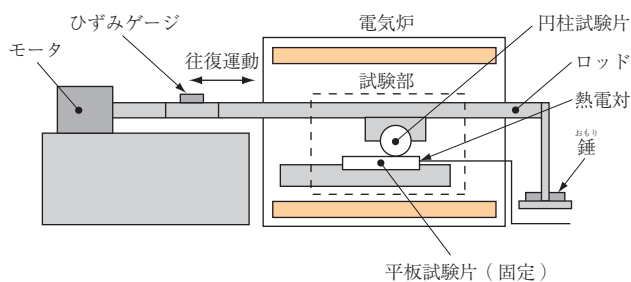
試験に用いた材料は第 1 表に示す主要成分の Ni-Cr 合金である。試験供試体の形状は、平板試験片が 12 × 35 × 6 mm、円柱試験片が φ12 × 20 mm であり、表面粗さは Ra 0.8 μm 以下である。試験前にはアセトン中で 5 分間の超音波洗浄を実施した。

2.2 試験装置

トライボロジー特性を評価する試験機の概略を第 1 図に示す。電気炉内に試験部があり、最高 1 200°C までの高温での試験が可能である。試験部は円柱試験片と平板試験片から構成され、錘で接触面に垂直荷重を負荷し、平板試験片上を円柱試験片が往復運動することで、試験供試体が摺動する。摩擦力はあらかじめ校正したひずみゲージに

第 1 表 Ni-Cr 合金の主要成分
Table 1 Main composition of Ni-Cr alloy

| 供試材 | 主要成分 (mass%) | | | |
|----------|--------------|------|------|-----|
| | Ni | Cr | C | Al |
| Ni-Cr 合金 | 72.4 | 13.6 | 0.09 | 6.0 |



第 1 図 試験装置の概略
Fig. 1 Schematic image of test rig

よって計測した。また、平板試験片の温度を熱電対で計測して一定に調整し、試験温度とした。

2.3 試験条件

試験条件は、垂直荷重 11 N、摺動速度 3.3 mm/s、ストローク 10 mm、試験温度 1 000℃、大気中、無潤滑とした。摺動面酸化膜の形成過程観察のため、2 サイクル、100 サイクルおよび 1 000 サイクルと摺動時間を変えて試験を実施した。試験後の摺動面の観察には SEM (Scanning Electron Microscope) を使用した。本 SEM には元素分析器として WDS (Wave Dispersive Spectroscopy) 複合型 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) が付属されている。酸素元素の分析には WDS を用いた。

3. 試験結果および考察

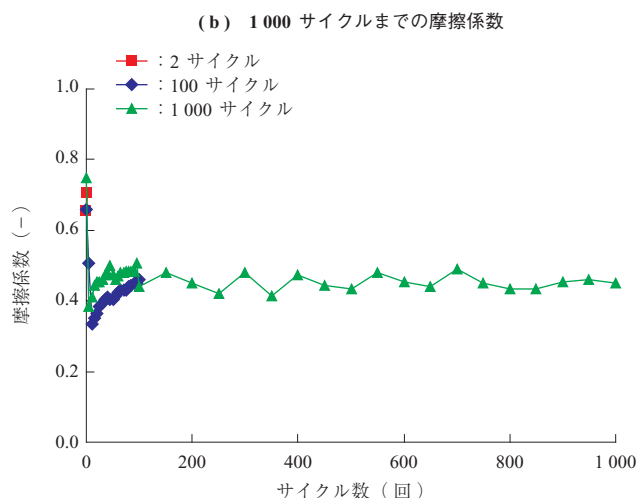
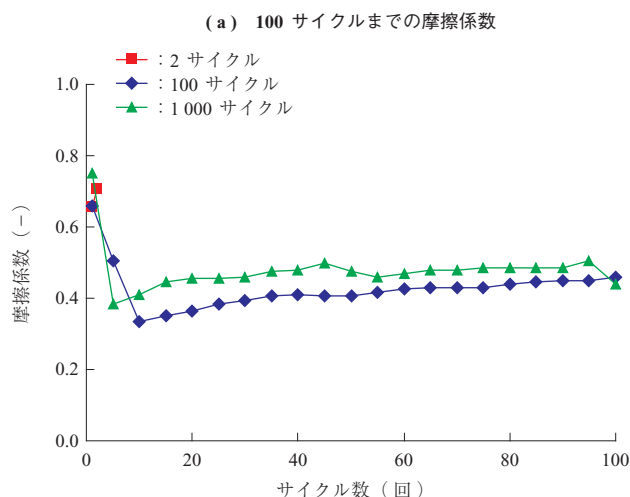
3.1 1 000℃大気中の Ni-Cr 合金のトライボロジー特性

第 2 図に Ni-Cr 合金の摩擦係数の経時変化を示す。摩擦係数は試験開始後から 10 サイクルまでに 0.66 から 0.34 に低下し、100 サイクルまでは 0.45 程度まで緩やかな増加がみられた (第 2 図 - (a))。以降は 1 000 サイクルまで摩擦係数は同レベルを維持していた (第 2 図 - (b))。摩擦係数が低下した試験開始直後から 10 サイクルまでの間および 10 サイクル以降の摩擦係数の漸増は、摺動面における酸化膜の形成・成長などの変化によると考えられる。

1 000 サイクル後の摺動面の表面形状を第 3 図に示す。1 000 サイクル後においても顕著な摩耗はなく、円柱試験片には 20 μm 以下の微小な隆起、平板試験片には僅かな摺動痕が認められる程度であった。このため、摺動材表面は比較的良好なトライボロジー特性をもつ表面状態であったといえる。

3.2 試験後の摺動面の比較

各摺動時間の試験後の摺動面の比較 (SEM 像) を第 4 図に示す。2 サイクル後 (第 4 図 - (a)) の平板試験片

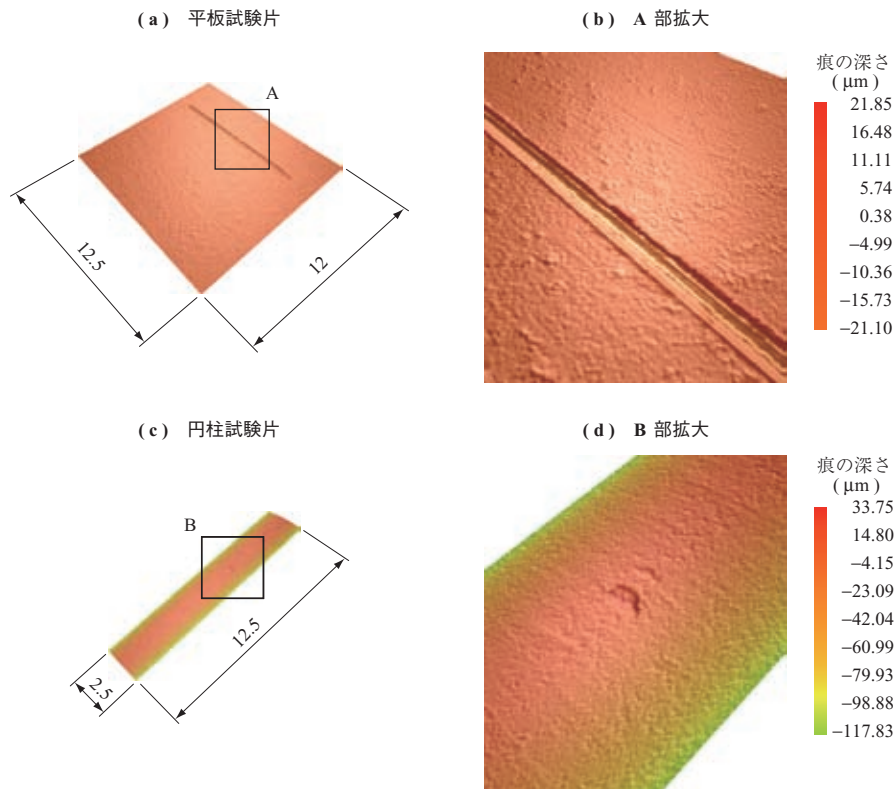


第 2 図 Ni-Cr 合金の摩擦係数
Fig. 2 Friction coefficient of Ni-Cr alloy

には、軽微な摩耗および摩耗初期段階のせん断作用による塑性変形由来と考えられる、摺動方向に対して垂直な筋が確認された。一方、円柱試験片 (第 4 図 - (d)) には、表面状態が若干荒れる程度の摩耗の痕跡が認められた。円柱試験片は同一箇所でも常時接触するため、平板試験片よりも摩耗が進行しやすいためである。

100 サイクル後 (第 4 図 - (b)) の平板試験片の摺動痕には、2 サイクル後 (- (a)) のような垂直方向の筋が認められず、両試験片の摺動面に 2 サイクル後に比べて平滑な面が広く形成されていた。摩擦係数が大きく低下した 10 サイクルまでの間に、この平滑な面が形成されたと推察される。

1 000 サイクル後 (第 4 図 - (c) , - (f)) の摩擦面の摺動痕は、100 サイクル後 (- (b) , - (e)) に比べて、平滑な面がさらに拡大成長した外観を示した。また、摺動痕内 (第 4 図 - (c) の上部) の一部に僅かな剥離の形跡が認められた。



第 3 図 1000 サイクル後の摺動面の形状 (単位 : mm)
 Fig. 3 Profiles of sliding surfaces after 1000 cycles (unit : mm)

| | (a) 2 サイクル | (b) 100 サイクル | (c) 1000 サイクル |
|------------------|----------------|------------------|-------------------|
| 平板試験片 (SEM 像) | | | |
| 円柱試験片 (SEM 像) | (d) 2 サイクル | (e) 100 サイクル | (f) 1000 サイクル |

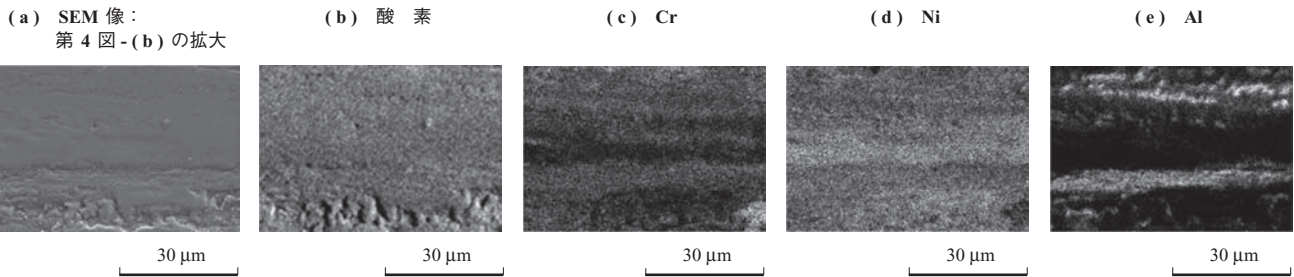
第 4 図 試験後の摺動面の比較
 Fig. 4 Comparison of sliding surfaces after tests

3.3 試験後摺動表面の詳細観察

100 サイクル後の平板試験片および円柱試験片の摺動面の元素分布を第 5 図および第 6 図に示す。第 5 図 - (a) は第 4 図 - (b), 第 6 図 - (a) は第 4 図 - (e)

の拡大 SEM 像を示す。

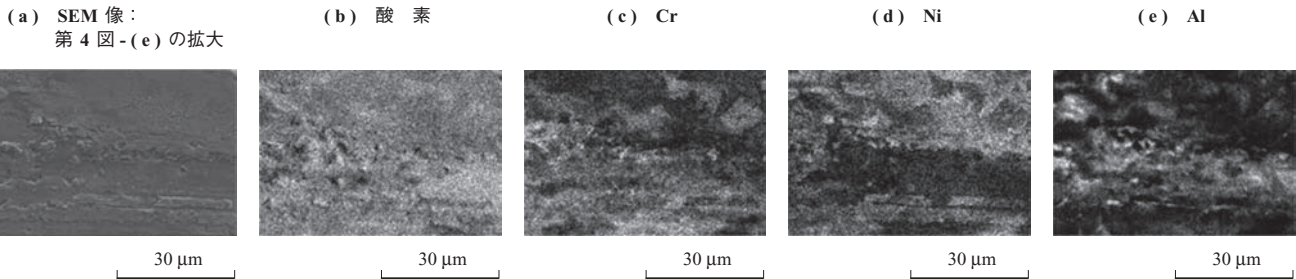
元素分布から、両試験片の摺動面に酸素が分布しており、摺動痕の平滑部には摺動材成分のニッケル (Ni)、クロム (Cr) の分布が多いことが分かった。平滑化はグレー



(注) 1. 摺動方向は、図に対して水平(←→)方向を示す。
 2. 100 サイクル後の表面で、白い点の密度が多いほど、元素が多く存在することを示す。

第 5 図 平板試験片摺動面の元素分布

Fig. 5 Element distribution on the sliding surface of a plate specimen



(注) 1. 摺動方向は、図に対して水平(←→)方向を示す。
 2. 100 サイクル後の表面を示す。

第 6 図 円柱試験片摺動面の元素分布

Fig. 6 Element distribution on the sliding surface of a cylinder specimen

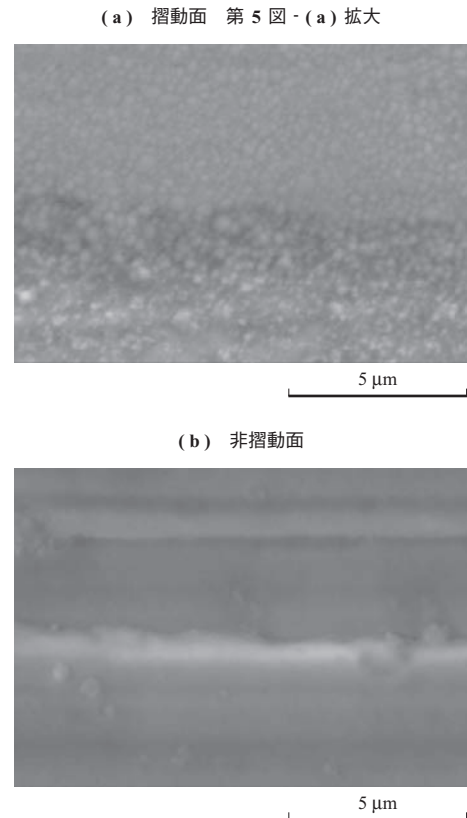
ズ酸化膜の形成によると考えられる。また、グレーズ酸化膜の形成が不完全な凹部では、アルミニウム (Al) の分布が比較的多かった。

3.4 摺動面と非摺動面の比較

100 サイクル後の平板試験片の摺動面 (第 5 図 - (a)) の平滑部の拡大) および非摺動面の SEM 像を第 7 図に示す。摺動面のグレーズ酸化膜には微細な粒子が認められることから、平滑部が微細な粒子と摩耗粉から構成されていることが分かる。

文献⁽⁵⁾⁽⁶⁾に報告されている 800℃ までの高温下のグレーズ酸化膜は、摺動面で生じた摩耗粉が繰り返しの摺動を受けて微細化し、圧縮、焼結して形成され则认为されていた。しかし、1 000℃ 大気中の Ni-Cr 合金においても同様の機構で摩耗粉の微細化、圧縮、焼結の過程を経てグレーズ酸化膜が形成され则认为される。

グレーズ酸化膜を形成した摩耗粉粒子の大きさは第 7 図 - (a) の SEM 像から、多くは数十 nm オーダと推定され、文献⁽⁷⁾の 750℃ 大気中の Ni-Cr 合金と Co-Cr 合金の摩擦によって形成されたグレーズ酸化膜の摩耗粉の粒子 5 ~ 15 nm と比較すると若干大きいことが分かった。



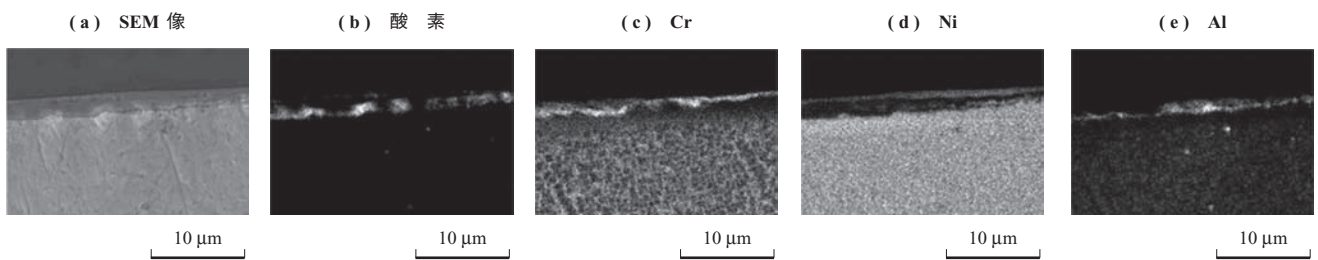
第 7 図 100 サイクル後の摺動面と非摺動面
 Fig. 7 Sliding and non sliding surface after 100 cycles

3.5 摺動部の断面の詳細観察

第 8 図および第 9 図に摺動部の断面 SEM 像および元素分布を示す。第 10 図に円柱試験片の非摺動部の断面 SEM 像および元素分布を示す。観察した断面は摺動方向に対して平行な摺動痕内の面である。平板試験片の摺動痕には、厚さ約 2.3 μm のグレーズ酸化膜の形成が認められ、酸素および摺動材成分のニッケル、クロムが膜内にはほぼ均一に含まれていることが分かる。一方、非摺動面の酸化由来で形成される膜はサブミクロン程度であり、摺動材成分のニッケル、クロムはほとんど含まれない。本結果は摺動に伴い発生する摩耗粉がグレーズ酸化膜形成に大きく関与することを裏付けるものである。

また、同一箇所でも時常接触するため、平板試験片よりも摩耗が進行しやすい円柱試験片では、平板試験片よりも厚い、約 7.9 μm のグレーズ酸化膜が認められた。このため、平板試験片の場合をグレーズ酸化膜形成の初期段階、円柱試験片をグレーズ酸化膜の成長段階とみることもでき、摺動回数に伴いグレーズ酸化膜の形成は深さ方向にも進行するといえる。

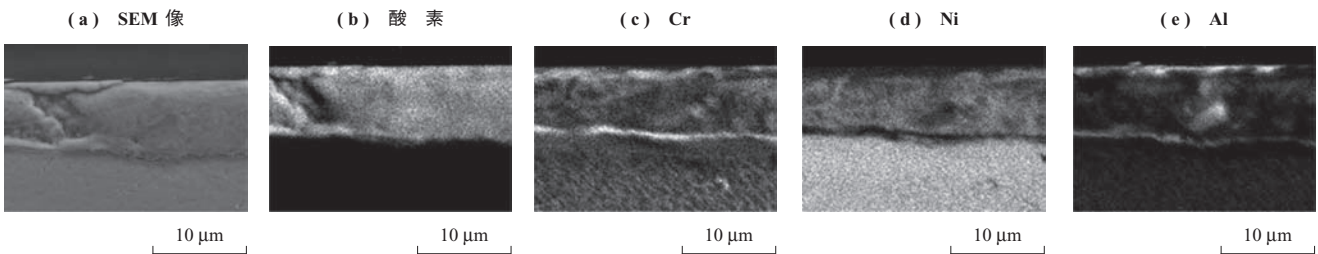
前述のとおり、摺動時間に伴い、摺動面の平滑部が拡大することから、グレーズ酸化膜形成は深さ方向と表面方向にも拡大すると考えられる。なお、最表面および摺動部材の素材とグレーズ酸化膜との界面にはクロムやアルミニウムが多く分布することが確認された。これは、摩擦熱や素



(注) 1. 摺動方向は、図に対して水平 (←→) 方向を示す。
2. 100 サイクル後の断面を示す。

第 8 図 平板試験片の摺動面断面の元素分布

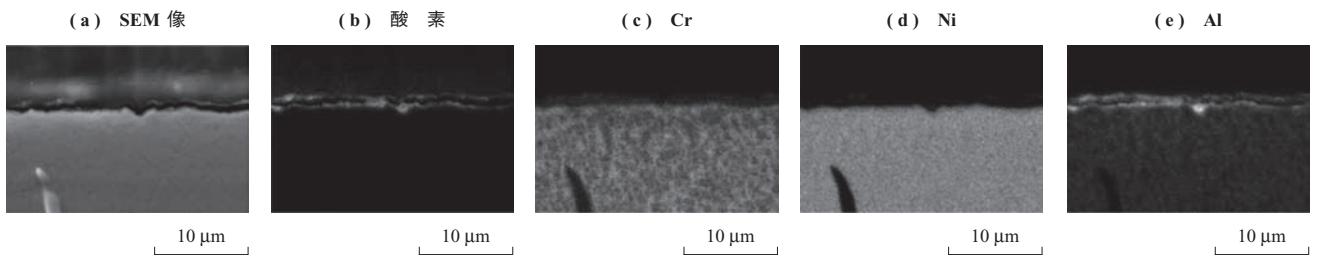
Fig. 8 Element distribution on the cross-sectional sliding surface of a plate specimen



(注) 1. 摺動方向は、図に対して水平 (←→) 方向を示す。
2. 100 サイクル後の断面を示す。

第 9 図 円柱試験片の摺動面断面の元素分布

Fig. 9 Element distribution on the cross-sectional sliding surface of a cylinder specimen



(注) 1. 摺動方向は、図に対して水平 (←→) 方向を示す。
2. 100 サイクル後の断面を示す。

第 10 図 円柱試験片の非摺動面断面の元素分布

Fig. 10 Element distribution on the non-sliding surface of a cylinder specimen

材の酸化防止で形成された酸化膜のため、それらが界面に多く分布したと推定される。

3.6 1 000℃大気中における Ni-Cr 合金のグレーズ酸化膜の形成機構の特徴

1 000℃大気中において適切な試験条件下で Ni-Cr 合金は安定した低摩擦と良好な耐摩耗性があり、良好なトライボロジー特性をもつことが分かった。また、詳細観察の結果、グレーズ酸化膜の形成を確認でき、良好なトライボロジー特性は同膜の形成が深さ方向だけでなく表面方向にも拡大し、摺動面の平滑化が進むためであると考えられる。

グレーズ酸化膜の形成機構は記述のとおりであるが、1 000℃大気中における Ni-Cr 合金の場合、摺動材に含まれるクロムやアルミニウムの酸化膜が、薄膜のために破壊されやすく、摩耗粉を発生しやすい特徴があると考えられる。また、1 000℃では 800℃よりも高温となるため、材料強度の低下による摩耗粉の発生や摩耗粉の酸化が促進され、グレーズ酸化膜が形成されやすくなり、比較的初期から良好なトライボロジー特性を示したと考えられる。

4. 結 言

1 000℃大気中において適切な試験条件下で Ni-Cr 合金はグレーズ酸化膜が形成されるため、良好なトライボロジー特性を示した。また、1 000℃ではグレーズ酸化膜の形成が促進されるため、比較的初期段階から良好なトライボロジー特性を示したと考えられる。

参 考 文 献

- (1) 井上智裕, 小林祐二, 松山良満, 酒井康隆: RHV4 可変容量型 (STEP4) ターボチャージャの開発 IHI 技報 第 51 巻 第 3 号 (2011 年 9 月) pp. 48 - 53
- (2) 落合宏之, 渡辺光敏, 荒井幹也, 吉澤廣喜: 部品の長寿命化と部品の機能回復に役立つ MSCoating 技術 IHI 技報 第 49 巻 第 4 号 (2009 年 2 月) pp. 234 - 243
- (3) F. H. Stott: High-temperature sliding wear of metals Tribology International Vol. 35 No. 8 (2002. 8) pp. 489 - 495
- (4) F. H. Stott and G. C. Wood: The influence of oxides on the friction and wear of alloys Tribology International Vol. 11 No. 4 (1978. 8) pp. 211 - 218
- (5) 萱場孝雄, 岩淵 明, 加藤康司: 高温中における Ni-Cr 合金のフレッチング摩耗の研究 潤滑 Vol. 28 No. 11 (1983 年 11 月) pp. 845 - 852
- (6) A. Pauschitz, Manish Roy and F. Franek: Mechanisms of sliding wear of metals and alloys at elevated temperatures Tribology International Vol. 41 No. 7 (2008.7) pp. 584 - 602
- (7) I. A. Inman, S. Datta, H. L. Du, J. S. Burnell-Gray and Q. Luo: Microscopy of glazed layers formed during high temperature sliding wear at 750°C Wear Vol. 254 No. 5 - 6 (2003.3) pp. 461 - 467