

平成 28 年度防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

成果報告書
「超高温高圧キャビテーション処理による
耐クラック性能・耐腐食性の向上」

令和 元年 5 月
山陽小野田市立山口東京理科大学

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、公立大学法人山陽小野田市立山口東京理科大学が実施した平成30年度「超高温高圧キャビテーション処理による耐クラック性能・耐腐食性の向上」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的と成果目標

本委託業務は、高温環境下で使用される酸化性ガス雰囲気中で高温・高圧が同時に印加される過酷環境下で用いる金属表面の耐クラック性能・耐食性向上のために、超高温・超高压キャビテーションの崩壊マイクロジェットによるマイクロ鍛造技術を開発するものである。

従来技術であるベンチュリ型ホーンノズルを用いたウォータージェットピーニングに超音波を印加することで、ウォータージェットキャビテーション（WJC）を合体成長させ、超高温・超高压のキャビテーションによるマイクロ鍛造を実現する。これにより、金属の機械的・電気化学的 surface 改質を行い、クラックの発生を抑制すると共に、既存のクラックからの母材の腐食の進行を抑制し、保護膜によらずに過酷環境下における耐久性を向上させることを可能とする。本技術の評価は低合金耐熱鋼を用いて実施し、さらに Ni 基超合金へ適用するための基礎検討を行う。

本委託業務は、「超高温・超高压キャビテーション生成技術の開発」と「超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐久性向上技術の開発」の2つの技術的課題から構成される。

「超高温・超高压キャビテーション生成技術の開発」においては、各種形状のベンチュリ型ホーンノズル及び異なる超音波照射条件で、低合金鋼のマイクロ鍛造を行い、表面に形成されるピーニング痕測定や表面・断面組織観察・分析を行う。この結果を基にウォータージェットキャビテーションの大型化を可能とする条件の最適化を行う。最適化した超高温・超高压キャビテーションにより、ピーニング痕の直径 50%増、深さ 20%増、圧縮残留応力 300MPa 以上を目指す。

「超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐久性向上技術の開発」においては、低合金耐熱鋼（Cr-Mo 鋼, Ni-Cr-Mo 鋼）及び Ni 基超合金に、最適化した条件でのマイクロ鍛造を行い、過酷環境下における耐久性の向上について評価する。評価結果に基づき、キャビテーション生成技術に対するフィードバックを行う。

評価項目として、熱衝撃試験、高温腐食試験、クリープ破断試験等としている。

低合金耐熱鋼（Cr-Mo 鋼, Ni-Cr-Mo 鋼）については、以下の耐久性向上を目標とする。

- ・ 熱衝撃強度試験（塩化物系溶融塩環境中、1000°C/常温、500°C/常温繰り返し）

：クラック発生に関し 200%の長寿命化

- ・ 高温腐食試験（塩化物系溶融塩環境中（JIS Z 2290））：腐食減量 30%低減

Ni 基超合金については、以下の耐久性向上を目標とする。

- ・ 熱衝撃強度試験（Na, S, V, Cl 等の溶融塩環境中、1000°C/常温、500°C/常温繰り返し）

：クラック発生に関し 150%の長寿命化

- ・ 高温腐食試験（Na, S, V, Cl 等の溶融塩（JIS Z 2290））：腐食減量 20%低減

- ・ 高温腐食環境強度試験（混合塩塗布、800°C）：150%の長寿命化

平成 28 年度の研究成果として、圧縮残留応力に関して想定以上の成果（H29 年 1 月時点での最高圧縮残留応力 480MPa）が得られたため、新たに Ti-6Al-4V 合金のマイクロ鍛造についても検討を行うこととする。

2. 平成28年度の実施内容

2.1 実施計画

① 超高温・超高压キャビテーション生成技術の開発

形状が異なるベンチュリ型ホーンノズルを製作し、最適なホーンノズル形状を確定する。初期の製作数は3点を予定しているが、評価結果に応じて追加製作を行う。

超音波照射時における処理炉内の音圧測定を行い、超音波照射位置の最適化を行う。

さらに、超音波振動子とベンチュリ型ホーンノズルの距離、処理試験片の位置等の最適化を行う。

マイクロ鍛造の条件出し用試料として、低合金鋼、酸化チタンおよび熱容量の大きい厚いITO膜を用いる。

これらの評価結果を総合し、ウォータージェットキャビテーション大型化による超高温・超高压キャビテーションの生成条件を確立する。

② 超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐久性向上技術の開発

①で開発した超高温・超高压キャビテーション生成技術を用いて、低合金耐熱鋼（Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼）にマイクロ鍛造を施し、表面組織・断面組織評価を行い、問題点を抽出する。この結果に基づき、キャビテーション技術に対するフィードバックを行う。

ウォータージェットキャビテーション大型化によるピーニング痕の圧痕サイズ（目標：直径50%増、深さ20%増）を評価するために走査プローブ顕微鏡（DFM）や電界放射型透過電子顕微鏡による観察を実施する。

表面に付与される圧縮残留応力（目標：300MPa以上）を評価するために、X線残留応力測定を実施する。耐食性を評価するために表面電位の測定（ケルビンプローブフォース顕微鏡）を実施する。

マイクロ鍛造による結晶粒微細化においては、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）や光学顕微鏡を用いて、低合金耐熱鋼の表面組織や断面組織を評価する。粒度番号（JIS, ASTM）を1上げることを目標とする。

その他、硬度測定を実施する。

2.2 研究実施日程

業務項目	実 施 日 程												
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	
①超高温・超高压キャビテーション生成技術の開発													
②超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐久性向上技術の開発													

2.3 平成 28 年度研究成果の説明

① 超高温・超高压キャビテーション生成技術の開発

近年、キャビテーション処理は、ピーニングや表面改質や分子構造の修正、疲労強度の改善、表面清浄などの様々な産業的応用が図られている。ウォータージェットキャビテーションは表面に接近したマイクロジェットの崩壊中に非常に高い圧力^{1,2)}が付与される結果、材料表面に機械的作用を及ぼす。一方、超音波キャビテーションは数千度^{3,4)}の温度を生み出す化学的反応を促進することができるホットスポットと呼ばれる高温反応場を生成することが知られている。前述したように、我々はウォータージェットキャビテーションと超音波キャビテーションの両方の長を併せ持つ機能性キャビテーションという新しい形態のキャビテーションを開発^{5,6)}し、特徴づけた。

ウォータージェットピーニング (Water Jet Peening, WJP) は原子力発電プラントの長寿命化等への目的のために適用されてきた⁷⁾。また、疲労強度向上やフレッティング疲労強度向上などへも適用されてきた。また、キャビテーションの崩壊マイクロジェットはバラスト浄化への応用にも図られてきた⁸⁾。本来ウォータージェットピーニングは、主としてマイクロジェットの崩壊圧力により表面の弾性拘束を起因とした圧縮残留応力付与を目的としていた。しかしながら、産業上幅広く用いられているショットピーニングと同様にウォータージェットピーニングは表面硬化層内部にき裂発生をもたらす等の欠点を有している。また、一般に金属材料への圧縮残留応力の導入に用いられているショットピーニングには、圧縮のマクロ歪を導入できるものの、ショットの衝突により転位や格子欠陥などのマイクロ歪が増大するため、水素が侵入しやすく、水素脆化の原因になりやすい⁹⁾。一方、WJP処理はマクロ歪を導入しながら、機械加工や熱処理等の加工履歴によりもたらされた結晶粒のマイクロ歪を低減できる¹⁰⁾。本研究では、高温反応場を有する超音波キャビテーションの特長を有するウォータージェットピーニングにより、表面組織の再編に基づく内部き裂やマイクロ歪の解消を目指すことも目的の一つとしている。

図1に示したように、水中でノズルから高压水を噴射すると、通常の水ジェットキャビテーション (WJC) が発生する。WJCの垂直方向から超音波を照射する。WJCは超音波照射による音圧がブレイク閾値を超えると等温膨張し、一定の大きさまで膨張すると急速にレーリ収縮 (断熱・圧縮) する。等温膨張・断熱圧縮の繰り返しにより、ホットスポットを含んだ流動キャビテーションすなわち機能性キャビテーション (MFC) となる。このMFCが崩壊し始めると同時に、固体表面に近づく。図2に示すように体積減少を起こし、物体表面に突き刺さるようなMJを形成する。微小領域における高温高压加工になるため、いわゆるマイクロ鍛造と言える。本研究では、機能性キャビテーションの超音波音圧を高め、ベンチュリ型のホーンノズルによりMFCを合体成長させ、MFCの温度圧力を高め、超高温高压反応場のマイクロジェット(MJ) (マイクロ鍛造) を生成する技術を開発する。

本研究で用いるマイクロ鍛造処理装置の設計結果を図2に示す。これは 3D-CAD (Creo Parametric) 作成した組立図 (アセンブリの隠線図) である。超高温高压キャビテーションを用いた金属表面へのマイクロ鍛造を達成するための設計コンセプトは以下の通りである。

- 1) ウォータージェットキャビテーション (WJC) の最もキャビテーションが発達するキャビテーションクラウド (第2ピーク) に超音波照射可能にする。

- 2) キャビテーションクラウドを対抗板に衝突させ、ウォータージェットキャビテーションの移動速度を低減させた位置に超音波照射する。
- 3) 処理炉の容積を小さくしてキャビテーション密度を向上させる。
- 4) 超音波照射による等温膨張断熱圧縮させるウォータージェットキャビテーション数を増加させるために、従来の 300W から 1200W の超音波出力に増加する。
- 5) シェークダウン効果を狙い、研削による予ひずみ（引張残留応力）を与えて、超高温高圧キャビテーション処理を行う。
- 6) 超音波発振時に処理槽内の音圧を音圧センサーにより測定し、超音波音圧の最も高い位置を決定する。

図2および図3に示すように、試験片は上下位置を調整できる調整台上の試験片固定台に設置する。試験片をノズル孔出口部から第2ピーク位置にセットすると、最も高い圧縮残留応力が得られた。図には記載していないが、ノズルは上下左右前後の位置を変えられる高剛性の門型支柱で支えた。高剛性の門型支柱を採用したのは、ノズル噴射時の反力によるノズル位置の変化を抑えるためである。なお、ウォータージェット噴流を生成する高圧ポンプの吐出圧力は 35MPa で、流量は 15L/min である。超音波振動子からの音圧の実効値を測定した結果を図4に示す。図3に示すように、裏側に 30 個の振動子が備わった振動面の中心位置の近傍が最も音圧が高かったため、中心位置がキャビテーション第2ピークとなるようにノズルをセットした。超音波周波数は従来の実験的研究や理論解析から明らかになっている 28kHz（気泡の共振周波数に相当）とした。28kHz の周波数は、超音波洗浄の分野では最も汚れを除去する周波数でもある。試験片中心（噴射中心）と超音波振動子間距離は、28kHz の周波数の 1 波長分に相当する 54mm とした。これは、WJC の有効噴射面積（約直径 60mm）と試料サイズの制約および音圧分布測定の結果から判断される最適位置である。

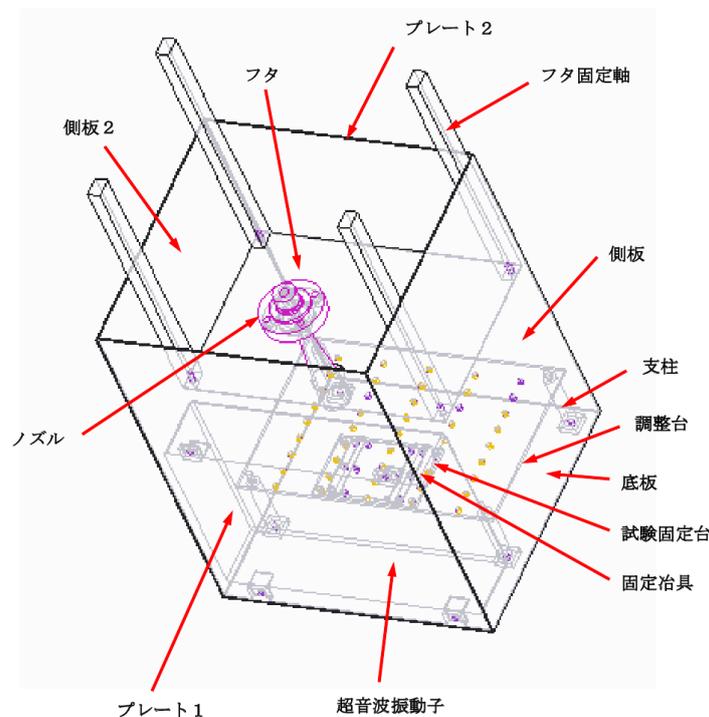


図2 マイクロ鍛造処理装置設計

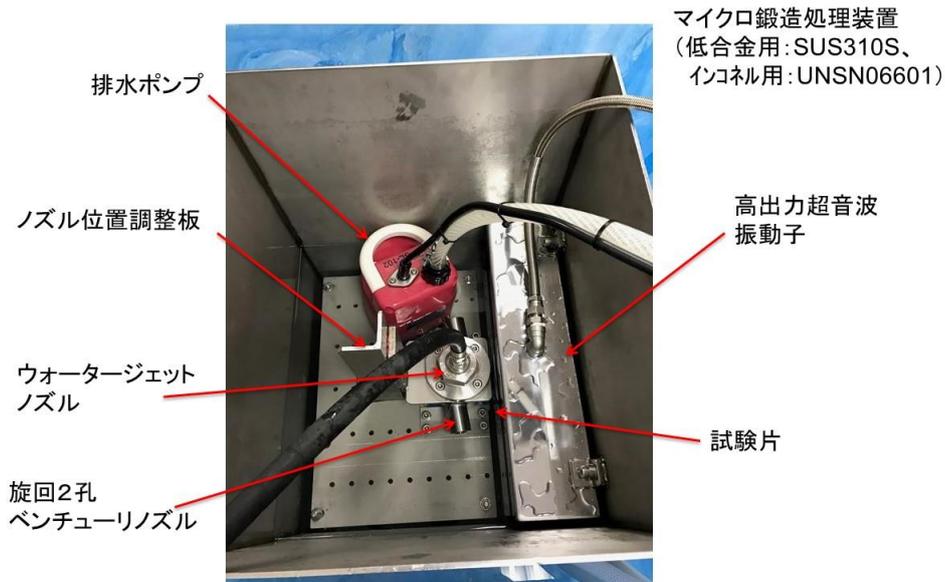


図3 製作したマイクロ鍛造処理装置

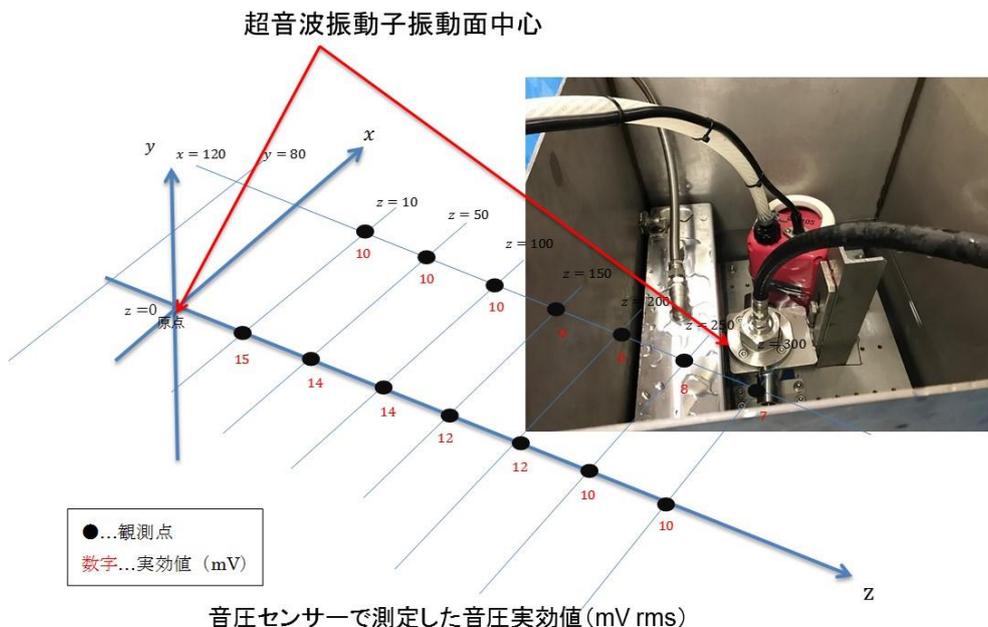


図4 ノズル位置最適化のための音圧測定

形状が異なるベンチュリ型ホーンノズルを製作し、最適なホーンノズル形状を確定する。当の製作数は3点を予定していたが、評価結果に応じて6点追加製作を行い、合計9点中から最適ノズルを決定した(図5参照)。ただし、特許出願予定のため詳細の記述は省略する。狭隘ベンチュリノズル(2)は、キャビテーションの流れを可視化するためにベンチュリ部をアクリル製とした。9種類のノズルを用いて、前述の最適化位置にノズルを設置し、得られる圧縮残留応力を測定した。なお圧縮残留応力は、X線回折法を利用したX線応力測定装置(Rigaku製、MSF-3M)を用い、Cr-K α 線による(211)格子面間ひずみを測定し、半価幅法およびピークトップ法により求めた。試験片は当初の計画通り低合金耐熱鋼(Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼)とし、表1に示す4種類とした。JIS規格としては、Cr-Mo鋼はSCM435、SCM440、Ni-Cr-Mo鋼はSNCM420、SNCM630とし

た。マイクロ鍛造を施す前の表面状態により、施工後の圧縮残留応力に差異が生じる。初期引張残留応力が与える WJP 付与圧縮残留応力への効果を図 6 に示す。施工前の表面に残留応力が無い場合と初期引張残留応力がある場合を比較した概念図である。初期に引張残留応力がある場合では、シェークダウン効果により、疑似弾性域が増加する。キャビテーションのマイクロジェットにより同じ圧縮ひずみが付与されても、初期に引張残留応力が存在する方が圧縮残留応力は大きくなる。一般に、初期引張残留応力を与える方法としては、表面研削がある。各種条件で施工した試料表面の圧縮残留応力（研削表面の引張残留応力含む）を表 2 に示す。表 2 に示すように、SCM435 試験片の圧縮残留応力を比較すると、未研削面（フライス加工面）に比べて研削面の方が高い圧縮残留応力が付与されていることが分かる。したがって、高い圧縮残留応力が付与されるノズル形状のパラメータサーベイを行う際、施工前の試験片は全て研削することにした。



(a) 狭隘ベンチュリノズル(1)



(b) 狭隘ベンチュリノズル(2)
(アクリル製)



(c) 旋回ストレートノズル(1)
(流入孔1個)



(d) 旋回ストレートノズル(2)
(流入孔大1個)



(e) 旋回ストレートノズル(3)
(流入孔2個)



(f) 旋回ベンチュリノズル(1)
(流入孔1個)



(g) 旋回ベンチュリノズル(2)
(流入孔2個)



(h) 旋回ストレートノズル(4)
(流入孔大2個)



(i) 旋回ベンチュリノズル(3)
(流入孔大2個)

図5 パラメータサーベイした気泡増大用各種付加ノズル

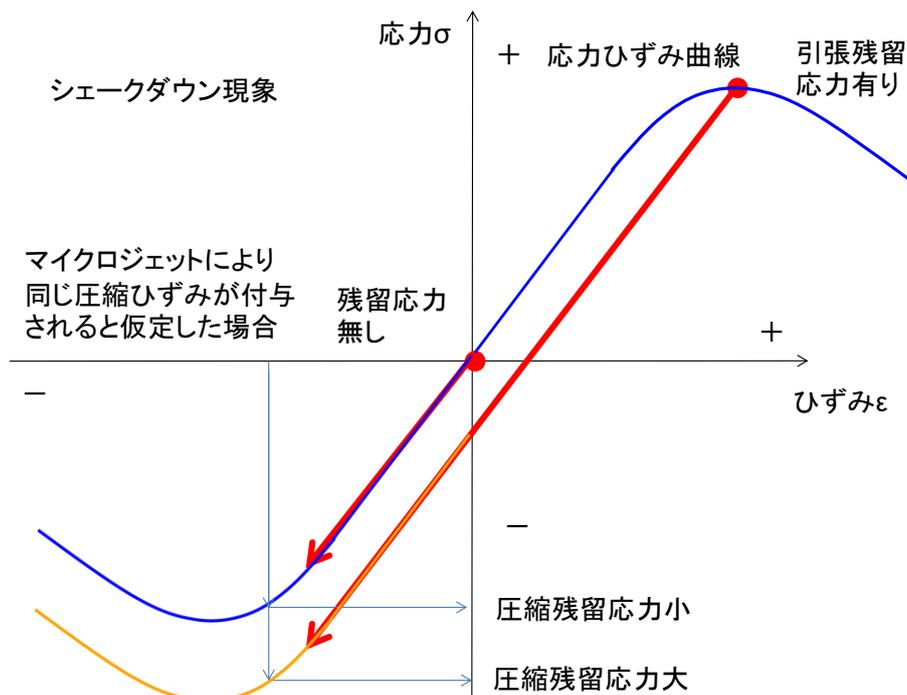


図6 初期引張残留応力が与えるWJP付与圧縮残留応力への効果

表1 実験に使用した試験片

鋼種	規格	表面加工
Ni-Cr鋼	SCM435	研削材
		加工材
	SCM440	研削材
		加工材
Ni-Cr-Mo鋼	SNCM420	研削材
		加工材
	SNCM630	研削材
		加工材

注)試験片にマイクロ鍛造処理を施す時間は全て2分とした。

表 2 各種条件で施工した試料表面の圧縮残留応力（研削表面の引張残留応力含む）

鋼種	ノズルタイプ	研削面 施工表面	流入 穴数(個)	測定方向	条件	超音波 出力(W)	超音波位置	応力値(MPa) 半価幅法	応力値(MPa) ピークトップ法					
SCM435	旋回ストレートノズル(2)	有り	1	研削方向	WJ	225	垂直	-360.50	-394.00					
				研削垂直方向	WJ+UC			-286.77	-283.13					
				研削方向	WJ			-184.05	-195.37					
				研削垂直方向	WJ+UC			-292.66	-254.20					
	旋回ベンチュリノズル(1), (2)	無し	1	加工方向	WJ	225	平行	-122.39	-178.03					
				加工垂直方向	WJ			-142.02	-152.02					
				加工方向	WJ+UC			-335.67	-352.35					
				加工垂直方向	WJ+UC			-216.42	-238.49					
	旋回ベンチュリノズル(3) (流入孔大)	鏡面	2	超音波照射方向	WJ+UC	1200	—	-342.43	-323.12					
				超音波照射垂直方向	WJ+UC			-305.27	-286.42					
	新ノズルのみ	鏡面	-	超音波照射方向	WJ+UC	225	—	-334.02	-312.29					
	旋回ベンチュリノズル(3) (流入孔大、UC近傍)	鏡面	2	超音波照射方向	WJ+UC	1200	—	-314.22	-298.39					
超音波のみ	有り	-	研削方向	UC	1200	正面	-249.26	-222.55						
旋回ストレートノズル(2)	有り	1	研削垂直方向	WJ	225	平行	-216.20	-227.21						
			研削方向	WJ+UC			-308.20	-313.04						
			研削方向	WJ+UC			-270.39	-285.36						
			研削方向	WJ+UC			-270.39	-285.36						
SCM440	旋回ベンチュリノズル(3) (流入孔大、高温腐食試験片)	有り	2	研削垂直方向	WJ+UC	1200	垂直	-346.42	-330.58					
				研削方向	WJ+UC			-376.84	-386.81					
	旋回ベンチュリノズル(1) (組織観察後、UC方向確認用)	有り	1	研削垂直方向	WJ+UC	1200	垂直	-287.62	-266.14					
				研削方向	WJ+UC			-200.45	-227.47					
				研削垂直方向	WJ+UC		-265.73	-260.16						
				研削方向	WJ+UC		-283.70	-302.90						
	SNCM630	未施工材①	有り	-	研削方向	-	-	-	34.10	24.39				
		未施工材②	有り	-	研削垂直方向	-	-	-	-228.54	-264.64				
研削方向					-	-	-	154.90	107.41					
ノズルのみ		有り	-	研削垂直方向	WJ	225	平行	研削方向	-237.76	-233.92				
				研削方向	WJ+UC			-413.72	-430.32					
				研削垂直方向	WJ+UC			-449.75	-440.11					
				研削方向	WJ+UC			-328.36	-331.88					
				研削垂直方向	WJ+UC			-443.91	-426.40					
				研削方向	WJ+UC			-362.68	-369.83					
				研削垂直方向	WJ+UC			-461.78	-456.94					
				研削方向	WJ+UC			-450.32	-483.25					
旋回ストレートノズル(2)		有り	1	研削垂直方向	WJ	225	垂直	研削方向	-432.37	-460.35				
				研削方向	WJ+UC			-480.80	-488.56					
				研削垂直方向	WJ+UC			-429.79	-428.72					
				研削方向	WJ+UC			-413.31	-421.13					
				研削垂直方向	WJ+UC			-387.74	-391.66					
				研削方向	WJ+UC			-251.12	-245.53					
		無し	1	1	研削垂直方向	WJ+UC	1200	平行	研削方向	-401.08	-409.99			
					研削方向	WJ+UC			-412.80	-445.33				
					研削垂直方向	WJ+UC			-458.20	-451.67				
					加工方向	WJ			-295.03	-283.47				
					加工垂直方向	WJ+UC			-232.58	-264.81				
					加工方向	WJ+UC			-402.88	-404.24				
旋回ベンチュリノズル(1)		有り	1	加工垂直方向	WJ	225	平行	加工方向	-171.36	-201.62				
				加工垂直方向	WJ+UC			-63.84	-74.35					
				研削方向	WJ			-340.88	-369.92					
				研削垂直方向	WJ+UC			-194.42	-231.80					
				研削方向	WJ+UC			-389.32	-380.07					
				研削垂直方向	WJ+UC			-234.15	-234.68					
		旋回ストレートノズル(3)	有り	2	研削垂直方向	WJ	225	垂直	研削方向	-427.43	-435.37			
					研削方向	WJ+UC			-318.18	-308.28				
					研削垂直方向	WJ+UC			-423.00	-422.43				
					研削方向	WJ			-242.71	-258.85				
					研削垂直方向	WJ			-388.57	-384.32				
					研削方向	WJ+UC			-321.55	-333.77				
旋回ベンチュリノズル(3)		有り	2	研削垂直方向	WJ+UC	1200	垂直	研削方向	-401.01	-404.40				
				研削方向	WJ+UC			-468.39	-492.84					
				研削垂直方向	WJ+UC			-417.25	-401.16					
				旋回ストレートノズル(3)	有り		2	研削方向	WJ	225	垂直	研削垂直方向	-204.26	-190.68
								研削垂直方向	WJ+UC			-414.22	-444.94	
								研削方向	WJ+UC			-331.78	-355.07	
旋回ストレートノズル(3)		有り	2	研削垂直方向	WJ+UC	225	-	-437.34	-419.71					
旋回ストレートノズル(3)		有り	2	研削方向	WJ+UC	225	-	-467.27	-467.83					
旋回ベンチュリノズル(2)(元)		有り	2	研削方向	WJ+UC	225	-	-434.41	-433.02					
旋回ベンチュリノズル(2)(3mm)		有り	2	研削垂直方向	WJ+UC	225	-	-283.43	-324.46					
旋回ベンチュリノズル(2)(中心)		有り	2	研削方向	WJ+UC	225	-	-62.10	-91.98					
旋回ベンチュリノズル(2) (蓋空開) 周辺部槽円短軸		有り	2	研削垂直方向	WJ+UC	1200	垂直	-415.65	-409.74					
旋回ベンチュリノズル(2) (蓋空開) 中心部		有り	2	研削垂直方向	WJ+UC	1200	垂直	-383.52	-375.67					
旋回ベンチュリノズル(2) (蓋空開) 周辺部槽円長軸	有り	2	研削垂直方向	WJ+UC	1200	垂直	-365.10	-359.35						
旋回ベンチュリノズル(3) (高温腐食試験片)	有り	2	研削垂直方向	WJ+UC	1200	垂直	-493.88	-496.42						
旋回ベンチュリノズル(3) (高温腐食試験片)	有り	2	研削方向	WJ+UC	1200	垂直	-389.21	-388.94						
SNCM420	狭隙ベンチュリノズル(2)	有り	2	研削方向	WJ	1200	平行	-212.67	-248.90					
				研削垂直方向	WJ			-329.68	-322.57					
				研削方向	WJ+UC			-108.94	-102.90					
	旋回ベンチュリノズル(2)	有り	2	研削垂直方向	WJ+UC	1200	平行	-280.38	-304.29					
				研削方向	WJ+UC	-365.58	-380.29							
				研削垂直方向	WJ+UC	-341.12	-340.47							

表2に示すように、ウォータージェットノズル出口からベンチュリ形状を狭隘にしたベンチュリノズルでは高い圧縮残留応力は付与されなかった。これは、ウォータージェットキャビテーション噴流の中心部で低圧化による気泡生成とその周囲に形成される循環流からの気泡生成の内、循環流からの気泡生成が狭隘ベンチュリでは阻害されたものと考えられる。最も高い圧縮残留応力が得られたのは、旋回ベンチュリノズル(3) (流入孔大2個)であった。強い旋回流を発生させることにより WJ 噴射する中心部が定圧化され、発生するキャビテーション数とサイズが増大したものと考えられる。

マイクロ鍛造後に低合金鋼に付与された圧縮残留応力の最高値を図7に示す。図に示すように、Cr-Mo鋼 (SCM435、SCM440) 及び Ni-Cr-Mo 鋼 (SCM435、SCM440) とともに目標値である-300MPa を達成することができた。

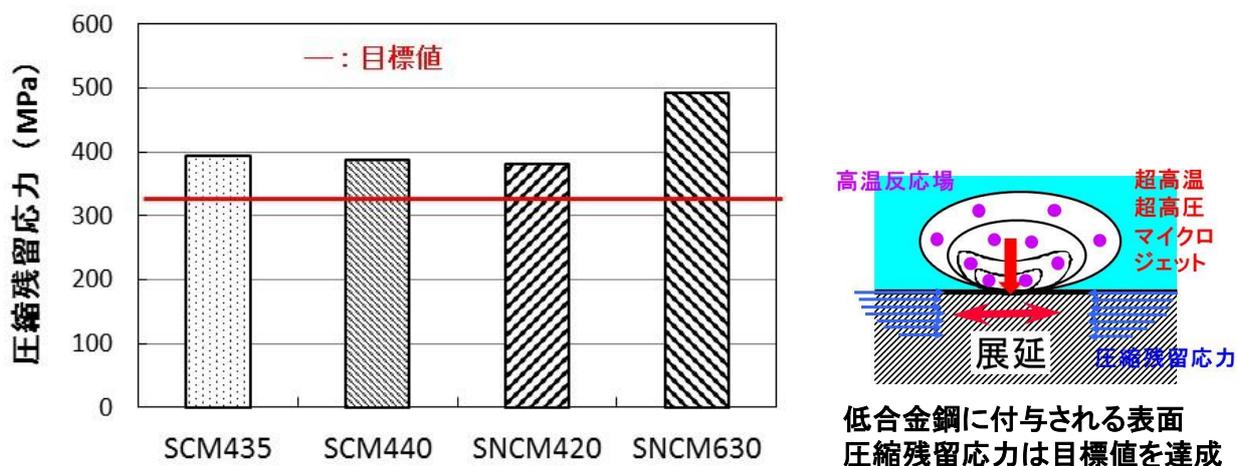


図7 マイクロ鍛造処理による表面圧縮残留応力 (Cr-Mo 鋼 (SCM435)、Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630、SNCM420))

マイクロ鍛造の条件出し用試料として酸化チタンおよびITO膜を用いて検討を行った。マイクロ鍛造により酸化チタンはナノレベルで微細化され、ITO膜の剥離が認められた。

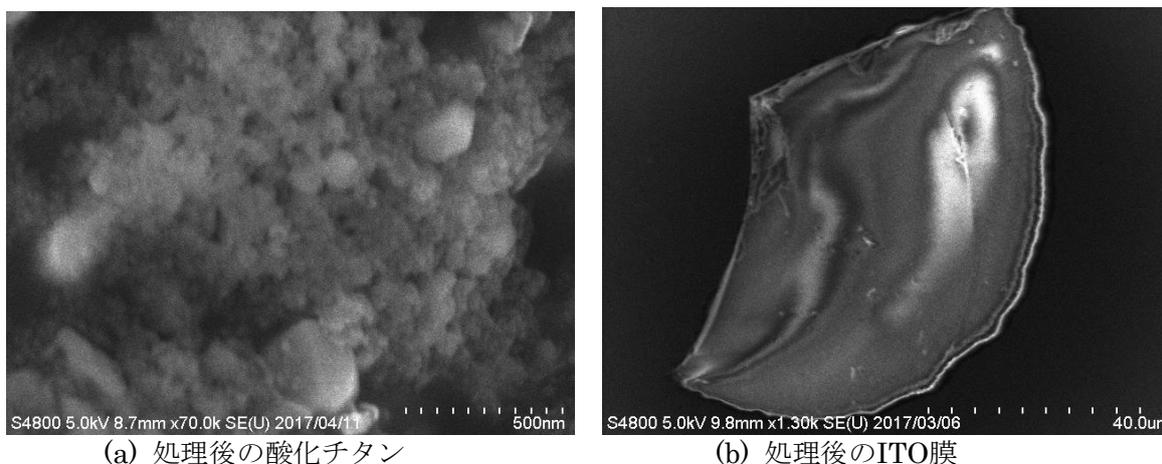
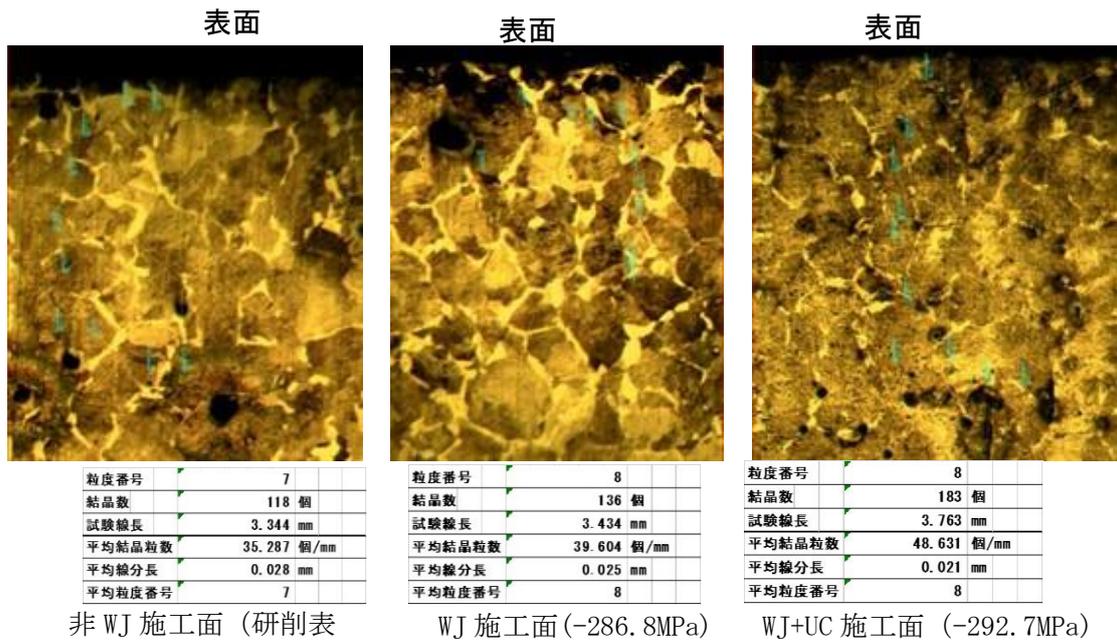


図8 マイクロ鍛造処理を施した酸化チタン粉末およびITO膜 (旋回ベンチュリノズル(2)、流入孔2個)

② 超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐久性向上技術の開発

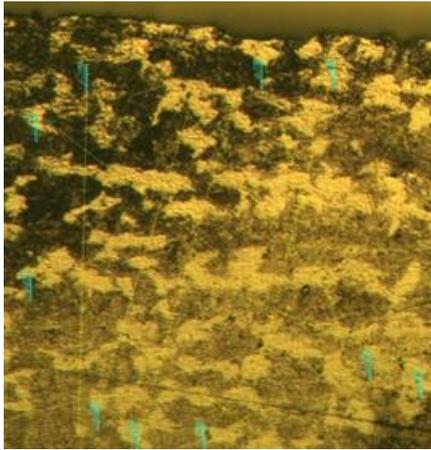
マイクロ鍛造処理による結晶粒微細化について検討した結果を図9～図12に示す。結晶粒度の解析は、光学顕微鏡で撮影した断面組織を結晶粒度解析ソフト（Quick Grain G0551）により評価した。本ソフトは、金属組織解析に特化したものであり、光学顕微鏡写真、電子顕微鏡写真等様々なデジタル画像から結晶粒度（ASTM規格、JIS規格）を定量的に求めることができる。各図は非WJ施工面（研削表面）、WJ施工面及びWJ+UC施工面を結晶粒度（ASTM規格またはJIS規格）で解析した結果である。WJ施工面からマイクロ鍛造（WJ+UC）施工面では結晶粒度が1増加している鋼種もあり、目標を達成している。結晶粒度が1増加していない鋼種でも、単位長さ（mm）あたりの平均結晶粒数は確実に増加している。これは、マイクロ鍛造時のマイクロジェットの高圧化による結晶粒子の細分化および超高温化による再結晶化（応力誘起）によるものと考えられる。以上のように、断面組織の光学顕微鏡写真を結晶粒度解析ソフトにより評価したが、マイクロ鍛造による金属表面の組織変化を金相学的には評価することができなかった。そこで、走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、Fe-C系平衡状態図を参考にしながら詳細に検討した。また、当初試験片を節約するため、同一試験片で2回施工したが、1回目施工で付与された圧縮残留応力や断面組織が2回目の施工の影響を受けた。この結果を考慮し、その後の実験は1試料1施工と定めて、マイクロ鍛造を実施した。



面) 図9 マイクロ鍛造処理による結晶粒微細化（Cr-Mo鋼（SCM435）

（結晶粒度解析ソフト（Quick Grain G0551）による評価、JIS規格）

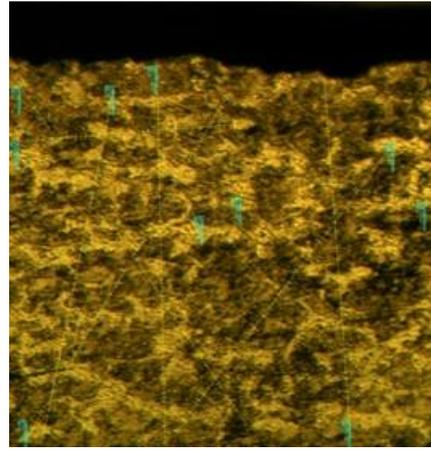
表面



粒度番号	15		
結晶数	426 個		
試験線長	1.015 mm		
平均結晶粒数	419.704 個/mm		
平均線分長	0.002 mm		
平均粒度番号	15		

未施工面

表面

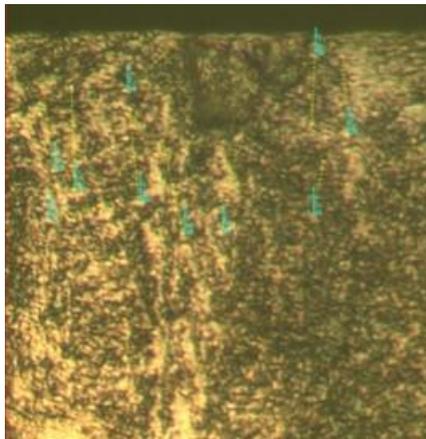


粒度番号	15		
結晶数	468 個		
試験線長	0.974 mm		
平均結晶粒数	480.493 個/mm		
平均線分長	0.002 mm		
平均粒度番号	15		

WJ+UC 施工面 (-386.8MPa)

図 1 0 マイクロ鍛造処理による結晶粒微細化 (Cr-Mo 鋼 (SCM440))
(結晶粒度解析ソフト (Quick Grain G0551) による評価、JIS 規格)

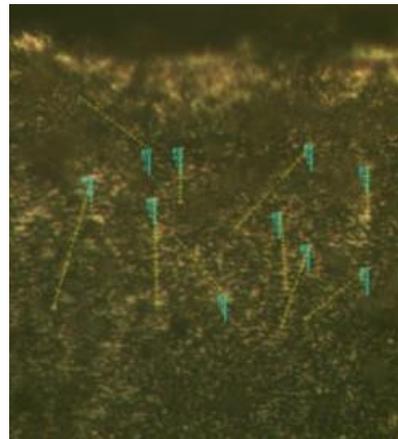
表面



粒度番号	18.3		
結晶数	171 個		
試験線長	0.096 mm		
平均結晶粒数	1781.250 個/mm		
平均線分長	0.001 mm		
平均粒度番号	18		

WJ 施工面 (-483MPa)

表面

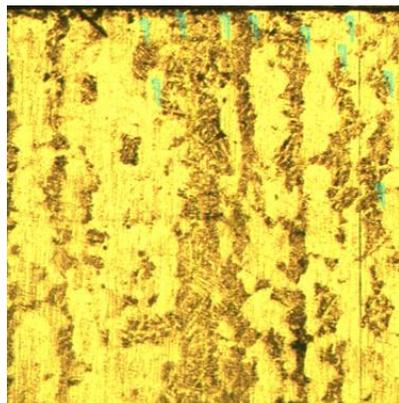


粒度番号	18.8		
結晶数	234 個		
試験線長	0.111 mm		
平均結晶粒数	2108.108 個/mm		
平均線分長	0.000 mm		
平均粒度番号	19		

WJ+UC 施工面 (-489MPa)

図 1 1 マイクロ鍛造処理による結晶粒微細化 (Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630))
(結晶粒度解析ソフト (Quick Grain G0551) による評価、ASTM規格)

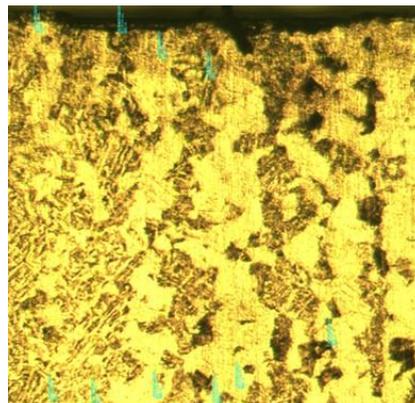
表面



粒度番号	11		
結晶数	419 個		
試験線長	3.872 mm		
平均結晶粒数	108.213 個/mm		
平均線分長	0.009 mm		
平均粒度番号	11		

未施工面

表面



粒度番号	12		
結晶数	585 個		
試験線長	4.037 mm		
平均結晶粒数	144.910 個/mm		
平均線分長	0.007 mm		
平均粒度番号	12		

WJ+UC 施工面 (-380.3MPa)

図 1 2 マイクロ鍛造処理による結晶粒微細化 (Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM420))
(結晶粒度解析ソフト (Quick Grain G0551) による評価)

ウォータージェットピーニング (WJP) 施工を施した低合金鋼 (SCM435) を用いて、圧縮残留応力、試料の表層部と表面下によって形成される微細組織および機械的特性について調べた。ウォータージェットキャビテーション処理した表面を走査電子顕微鏡 (SEM) 観察すると、図 1 3 に示すような円形生成物が随所に認められた。これは繰返し応力で破壊する疲労破面にみられるフィッシュアイ¹⁾に類似している。フィッシュアイは繰返し応力により転位が堆積した結果であるとされているが、ウォータージェット噴流は一定周期で脈動しており、キャビテーションクラウドのキャビテーション密度に変動があるため、表面に繰返し応力が付加され、フィッシュアイが生成された可能性もある。一方、マイクロ鍛造した表面にはこのような円形生成物は認められなかった。これは、マイクロ鍛造時の高温化により、加工硬化により堆積した転位が回復現象や再結晶現象により消失した結果であると考えている。

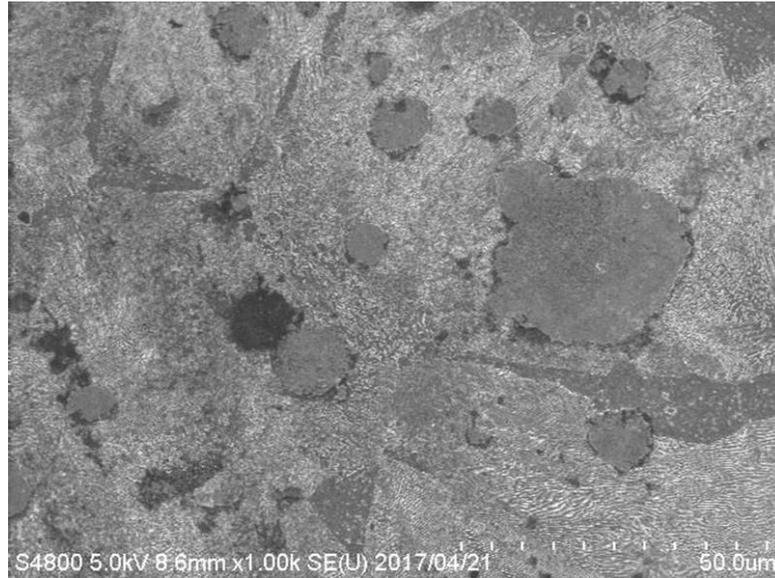


図1 3 ウォータージェットキャビテーション処理した表面に形成される円形生成物
(Cr-Mo 鋼 (SCM435) , WJC 施工 2min)

また、WJP 施工による圧縮残留応力付与は、表面硬さや微細組織に影響を及ぼす。WJP 施工時間が伸びると、パーライト内のセメンタイトが突出しやすくなる (図1 4 参照)。Cr-Mo 鋼は主として柔らかいフェライトと硬いパーライトから成っている。パーライトは層状構造 (ラメラ構造) を有しており、写真の白い部分が硬く脆いセメンタイトであり、その間にもフェライトが存在している。WJP 施工により、柔らかいフェライトは内部に押し込まれ、図1 4 に示すように硬いセメンタイトは突出する。一方マイクロ鍛造した表面は表面の高温化により、図1 5 に示すようにフェライトが溶融し白いセメンタイトが残存しているように見える。

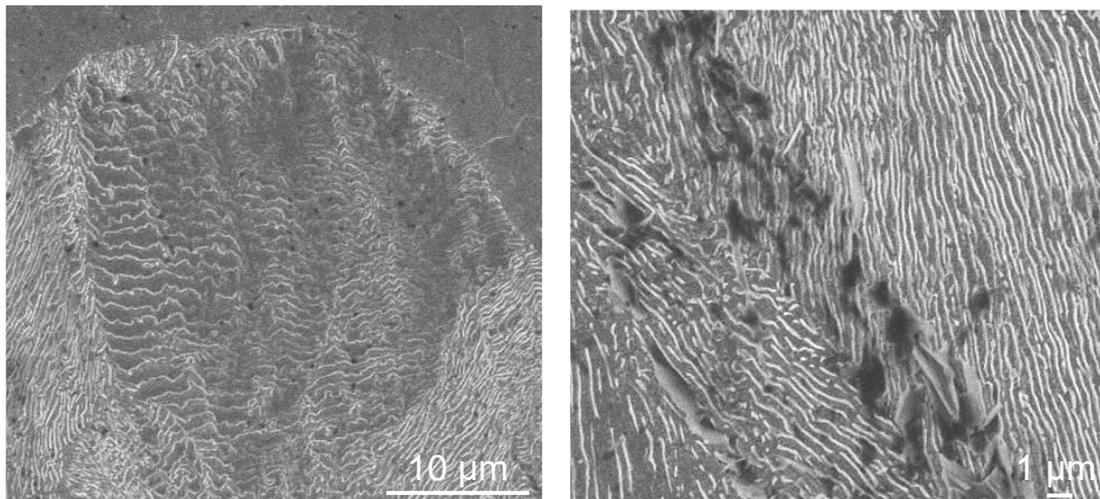


図1 4 ウォータージェットキャビテーション処理した表面のパーライト組織
(Cr-Mo 鋼 (SCM435) , WJC 施工 2min)

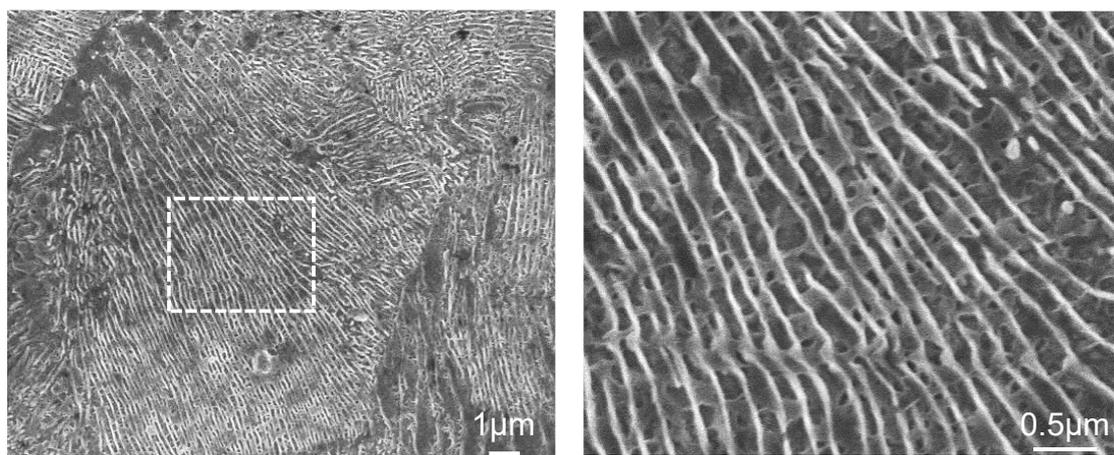


図15 マイクロ鍛造処理した表面のパーライト組織
(Cr-Mo鋼 (SCM435) , WJC+UC 施工 2min)

処理表面近傍の断面組織を SEM により観察した結果を図15、図16に示す。ウォータージェットキャビテーション処理すると、マイクロジェットの高圧によりパーライト層状間隔が密になる傾向がある(図16参照)。この傾向は特に WJC 施工時間が長い 10min 材で顕著である。パーライト内の柔らかいフェライトが圧縮され、圧延に見られるような引き延ばされた組織が形成される。

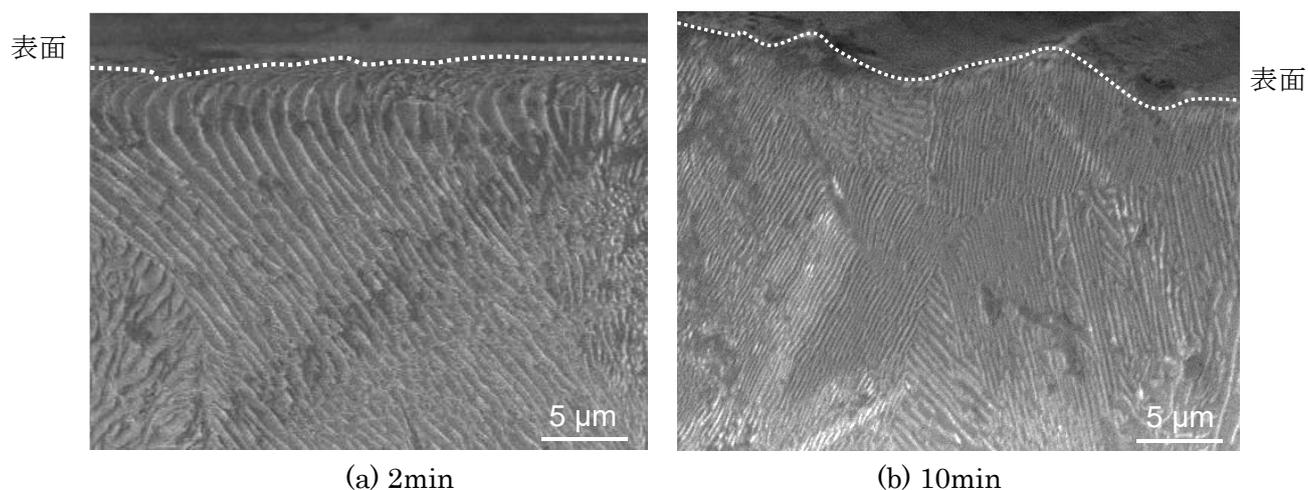
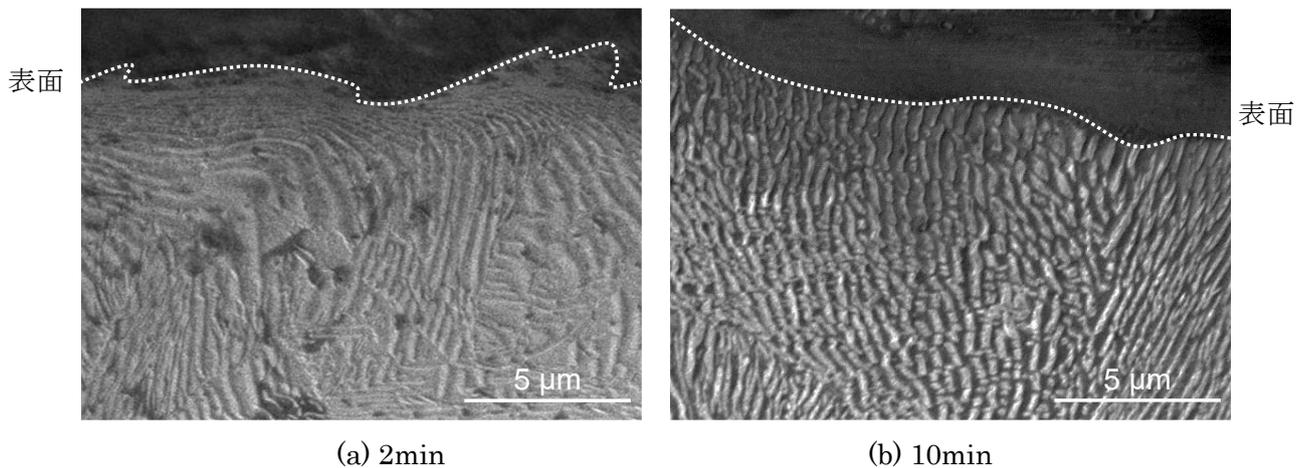


図16 ウォータージェットキャビテーション処理した表面近傍の断面組織
(Cr-Mo鋼 (SCM435) , WJC 施工)

一方、マイクロ鍛造処理した表面近傍の断面組織(図17)では、白いセメンタイトは分断されていることが分かる。この傾向は特に 10min 材で顕著である。これは、表面の高温化により、セメンタイトの組織変化(球状化)の前兆であると考えている。



(a) 2min (b) 10min
 図17 マイクロ鍛造処理した表面近傍の断面組織
 (Cr-Mo 鋼 (SCM435) , WJC+UC 施工)

興味深いことに、WJP 施工後の試料内部において、0.5~1.0 mm の深さでボイドが生じやすいことがわかった (図18参照)。またボイドは、フェライトとパーライトが接触している粒界に発生しやすい。図18は、WJC のマイクロジェットの高圧により、扁平に押し広げられたフェライトとその周囲の硬くもろいセメンタイトの粒界にボイドが生じていることを示している。WJP 施工の場合、圧縮残留応力は0.5mm 程度まで付与され、その下部である0.5~1.0 mm の領域は引張応力が存在している。その引張応力が微小なき裂であるボイドを生成するという事は十分考えられる。また、表面から2~3mm の深さ領域にはこのようなボイドが存在しなかった。

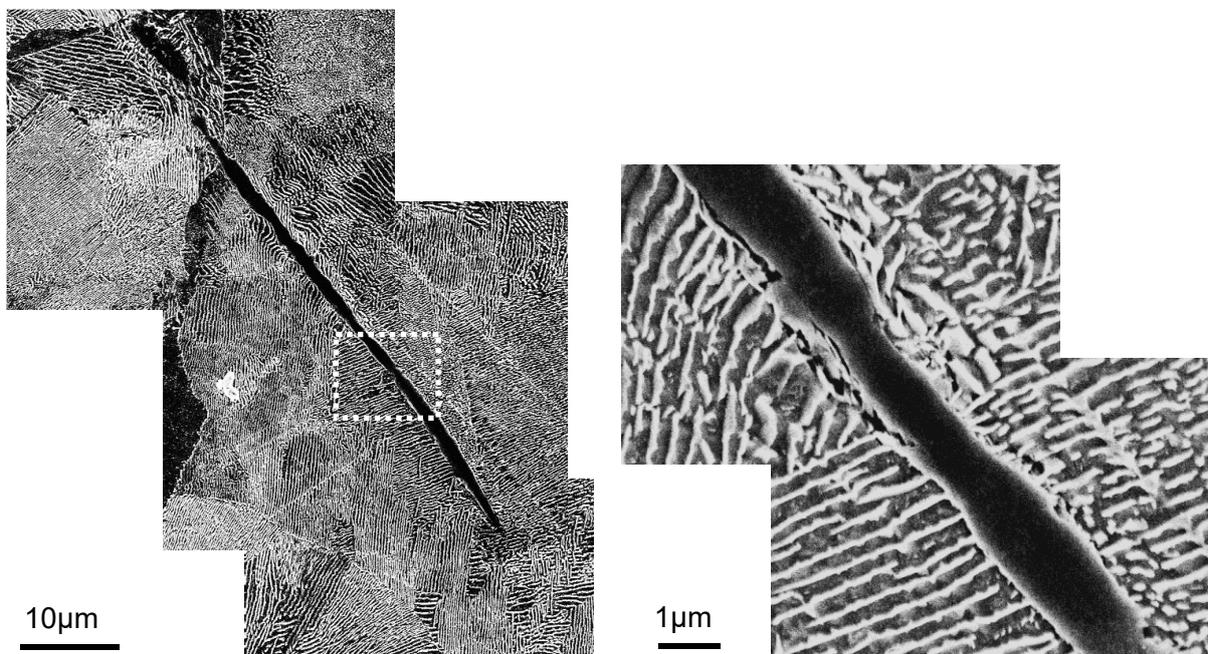


図18 ウォータージェットキャビテーション処理した内部に形成されるき裂
 (Cr-Mo 鋼 (SCM435) , 2min)

マイクロ鍛造後の断面では、WJC 処理と同様に柔らかいフェライトは扁平に変形するものの、0.5~1.0 mm の深さ領域で WJC 処理材にみられたボイドは全く認められなかった。これは、フェライト近傍のセメンタイト組織が高温化されて組織変化を起こし、ひずみの無い組織に入れ替わっているものと今のところ考えている。事実、図 1 9 に示すように、図 1 7 の 10min 施工材にみられたパーライト中のセメンタイトの分断が認められている。さらには、セメンタイトの熱処理で観察される球状化組織の形成がみられた。これも、マイクロ鍛造時の表面高温化を示唆するものである。

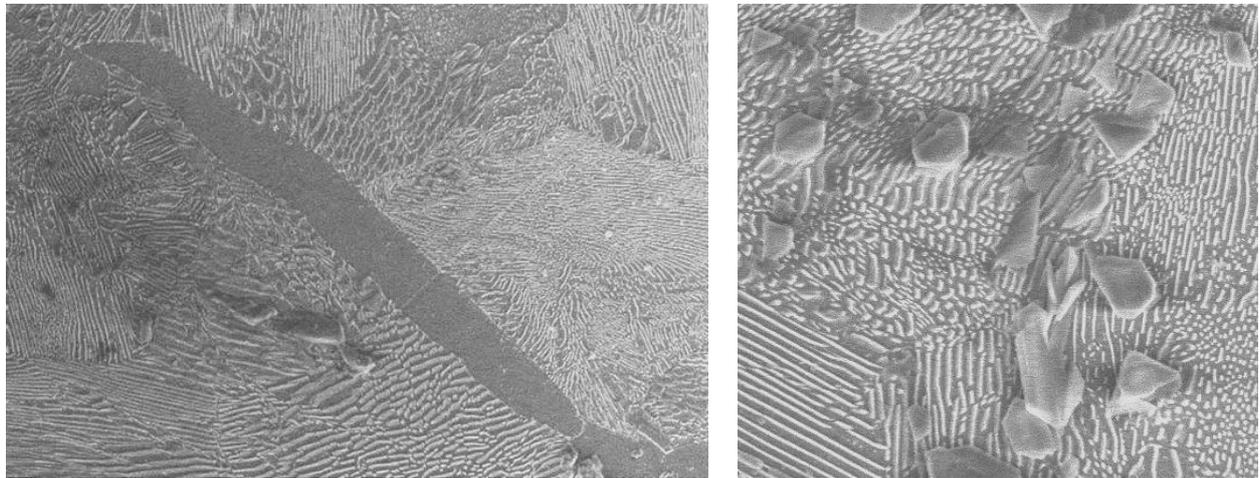


図 1 9 マイクロ鍛造処理した表面直下のクラックレス組織 (Cr-Mo 鋼 (SCM435))
(表面温度上昇と急冷が生成するセメンタイトの球状化)

図 2 0 にウォータージェットキャビテーション (WJC) 処理した Cr-Mo 鋼の硬さ試験結果を示す。施工表面から深さ方向の硬さ変化を示している。ここで、各点の値は 10 点測定した平均値である。2min 施工では最表面の硬さが 270HV であるのに対して、10min 施工では 300HV を超えている。表面硬化層は約 0.5mm と判断される。

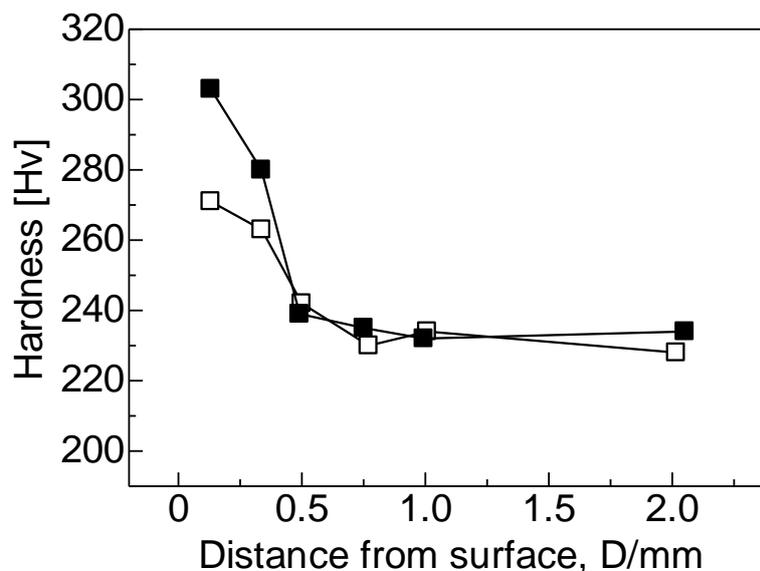


図 2 0 ウォータージェットキャビテーション処理した Cr-Mo 鋼 (SCM435) の表面から内部への硬さ変化 (WJC 材、□ : 2min 施工材、■ : 10min 施工材)

一方マイクロ鍛造した Cr-Mo 鋼では、図 2 1 に示すように 2min 施工材に比べて 10min 施工材は表面硬化層がより深くなっていることが分かる。マイクロ鍛造の方が WJC 処理よりも、表面硬化層が深くなっているのみならず、圧縮残留応力の付与深さも深くなっていると思われるが、残留応力の深さ方向分布の測定も検討したい。

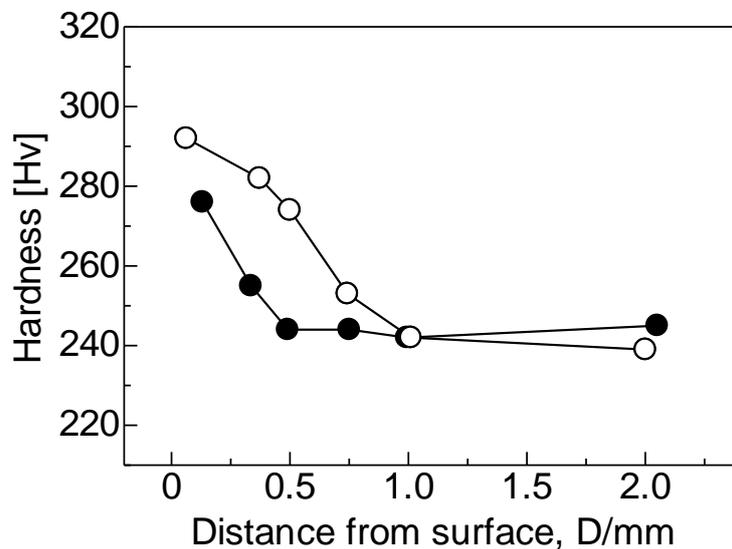


図 2 1 マイクロ鍛造処理した Cr-Mo 鋼 (SCM435) の表面から内部への硬さ変化 (WJ+UC 材、● : 2min 施工材、○ : 10min 施工材)

表面に形成されるピーニング痕の深さおよび直径を評価した結果を以下に示す。図 2 2 及び図 2 3 は KFM により測定したピーニング痕の深さを示している。これらの試料は、Cr-Mo 鋼の表面を鏡面仕上げし、その後マイクロ鍛造した表面の測定結果である。深さ $1\mu\text{m}$ 以上のピーニング痕が形成されているようであるが、カンチレバー探針の走査エリアが $100\mu\text{m}$ 角と限定されており、ピーニング痕を走査エリアの中心に位置させることが難しい。そこで、表面近傍の断面組織により深さと直径を評価することにした。

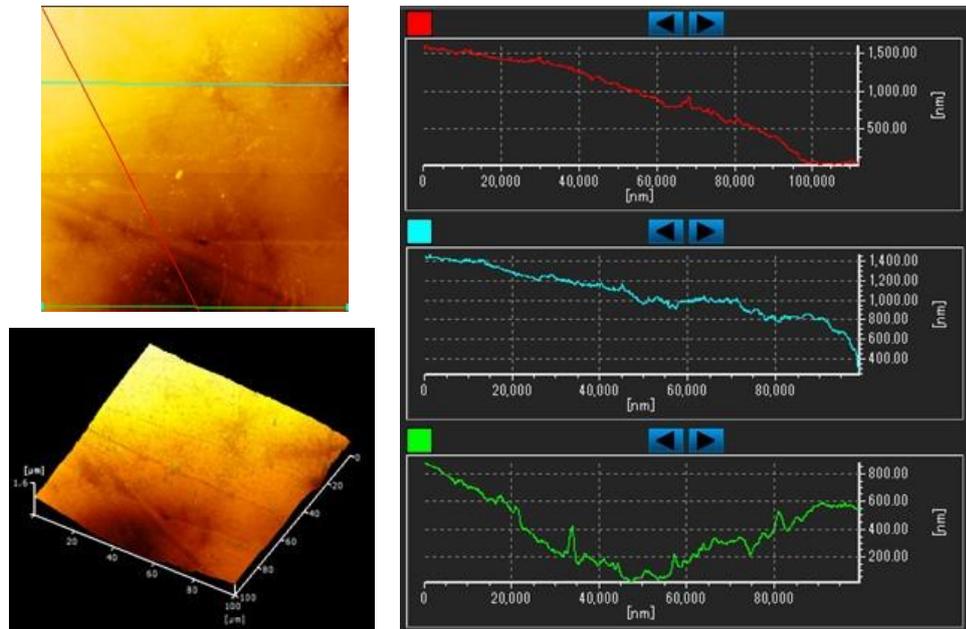


図 2 2 鏡面研磨した低合金鋼にマイクロ鍛造処理した表面のピーニング痕 (Cr-Mo 鋼 (SCM435)、超音波出力 : 225W)

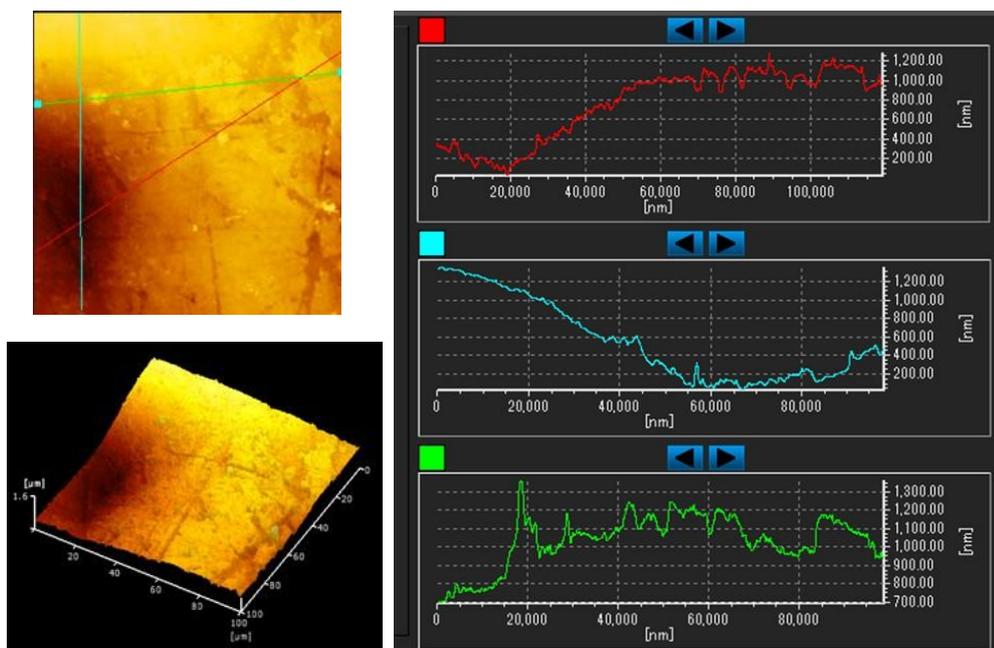
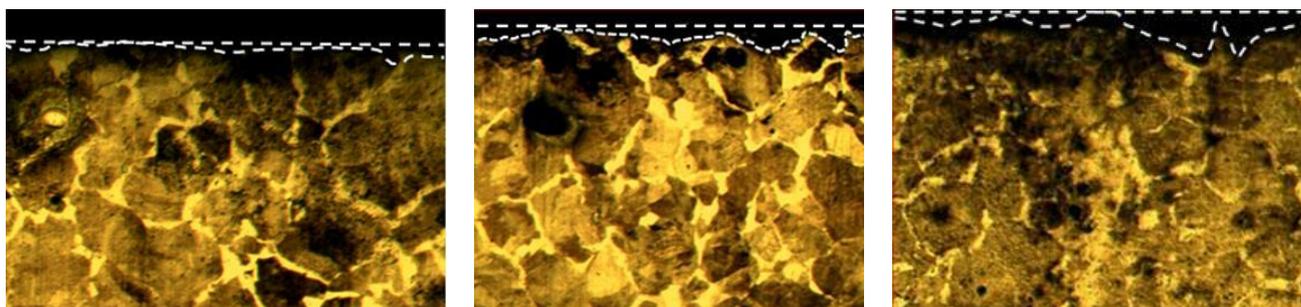


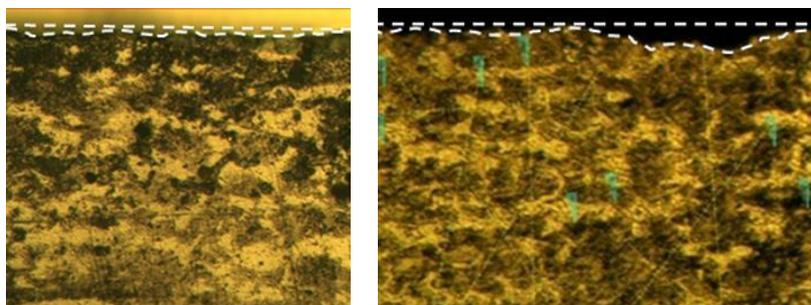
図 2 3 鏡面研磨した低合金鋼にマイクロ鍛造処理した表面のピーニング痕 (Cr-Mo 鋼 (SCM435)、超音波出力 : 1200W)

図24～図27は各種試験片の表面近傍の断面組織を光学顕微鏡（OM）で観察した結果である。ピーニング最表面の断面組織を評価するには、だれ易い最表面を如何に研磨するかが重要である。WJC 処理した試験片やマイクロ鍛造した試験片をワイヤー放電加工機で切り出し、研磨用治具に固定するか、もしくは低融点合金に埋め込み、研磨機によりワイヤー放電加工機切断の熱影響部を除去した。断面組織の結晶粒界を選択エッチングするために、鋼の組織観察に通常用いられるナイトル液（5%硝酸+95%メタノール）を用いた。また、光学顕微鏡による観察のみならず、SEMにより表面近傍の断面組織を観察した（図28参照）。これらのOMやSEMの観察により求めたピーニング痕深さおよび直径を表3にまとめた。ウォータージェットキャビテーションの大型化によるピーニング痕の圧痕サイズの増加は、目標値である直径50%増、深さ20%増を鋼種を限定して達成することができた。



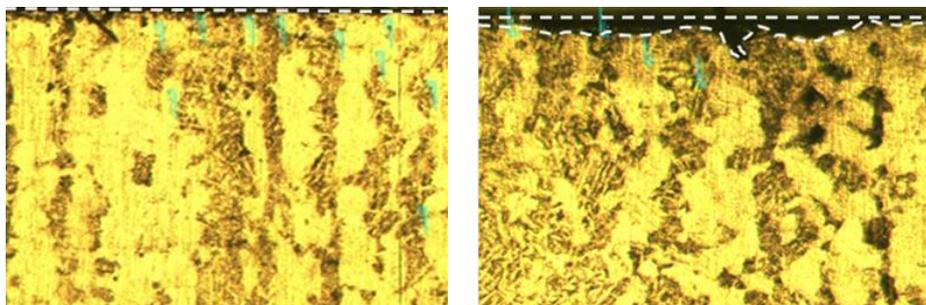
(a) 研削面 (b) WJ 施工面 (c) WJ+UC 施工面

図24 マイクロ鍛造によるピーニング痕の圧痕サイズの拡大 (SCM435)



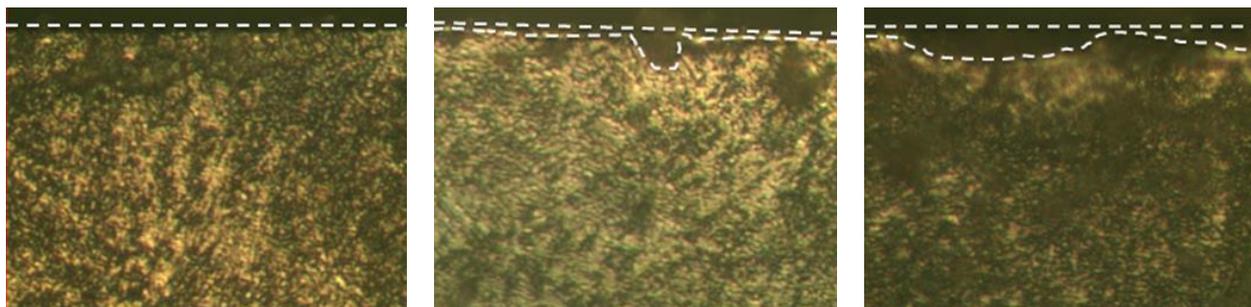
(a) 研削面 (b) WJ+UC 施工面

図25 マイクロ鍛造によるピーニング痕の圧痕サイズの拡大 (SCM440)



(a) 研削面 (b) WJ+UC 施工面

図26 マイクロ鍛造によるピーニング痕の圧痕サイズの拡大 (SNCM420)



(a) 研削面 (b) WJ 施工面 (c) WJ+UC 施工面
 図 2 7 マイクロ鍛造によるピーニング痕の圧痕サイズの拡大 (SNCM630)

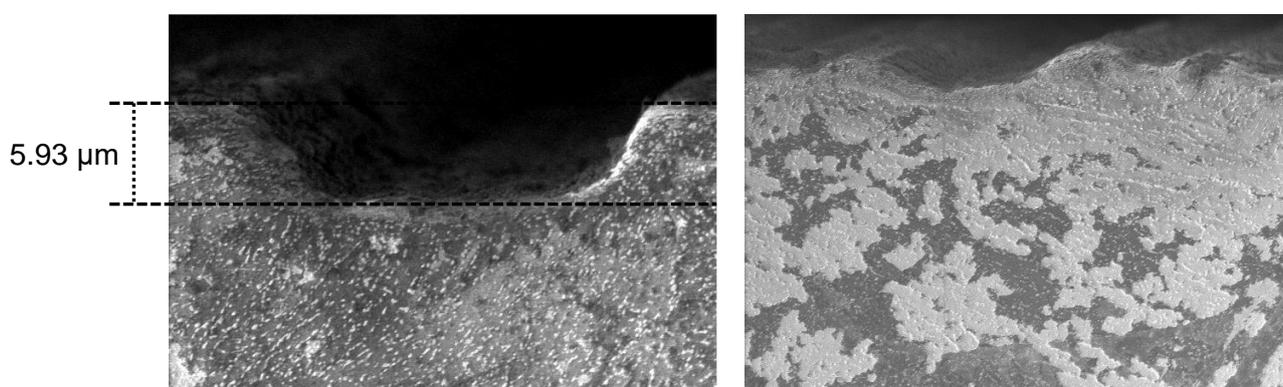


図 2 8 マイクロ鍛造によるピーニング痕の SEM 観察 (SNCM630)

表 3 ピーニング痕深さおよび直径測定 (2min 施工)

	ピーニング痕深さ (μm)			ピーニング痕直径 (μm)		
	WJ	WJ+UC	増加率(%)	WJ	WJ+UC	増加率(%)
SCM435	24	57	137.5	66	205	579.2
SNCM630	4	6	8.3	6	23	70.8

図29及び図30は、ウォータージェットキャビテーション (WJC) 処理した試験片とマイクロ鍛造した試験片を大気中に保持した表面状態を比較した結果である。WJC 処理した表面は錆が出現し腐食が進行しているのに対して、マイクロ鍛造処理した表面は高温化に伴う多少の変色はあるものの、腐食の進行は認められない。腐食電位を比較するために、両者の表面をケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) により測定した。KFM は探針プローブと試験片表面の接触電位差を測定するものである。接触電位差は探針の仕事関数 (物質表面から電子一つだけを取り出すエネルギー) と試験片表面の仕事関数の差である。WJC 処理した試験片とマイクロ鍛造した試験片の KFM による表面電位の測定結果をそれぞれ図31、図32に示す。表面電位を線分析した結果を比較すると、WJC 処理した表面電位は約 600mV であるのに対して、マイクロ鍛造した表面電位は 1000~1200mV へと増加している。この表面電位の増加は腐食電位の増加に相当し、の表面電位の増加が図29、図30に示したような耐食性向上をもたらすものと考えられる。なお、図には示していないが全てのマイクロ鍛造した試験片の表面が腐食の進行が抑制されていた。



WJC 処理
(ノズルのみ、WJ:35MPa)



WJC+UC (マイクロ鍛造) 処理
(ノズルのみ、WJ:35MPa、UC:225W)

図29 マイクロ鍛造における耐食性の向上(1)
(SNCM630 の WJ と WJ+UC の比較)



WJC 処理
(旋回ベンチュリ(2)
流入孔2個)



WJC+UC (マイクロ鍛造) 処理
(旋回ベンチュリ(2)
流入孔2個)

図30 マイクロ鍛造における耐食性の向上(2)
(SNCM630 の WJ と WJC+UC の比較)

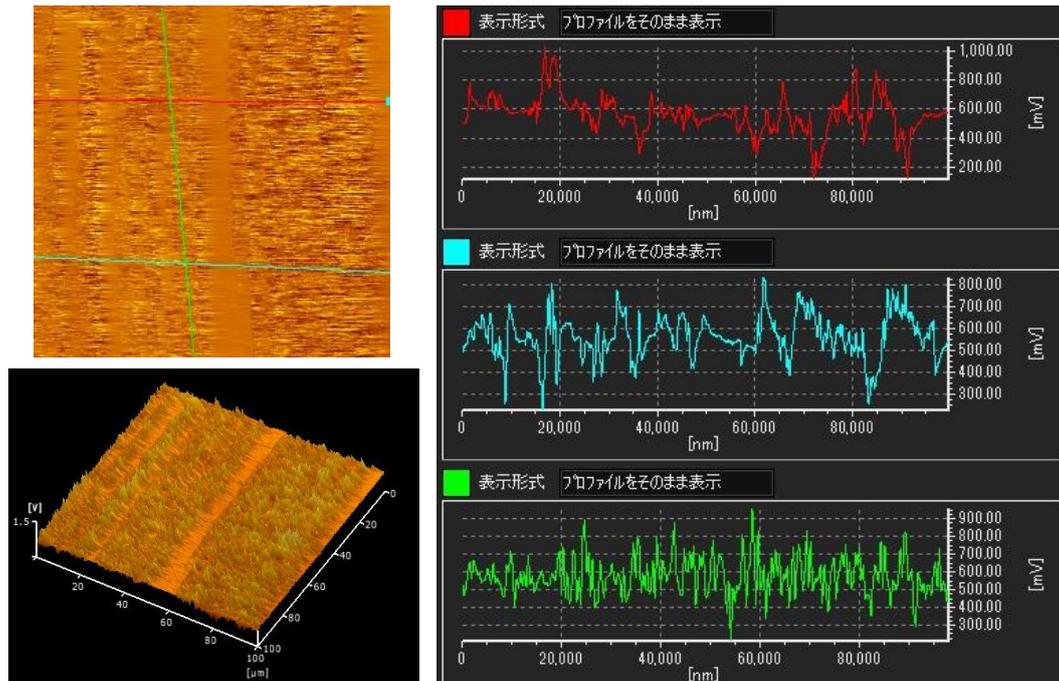


図 3 1 旋回 2 個孔ベンチュリノズルにより WJC 処理した表面の表面電位 (Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630))

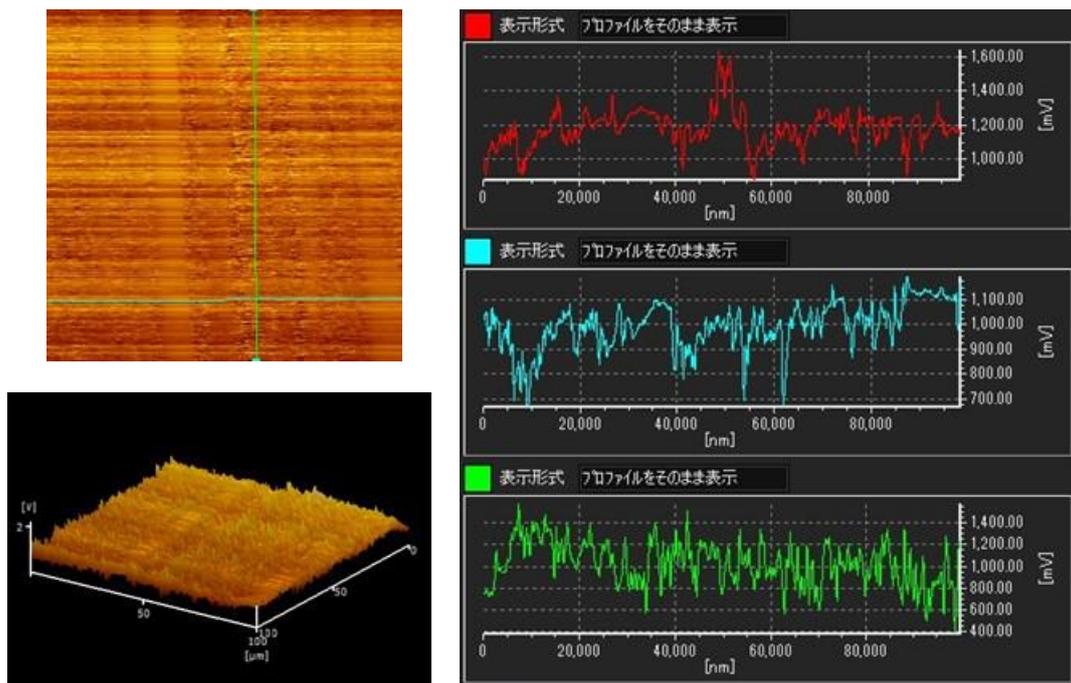


図 3 2 旋回 2 個孔ベンチュリノズルによりマイクロ鍛造 (WJC+UC) 処理した表面の表面電位 (Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630))

マイクロ鍛造による耐食性向上の詳細なメカニズムについては今後の検討課題であるが、マイクロ鍛造処理中の表面高温化により、耐食性を高める元素であるクロムが表面に拡散し、表面に緻密な Cr 酸化物が形成されているものと考えている。高温で用いられる耐熱鋼に Cr や Ni が合金される理由は、合金中の金属元素のうち、より酸化されやすい元素が選択的に鋼中で拡散して表面で O_2 と結合して酸化される、

いわゆる選択酸化の現象に基づいている。マイクロ鍛造により、表面に緻密な Cr 酸化物が形成されれば耐熱鋼の要件を満たしており、H29 年度の熱衝撃試験や高温腐食試験における金属表面の性能向上が期待される。

本研究のマイクロ鍛造は、最表面に硬化層を形成し、その直下に高靱性層を形成するという特長を有している。したがって、従来の表面処理技術のように表面硬化層のみの形成では、表面に熱衝撃等の外乱に曝されるとその直下にき裂発生する可能性が高いが、マイクロ鍛造では表面硬化層直下に高い靱性のある領域があるため、表面硬化層直下におけるき裂発生を防止することができると期待される。以上の結果より、マイクロ鍛造は、従来の表面処理であるショットピーニングやウォータージェットピーニング、レーザピーニング、窒化、浸炭等にはない優れた能力を有している。

平成 29～30 年度は、マイクロ鍛造の表面硬化高靱性層および常温の高耐食性表面が及ぼす耐熱衝撃性、耐高温腐食性について、低合金鋼やチタン合金、Ni 基超合金へ与える有効性について明らかにする予定である。

参考文献

- 1) C. L. Kling, A high speed photographic study of cavitation bubble collapse. University Michigan, 1970, Report No. 03371-2-T, 08466-7-T.
- 2) D. A. Summers, et al., Consideration in the design of a waterjet device for reclamation of missile casings, Proc. of the fourth U.S. water jet conference, The University of California, Berkeley (1987) 82-89.
- 3) K. Yasui, Fundamentals of acoustic cavitation and sonochemistry, in Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems, edited by Pankaj and M. Ashokkumar, Springer (2011) Chapter 1, 1-29.
- 4) Michael P. Brenner, Single-bubble sonoluminescence, Reviews of Modern Physics **74** (2002) 425-484.
- 5) 吉村敏彦, 田中公美子, 吉永尚人, 機械的・電気化学的併用型キャビテーション 技術の開発, 噴流工学 Vol. 32, No.1 (2016) 1-8.
- 6) T Yoshimura, K Tanaka, N Yoshinaga, Material processing by mechanical-electrochemical cavitation, Proc. of Water Jetting 2016, (2016) pp. 223-235.
- 7) 斎藤昇, 榎本邦夫, 黒沢孝一, 守中廉, 林英策, 石川哲也, 吉村敏彦, 原子力プラントの炉内機器に対するウォータージェットピーニング技術の開発, 噴流工学, Vol.20, No.1 (2003), pp.4-12.
- 8) 吉村敏彦, 橋渡良生, 神原卓也, 佐藤一教, 寶山登, 蒸気凝縮キャビテーション噴流によるバラスト水浄化に関する研究, 噴流工学, Vol.23, No.3 (2006) pp4-13.
- 9) A. M. Brass, J. Chene, G. Anteri, J. Ovejergarcia and L. Castex, Role of Shot-Peening on Hydrogen Embrittlement of a low- Carbon Steel and a 304 Stainless-Steel, Journal of Materials Science, Vol.26, No.16 (1991) pp. 4517-4526.
- 10) H. Soyama and N. Yamada, Relieving micro-strain by introducing macro-strain in a polycrystalline metal surface by cavitation shotless peening, Materials Letters, Vol. 62, No. 20 (2008) pp. 3564-3566.

- 11) 増田千利, 西島敏, 下平益夫, 浸炭鋼の疲労におけるフィッシュアイ形成について、日本機械学会論文集 (A 編), 49 巻 440 号 (1983) pp. 413-423.

2. 4 H28 年度のまとめ

ウォータージェットキャビテーション処理を施した試料表面には疲労破面等に形成される円形生成物が観察された。これは、ウォータージェットキャビテーションの脈動による繰り返し応力が表面に加わったためと考えられる。一方、ウォータージェットキャビテーションに超音波照射したマイクロ鍛造した表面には円形生成物は認められなかった。転位が堆積した円形生成物は、マイクロ鍛造の場合は表面温度が増加し、消失したものと思われる。

また、ウォータージェットキャビテーションでは表面から内部にボイドが発生していた。発生箇所はパーライトとフェライトの境界であった。硬く脆性挙動を示すパーライトは柔らかいフェライトに比べて、変形しづらいためにボイドが形成された可能性が高い。

本研究のマイクロ鍛造は、最表面に硬化層を形成し、その直下に高靱性層を形成するという特長を有している。したがって、従来の表面処理技術のように、表面硬化層のみではその直下にき裂発生する可能性が高いが、マイクロ鍛造では表面硬化層直下に高い靱性のある領域があるため、表面硬化層直下におけるき裂発生を防止することができると考えられる。以上の結果より、マイクロ鍛造は、従来の表面処理であるショットピーニングやウォータージェットピーニング、レーザピーニング、窒化、浸炭等にはない優れた能力を有している。今後、様々な産業分野への応用が大いに期待される。

3. 平成29年度の実施内容

3.1 実施計画

① 超高温・超高压キャビテーション生成技術の高度化技術の開発

H28年度に開発したベンチュリ型ホーンノズル（旋回型）を用い、更に高い圧縮残留応力が付与されるノズル形状を決定する。

超音波照射時における超音波振動子とベンチュリ型ホーンノズル（旋回型）の距離、処理試験片の位置、超音波モード（近接2周波切替発振、FM発振、単周波発振、パルス発振）等の最適化を行う。マイクロ鍛造の条件出し用試料として、低合金鋼（Cr-Mo鋼：SCM435、SCM440、Ni-Cr-Mo鋼：SNCM420、SNCM630）を用いる。また新たな展開として、Ti-6Al-4V合金について、試行的にマイクロ鍛造を施し、Ti-6Al-4V合金へのマイクロ鍛造の適用可否について検討する。これらの評価結果を総合し、ウォータージェットキャビテーション大型化による超高温・超高压キャビテーションの生成条件の高度化を図る。

② 超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐クラック性能向上技術の開発

①で開発した超高温・高圧キャビテーション生成技術を用いて、低合金耐熱鋼（Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼）にマイクロ鍛造を施し、熱衝撃試験を行い、問題点を抽出する。また、表面組織・断面組織評価を行うとともに、圧痕サイズを評価するために走査プローブ顕微鏡（DFM）や電界放射型透過電子顕微鏡による観察を実施する。さらに、圧縮残留応力を評価するために、X線残留応力測定を、耐食性を評価するために表面電位の測定（ケルビンプローブフォース顕微鏡）を実施する。この結果に基づき、キャビテーション技術に対するフィードバックを行う。

熱衝撃強度試験（Na, K, Fe, Zn, Pb などの塩化物系溶融塩環境中（JIS Z 2290）、1000°C/常温、500°C/常温繰り返し）により、低合金耐熱鋼（Cr-Mo鋼：SCM435、SCM440、Ni-Cr-Mo鋼：SNCM420、SNCM630）のクラック発生150%長寿命化の達成状況を評価する。ここで高温腐食試験は、腐食環境を設定するために試薬を用いた塩をマイクロ鍛造表面に塗布し、温度調節装置を備えた電気炉を用いて実施する。①において良好な結果が得られた場合、Ti-6Al-4V合金についても、同様に熱衝撃試験を行う。

③ 超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐食性向上技術の開発

①で開発した超高温・高圧キャビテーション生成技術を用いて、低合金耐熱鋼（Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼）にマイクロ鍛造を施し、高温腐食試験を行い、問題点を抽出する。また、表面組織・断面組織評価を行うとともに、圧痕サイズを評価するために走査プローブ顕微鏡（DFM）や電界放射型透過電子顕微鏡による観察を実施する。さらに、圧縮残留応力を評価するために、X線残留応力測定を、耐食性を評価するために表面電位の測定（ケルビンプローブフォース顕微鏡）を実施する。この結果に基づき、キャビテーション技術に対するフィードバックを行う。

高温腐食試験（Na, K, Fe, Zn, Pb などの塩化物系溶融塩環境中（JIS Z 2290））により、低合金耐熱鋼（Cr-Mo鋼：SCM435、SCM440、Ni-Cr-Mo鋼：SNCM420、SNCM630）の表面腐食減量20%低減の達成状況を評価する。ここで高温腐食試験は、腐食環境を設定するために試薬を用いた塩をマイクロ鍛造表面に塗布し、温度調節装置を備えた電気炉を用いて1000°Cおよび500°Cで実施する。①において良好な結果が得られた場合、Ti-6Al-4V合金についても、高温腐食試験を行う。

3.2 研究実施日程

業務項目／月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
① 超高温・超高压キャビテーション生成技術の高度化技術の開発												
② 超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐クラック性能向上技術の開発												
③ 超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐食性向上技術の開発												

3.3 平成 29 年度の研究成果の説明

①超高温・超高压キャビテーション生成技術の開発

H28 年度に開発したマイクロ鍛造処理装置（図 3 参照）は低合金鋼や Ti 合金用として SUS310S 製、Ni 基合金用として UNSN06601 製の水槽内内に、高出力超音波振動子をウォータージェットノズル（WJN）の噴射方向に垂直に超音波が照射されるように装着した。WJN に旋回流型ノズル（SFN）を取り付け、超高温高压キャビテーションを発生させ、噴射に対抗する位置に試験片をセットし、マイクロ鍛造処理を行う。H28 年度の成果として、図 3 に示すように各種低合金鋼に目標の 300MPa 以上の圧縮残留応力を付与することができた（図 7 参照）。

また、従来のウォータージェットキャビテーション（WJC）では、表面に高い圧縮残留応力は付与できるものの、図 3 3 に示すようにフェライト（黒い部分）とパーライト（層状組織）の間に、ボイドやき裂が形成されることが分かった。一方、超高温高压キャビテーション（マイクロ鍛造）では、ボイドやき裂は認められず、通常鋼の熱処理で形成される球状セメンタイトが形成されることが明らかになった。パーライト内に存在する板状のセメンタイトは脆く硬いのに対して、球状セメンタイトが形成されると靱性が向上することが知られている。また、WJC に比べて錆びにくい表面が形成され耐食性が向上する。

従来のウォータージェットキャビテーション

超高温・超高压キャビテーション

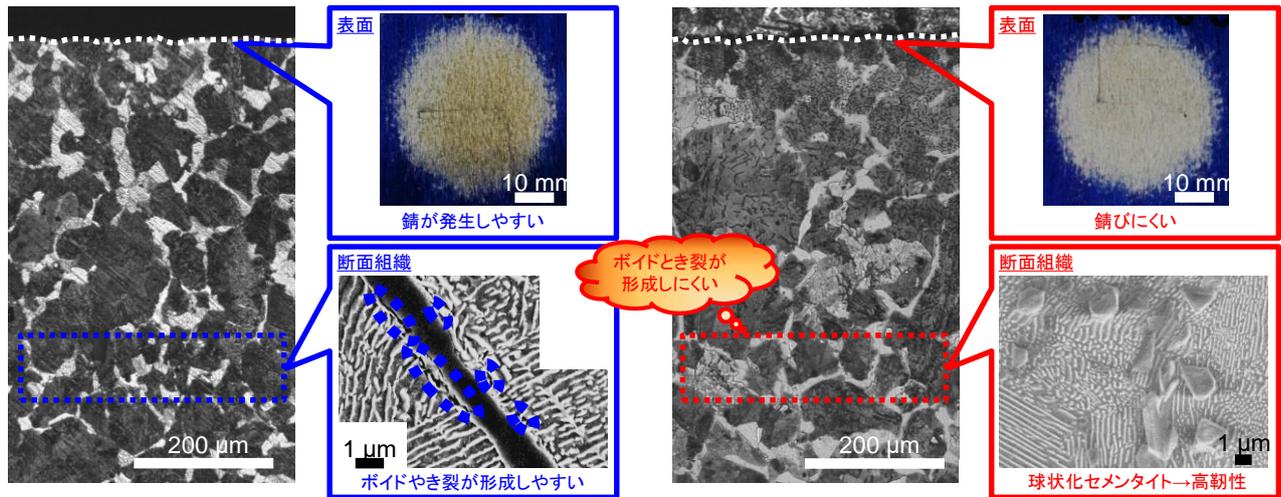


図 3.3 超高温・超高压キャビテーション処理によるクラックレス靱性表面の形成 (H28 年度成果)

(1) マイクロ鍛造により形成される靱性層の強度評価 (低合金鋼)

超高温高压キャビテーション (マイクロ鍛造) による靱性層の形成の効果について、熱衝撃試験や高温酸化試験により評価する前に、通常常温の靱性評価に用いられるシャルピー衝撃試験を実施した。Cr-Mo鋼のシャルピー衝撃試験片の4面にマイクロ鍛造処理を施し、衝撃エネルギーの相違を調べた (図 3.4)。表 4 に示すように、表面から最大2mm程度のみ靱性層が形成されていると考えられるにも関わらず、衝撃エネルギーに差異が見られ、超高温高压キャビテーション (UTPC) が最も高い値を示した。

表 4 Cr-Mo鋼 (SCM435) のシャルピー衝撃試験結果

Test pieces	Energy(J)*
UTPC	101
WJC	99
未処理材	97
研削材	96

* 3試験片の平均値

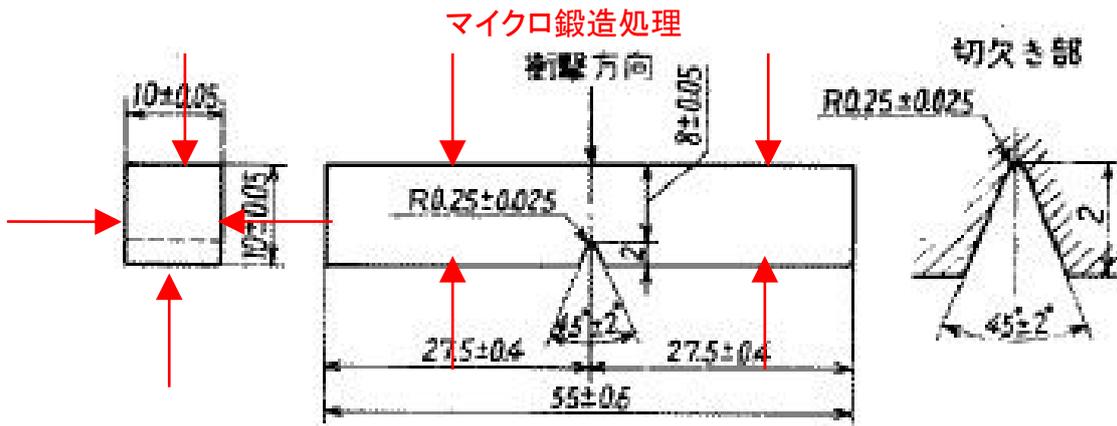


図 3 4 シャルピー衝撃試験片の衝撃方向とマイクロ鍛造処理の部位

図 3 5 に示すように、未処理材の断面表層部は脆性破面であるが、マイクロ鍛造材ではマイクロ鍛造の靱性層形成により、延性破面が認められた。延性破面率を求めると、未処理材 71.1%、WJC 材 77.1%、マイクロ鍛造材 86.9%となり、マイクロ鍛造材が最も延性が高いことが示されている。

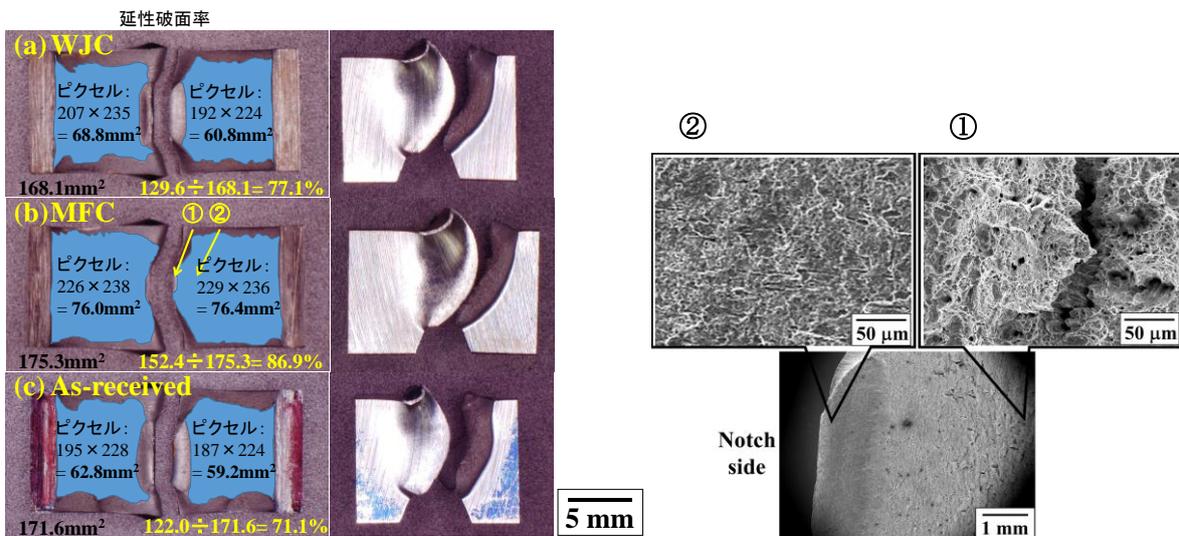
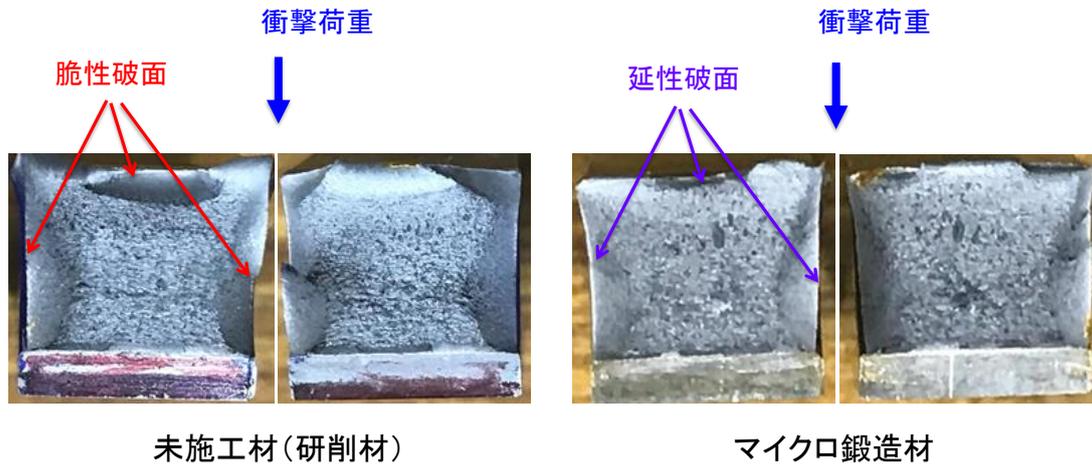


図 3 5 マイクロ鍛造処理による延性破面の増加 (Cr-Mo 鋼 (SCM435))

以上のように、マイクロ鍛造による靱性層の形成は、組織的評価のみならずマクロな強度評価からも立証された。

(2) 超高温高圧キャビテーション処理における施工時間と耐食性（低合金鋼）

マイクロ鍛造材の施工時間依存性について検討した。Cr-Mo 鋼 (SCM435) を用い、最大 30min まで施工した。与えられる圧縮残留応力については、図 3 6 に示すようにマイクロ鍛造の場合 10min で最高値を示し、長時間施工すると低下する。一方、WJC の方は短時間施工と長時間施工に顕著な相違は見られない。

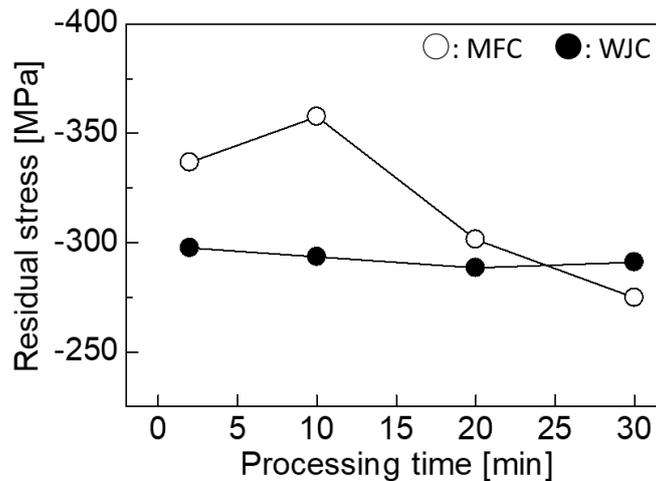


図 3 6 マイクロ鍛造の施工時間と圧縮残留応力の関係
(Cr-Mo 鋼 (SCM435)、超音波条件：1200、Single モード)

なお、超音波照射時における超音波振動子とベンチュリ型ホーンノズル（旋回型）の距離は、超音波周波数 28kHz の 1 周期分である 54mm と定めた。これは、旋回ノズルの構造上ノズルを最も超音波振動子に接近させることが可能な距離であり、気泡を膨張させる音圧の低下が見られないことを考慮した結果である。また、ウォータージェットノズルと処理試験片の距離については、従来通り 65mm が最適であることを確認した。理由としては、付与される圧縮残留応力が最も高くなり、表面粗さが最も小さくなる距離であることが挙げられる。さらに、定点施工のウォータージェットピーニングにおいて、施工中心に形成される壊食痕が消失する距離であることも理由の一つである。

マイクロ鍛造後の試料表面写真を図 3 7 に示す。試験片は予め研削を行って引張残留応力を付与した。これはシェークダウン効果により施工後に付与される圧縮残留応力の増加を狙った前処理である。また、ピーニング箇所を特定するために、施工前に試料表面に予め油性インクを塗布した。加工後の油性インクの剥離状況を観察すると、施工時間が増加するとインク剥離範囲が拡大する。2 min の加工では試料表面に研削傷が観察されたが、10 min 以上の加工では研削傷がほとんど見えなくなり、20 min 以上になると試料表面が山吹色に変化した。30 min まで加工すると表面に生成した山吹色の生成物が大量に発生した。この現象は 20 min 以上の加工で試料表面に錆が異常に発生したことを表している。

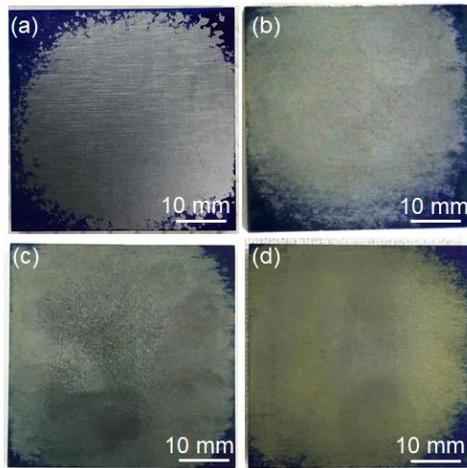


図 3 7 マイクロ鍛造後の表面の外観 ((a)2 min、 (b)10 min、 (c)20 min、 and (d)30 min)

ケルビンフォース顕微鏡 (KFM) を用いて表面電位を測定した結果を図 3 8 に示す。施工時間 10min で表面電位が最も高くなり耐食性が更に向上する。平成 28 年度の研究成果で記載したように、マイクロ鍛造は WJC に比べて耐食性を向上させることができるが、長時間施工では逆に耐食性が低下することになる。KFM は試料表面の静電引力によるカンチレバーの変位を検出するため、試料の深針と試料の仕事関数差 (接触電位差) の取得が可能である。試料表面に分布する固定電荷から探針が受ける静電気力を検出して、表面電位を得る。表面電位測定は表面粗さに影響をうけるため、加工前に試料表面を鏡面研磨した。研削材の表面電位は 234 mV であった。2 min と 10 min で加工した試料表面は研削材より表面電位が増加して、10 min で最高値 (648 mV) を示したのち、20 min 以上で表面電位が減少し、30 min で研削材より表面電位が低下した。マイクロ鍛造中に表面が高温になり、Cr の表面への拡散が起きる選択酸化が生じる。これにより、試料表面に緻密な Cr 酸化被膜が形成され、表面電位が増加したと考えられる。

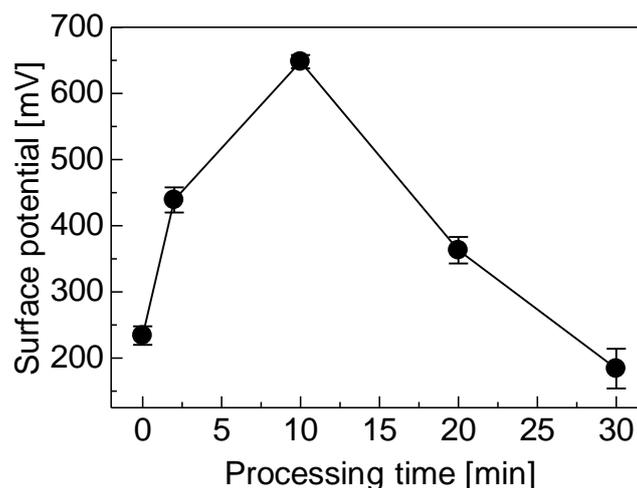


図 3 8 マイクロ鍛造の施工時間と表面電位 (腐食電位) の関係 (Cr-Mo 鋼 (SCM435)、超音波条件 : 1200、Single モード)

また 20 min 以上で表面電位と圧縮残留応力の減少が見られた原因を明らかにするために、断面の微細

組織を観察した。研削材と各施工した試料断面の光学顕微鏡 (OM) 像を図 3 9 に示す。加工後の表面近傍では加工時間が長くなると施工された表面から内部にかけて、白く変化している様子が観察された。OM 写真の結晶粒の色は黒色がパーライト、白色がフェライトである。これは施工した表面近傍に存在するパーライトが消失している様子を示している。

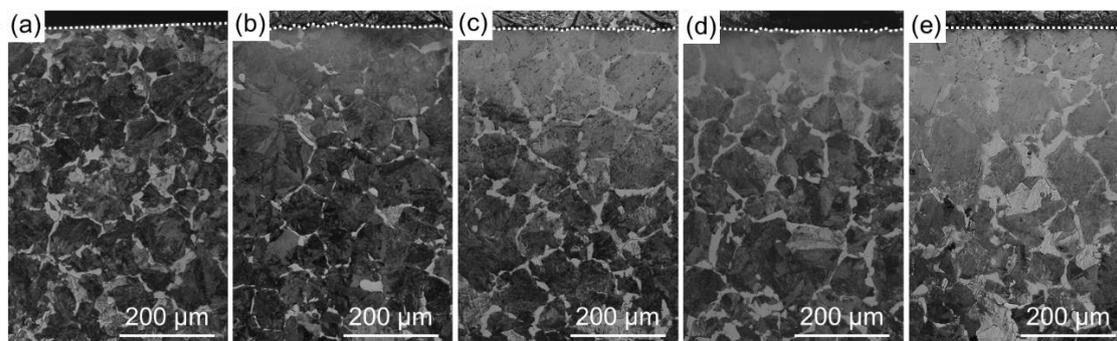


図 3 9 マイクロ鍛造の施工時間と光学顕微鏡で観察した断面組織
 ((a) 受入れ材、 マイクロ鍛造 (b)2 min、 (c)10 min、 (d)20 min、 (e)30 min、 破線は表面を示す)

30 min で加工した試料表面の SEM 観察結果を図 4 0 に示す。(a)に見られるように、試料表面に存在するパーライト内部のラメラ構造 (層状構造) は折れ曲がりキンクバンドが形成されている。これは冷間圧延された組織によく類似している。またラメラ構造以外の他の箇所ではフェライトのような平坦な面が多く観察された。(b)はフェライトのような平坦な面を拡大した SEM 写真である。この平らな面ではセメンタイトが消失していることが分かる。また粒界付近ではわずかにセメンタイトが形成されていることから、加工時間が長くなることでセメンタイトが消失したことを示している。また他の領域の観察でも同様な現象が確認された。これは恐らくは、拡散脱炭が生じたことによるものと考えられる。一般的な脱炭は鋼の表面部分で加熱中に大気中の酸素と鋼中の炭素が結合して一酸化炭素や二酸化炭素のガスとして鋼中から飛散することで生じる。その過程では完全に表面がフェライト化した全脱炭や徐々に炭素濃度が低下した拡散脱炭がある。脱炭が生じた場合、試料表面の硬さは減少する。

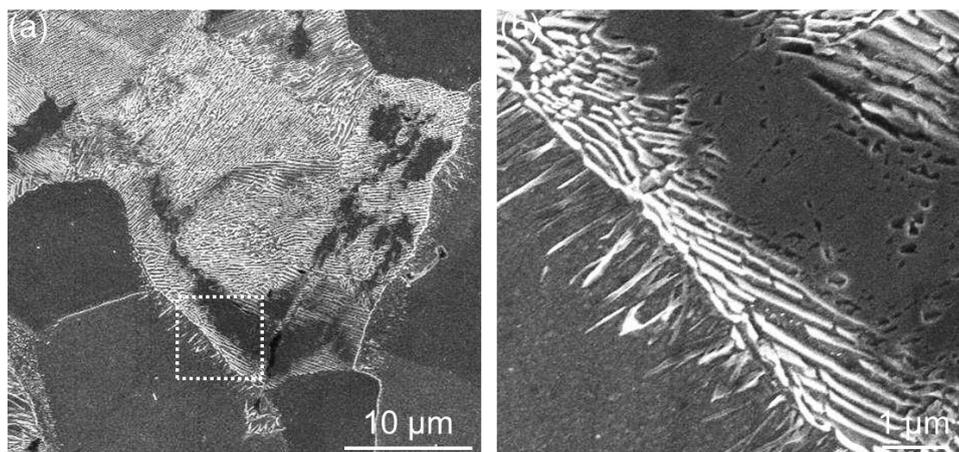


図 4 0 長時間 (30min) マイクロ鍛造材表面の SEM 像 (a) ((b) : (a)の破線部の拡大)

脱炭を確認するため、各時間における加工した試料表面の硬さ (マイクロビッカース硬さ) を測定した。

研削材は 246 HV であった。施工 2 min では 264 HV、10 min で 266 HV、20 min で 244 HV、30 min では 215 HV が得られた。2 min と 10 min の硬さの増加は表面がキャビテーション崩壊圧力により圧縮されて横方向に押し伸ばされる塑性変形が周囲から弾性拘束されるためと思われる。一方、20 min と 30 min の硬さの減少はパーライト内のセメンタイト (Fe_3C) が減少したためと考えられる。

脱炭では鋼中の炭素と酸素が結合するため、MFC 加工中の水槽内の水温と溶存酸素 (DO) を測定した結果を図 4 1 に示す。超音波出力が高いと (a) 水温の増加と (b) DO 濃度の減少が見られた。水温上昇は、高圧ポンプによる水の加圧が水流エネルギーとなり、水流エネルギーが熱エネルギーに変換された結果である。また、超音波出力の増加における水温増加は、振動子の振動エネルギーの増加を示している。また気泡エネルギーの観点では、超音波照射により発生した気泡内のホットスポットを有する気泡量の増加もしくはホットスポットの温度上昇を示唆している。水中内で溶存酸素が減少した理由としては、2 min や 10 min で施工では表面温度の増加により、選択酸化が生じ、溶存酸素が試料表面の Cr と反応して Cr 酸化被膜を形成することが考えられる。20 min 以上では酸化被膜が水中に溶け出して、表面上の Cr が欠乏したため、表面には酸化鉄が増加したと思われる。炭素濃度の減少のメカニズムとしては以下のように考えられる。いずれにしても、鉄系の金属は脱炭の観点からは 30min のような長時間施工は避けるべきであると言える。

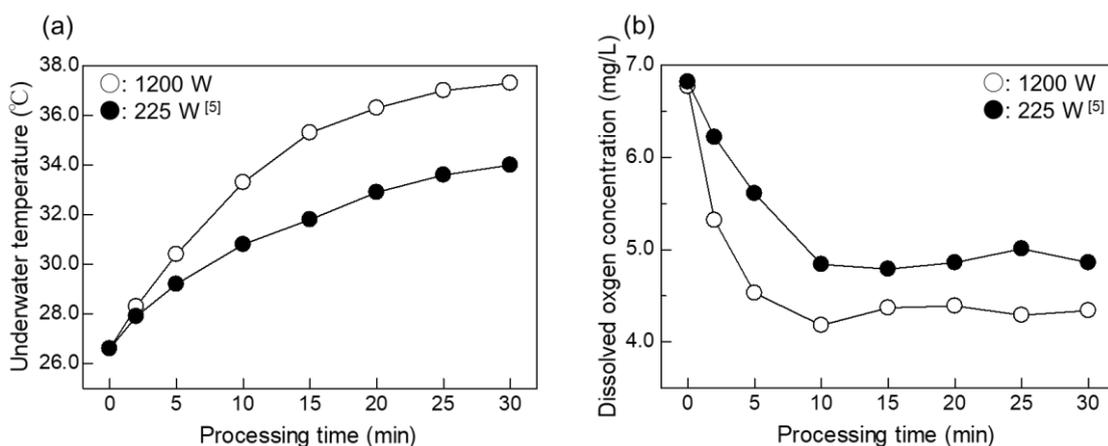


図 4 1 マイクロ鍛造の施工時間に伴う水温と溶存酸素量 ((a)水温 (b) 溶存酸素量)

(3) 超高温高圧キャビテーション処理における表面からの深さ方向依存性

Cr-Mo 鋼 SCM435 に高温高圧キャビテーション (マイクロ鍛造) 処理とウォータージェットキャビテーション (WJC) 処理した表面から深さ方向へのマイクロビッカース硬さ分布を図 4 2 に示す。WJC、マイクロ鍛造とも施工時間が 2min から 10min に増加すると表面の硬さも増加する。耐食性と圧縮残留応力が最も高かった 10min のマイクロ鍛造では WJC に比べて加工硬化される領域が深くなるのが分かる。

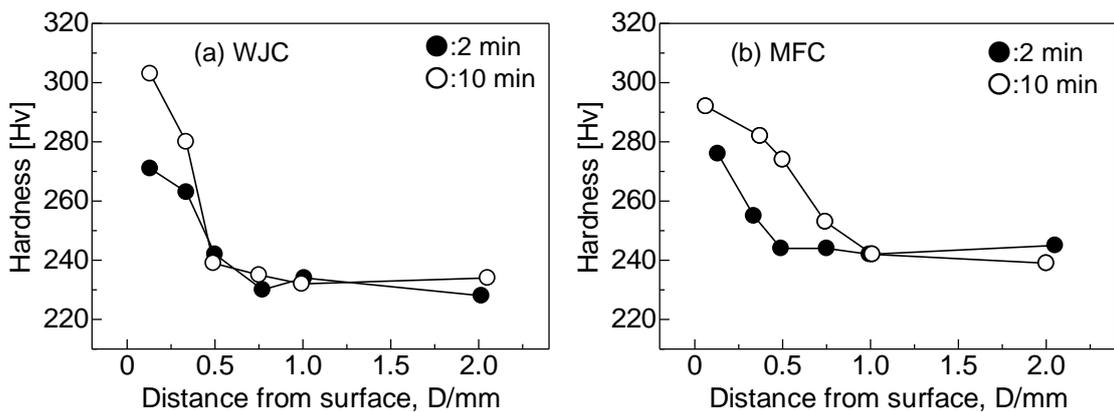


図42 高温高圧キャビテーション(MFC)処理とウォータージェットキャビテーション(WJC)処理における深さ方向の硬度分布(Cr-Mo 鋼 (SCM435)、超音波条件：225W、Single モード)

Cr-Mo 鋼 SCM440 に高温高圧キャビテーション(MFC)処理とウォータージェットキャビテーション(WJC)処理した表面から深さ方向への圧縮残留応力の分布を図43に示す。加工硬化領域についても、WJC に比べて高温高圧のマイクロ鍛造の方が圧縮残留応力の付与される領域が深くなるのが分かる。

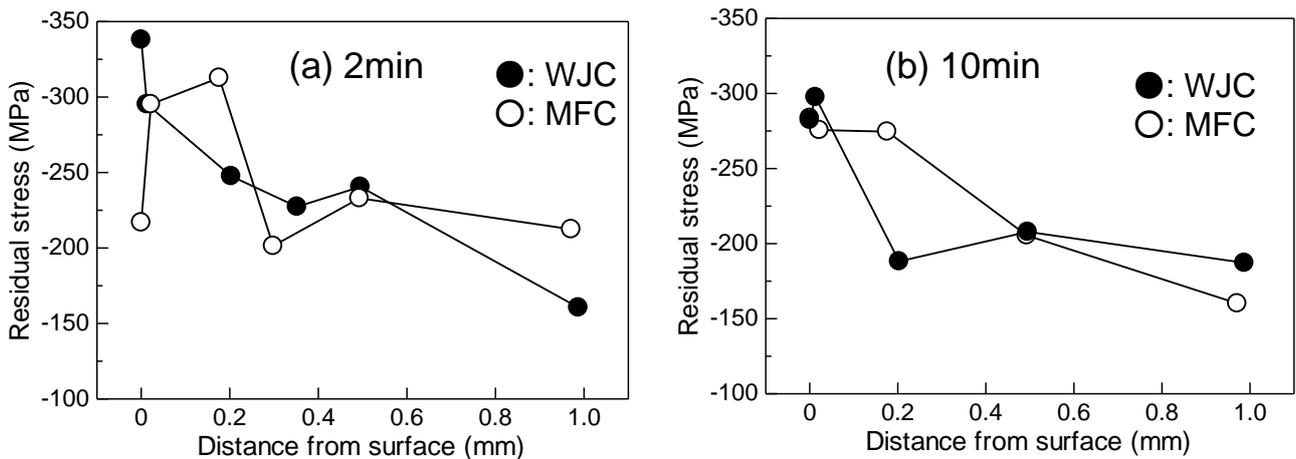


図43 高温高圧キャビテーション(MFC)処理とウォータージェットキャビテーション(WJC)処理における深さ方向の残留応力分布(Cr-Mo 鋼 (SCM440)、超音波条件：225W、Single モード)

(4) 超音波モード (近接2周波切替発振、FM発振、単周波発振、パルス発振) の最適化

マイクロ鍛造における超音波モードと得られる圧縮残留応力の関係 (SCM435、旋回ノズル無し) を表5に示す。マイクロ鍛造処理における超音波モードは、DUAL (近接2周波切替発振) が最も高い圧縮残留応力を付与することが明らかになった。施工時間は10minが最も高い耐食性を与えるため、今後はDUAL、10min施工により、耐熱衝撃性、耐クラック性、耐高温腐食性の更なる向上を図る必要がある。

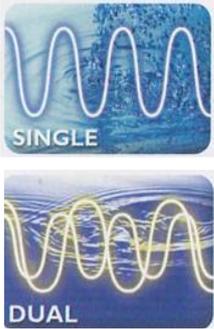
表5 マイクロ鍛造における超音波モードと得られる圧縮残留応力の関係 (SCM435、旋回ノズル無し)

超音波モード	超音波出力(W)	付加ノズルタイプ	流入穴数(個)	水槽	施工時間(min)	超音波位置 加工面に対する	応力測定方向 加工面に対する	応力値(MPa)	応力値(MPa)
								半価幅法	ピークトップ法
SINGLE	1200W	旋回 ストレート ノズル(2)	1	SUS310	2	平行	平行	-327.59	-336.71
							垂直	-207.05	-212.54
DUAL	800W						平行	-439.54	-399.96
							垂直	-325.89	-332.59
FM	800W						平行	-211.57	-228.05
							垂直	-319.27	-309.45
PLUSE	1200W						平行	-407.84	-397.36
							垂直	-305.27	-318.31

マイクロ鍛造における超音波モードと表面電位の関係 (SCM435、旋回ノズル無し) を表6に示す。マイクロ鍛造処理における超音波モードは、DUAL (近接2周波切替発振) が最も高い542mVの表面電位 (腐食電位) を与える。今後はDUALにより、耐熱衝撃性、耐クラック性、耐高温腐食性の更なる向上を図る。

表6 マイクロ鍛造における超音波モードと表面電位の関係 (SCM435、旋回ノズル無し)

超音波モード	表面電位 (mV)
単周波発振 (Single)	439 ± 19
近接2周波切替発振 (Dual)	542 ± 13
FM発振 (FM)	428 ± 20
パルス発振 (Pulse)	408 ± 19



(6) 機能性キャビテーションの発生メカニズム

低合金鋼で付与される圧縮残留応力の最高値は、H28年度の成果報告書提出時では、旋回ベンチュリノズル(3)を用いて-492.8MPaに到達したが、H29年度は旋回ストレートノズル(2)により-538.2MPaを達成した(図4-4)。旋回ベンチュリノズル(3)は高い圧縮残留応力を付与できるものならず、施工後の表面の焼けの程度から気泡の温度上昇が顕著になると考えられる。



(i) 旋回ベンチュリノズル(3)
(流入孔大2個)

1) 圧縮残留応力
成果報告書提出時: -492.8MPa

2) 施工条件
試験片: Ni-Cr-Mo鋼 (SNCM630)
付加ノズル: 旋回ベンチュリノズル(3)
処理水槽: SUS310S
超音波出力: 1200W
超音波モード: Single



(d) 旋回ストレートノズル(2)
(流入孔大1個)

1) 圧縮残留応力
H29年度: -538.2MPa

2) 施工条件
試験片: Ni-Cr-Mo鋼 (SNCM630)
付加ノズル: 旋回ストレートノズル(2)
処理水槽: SUS310S
超音波出力: 1200W
超音波モード: Single

図4-4 パラメータサーベイした気泡増大用各種旋回ノズル

これは2つのノズルによる気泡の大型化と超高温高圧化の原理について、理論的にも検討し特許化を図った(特願2018-013105)。超高温高圧キャビテーション気泡を生成するために、ウォータージェットノズル(WJN)に付加する旋回ノズル(SFN: Swirl Flow Nozzle)¹⁾の効果を実験的かつ理論的に説明する。

1) 気泡の膨張、収縮

キャビテーションは外見上の様相から種々分類が行われる。分類方法は特に固定されたものではないが、ここでは一般的であるKnappらによる分類法を用いると、以下の4種類が挙げられる。本報にて取り上げる機能性キャビテーションは、高圧ウォータージェットによる移動型キャビテーションと渦キャビテーションに超音波を照射し、Blakeしきい値以上の条件を作ることによりキャビテーションの膨張を起こすと同時に、レイリー収縮により高温高圧化を図る現象である。

1. 移動型キャビテーション(ウォータージェット)
2. 固着型キャビテーション(ウォータージェットおよび超音波)
3. 渦キャビテーション(ウォータージェット)

4. 振動性キャビテーション(超音波)

周囲の液体を圧縮する過程である気泡の膨張は、比較的ゆっくりと進行する。そのため多くの場合、気泡内部の温度は周囲の液体の温度と等しくなる(等温変化)。

2) Blake しきい値

気泡内部と周囲の液体の圧力を考える。ここで、気液界面における表面張力が重要な働きをする。表面張力 σ とは、単位面積当りの表面エネルギーのことで、純水の場合、20°Cで $7.275 \times 10^{-2} [\text{N/m}] (= [\text{J/m}^2])$ である。気泡の半径が R のとき、表面積は $4\pi R^2$ であるから、全表面エネルギーは $4\pi \sigma R^2$ となる。ここで、気泡の半径を dR だけ引き伸ばして表面積は $4\pi (R+dR)^2$ にすると、そのときの仕事は $(dR)^2$ を微小量として無視すれば、 $8\pi \sigma R dR$ となる。気泡内部の圧力を p_{in} 、気泡壁近傍での液体の圧力を p_B とすると、力のつり合いより、 $4\pi R^2 p_{in} = 4\pi R^2 p_B + 8\pi \sigma R$ となり、(1)式が得られる。

$$p_{in} = p_B + \frac{2\sigma}{R} \quad (1)$$

ここで、気泡と周囲の液体との間の熱の出入りが無視できる場合は、断熱変化となり、 $\kappa = \gamma = C_p / C_v$ となる。ここで、 γ は比熱比と呼ばれる量で、定圧モル比熱 C_p と定積モル比熱 C_v の比である(空気の場合、 $\gamma = 1.4$)。また、気泡の膨張、収縮が穏やかな場合は、等温過程になり、 $\kappa = 1$ となる。実際の過程は、等温変化と断熱変化の間にあり、 κ は 1 と γ の間の値をとる。

気泡内部の圧力 p_{in} は、気泡内部の気体の圧力 p_g と水蒸気の圧力 p_v の和に等しい。気泡の体積を V とすると、気泡内部の圧力 p_g は、(2)式で計算できる。

$$p_g V^\kappa = \text{一定} \quad (2)$$

超音波が照射されておらず、気泡の平衡状態を考える。気泡の半径(平衡半径)を R_0 とすれば、気泡内部の気体の圧力 $p_{g,e}$ (g: gas, e: equilibrium) は、(1)式において平衡状態での p_B が雰囲気気圧 p_0 (通常は 1 気圧) に等しいことから、 $p_{in} = p_{g,e} + p_v$ を用いて(3)式になる。

$$p_{g,e} = p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p_v \quad (3)$$

気泡が膨張または収縮して半径が R に変わったとき、気泡内部の気体の圧力 p_g は(2)式より、(4)式になる。

$$p_g = p_{g,e} \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\kappa} = \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p_v\right) \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\kappa} \quad (4)$$

このとき、気泡壁近傍での液体の圧力 p_B は(5)式で与えられる。

$$p_B = \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p_v\right) \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\kappa} + p_v - \frac{2\sigma}{R} \quad (5)$$

20°Cの水中の空気気泡に対して、 $R_0 = 10\mu\text{m}$ の場合に(5)式を計算すると、 $R = 30\mu\text{m}$ のときに最小値-1,400Paをとる。気泡が膨張するのに必要な音圧を求めるための p_B の最小値を求める。(5)式の p_B を R で微分し、 p_B を最小にする R を R_{crit} とし $R = R_{crit}$ のとき、 $\partial p_B / \partial R = 0$ となる。ここで、 $\kappa = 1$ と近似する。 R_{crit} を(5)式に代入すると、気泡が膨張するのに必要な音圧を知るための p_B の最小値 ($p_{B, min}$) が(6)式で求められる。

$$p_{B, min} = p_v - \frac{4\sigma}{3} \sqrt{\frac{2\sigma}{3R_0^3 \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p_v\right)}} \quad (6)$$

液体に超音波が照射されているとき、気泡壁から十分離れた液体の圧力は、 $p_0 + p_s(t)$ で表される。ここで、 p_0 は雰囲気圧、 $p_s(t)$ は時間 t における超音波の音圧である。

超音波の音圧振幅を A 、角振動数を ω とすると、 $p_s(t) = A \sin \omega t$ と表せる。したがって、 $p_s(t)$ の最小値は $-A$ であり、 $p_0 - A$ が(6)式より小さいときに気泡が大きく膨張する。この条件を式で表すと、(7)式のようになる。

$$A_{Blake} = p_0 - p_{B,min} = p_0 - p_v + \frac{4\sigma}{3} \sqrt{\frac{2\sigma}{3R_0^3(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p_v)}} \quad (7)$$

気泡が表面張力(ラプラス圧力)に打ち勝って、大きく膨張するための条件は $A \geq A_{Blake}$ であり、 A_{Blake} を Blake しきい値という。

Blake しきい値²⁾と気泡半径の関係を図45に示す。

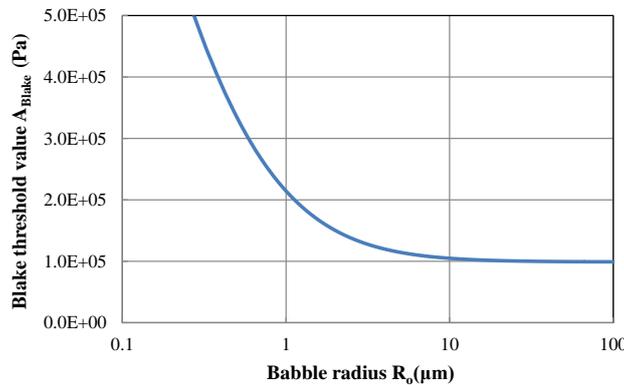


図 4 5 気泡半径とブレイク閾値との関係

平衡半径が $10\mu\text{m}$ より大きいと、Blake しきい値はほぼ 1 気圧(雰囲気圧)に等しいが、 $1\mu\text{m}$ より小さい場合は、かなり大きな音圧振幅が必要になる。ただし、(7)式が有効なのは周波数が小さい場合(20kHz 程度)に限定される。ただし、一般的に循環によるキャビテーションは $100\mu\text{m}$ 以上であり、大きな音圧が無くてもキャビテーションは膨張することができる。

3) 流体の流動に伴って起こる低圧からの機能性キャビテーション

理想流体のポテンシャルの流れにおいて無限遠方の位置における圧力(雰囲気圧力)を p_0 とすると、圧力 p 、流速 v はベルヌーイの定理より(8)式で表せる。

$$\frac{v_0^2}{2g} + \frac{p_0}{\gamma} = \frac{v^2}{2g} + \frac{p}{\gamma} \quad (8)$$

ここで、 g は重力の加速度、 γ は液体の比重量である。これより、

$$p = p_0 + \frac{\rho}{2}(v_0^2 - v^2) \quad (9)$$

ここで $\rho = \gamma/g$ は密度を示す。圧力 p_0 が低下すれば、それだけ p も低く、速度 v が大きければ、それだけ p も低下する。 p は任意の点の圧力で、(7)式において、発生する気泡の気泡壁近傍での液体圧力の最小値 $p_{B,min}$ 、または発生する気泡内の水蒸気圧力 p_v として取り扱うことができる。また、(9)で評価される流動キャビテーションの場合、液体の蒸発がキャビテーションであるとされる。(9)を(7)式に代入すると、流動キャビテーションが膨張する条件は(10)式で表される。

$$A_{Blake} = -\frac{\rho}{2}(v_0^2 - v^2) + \frac{4\sigma}{3} \sqrt{\frac{2\sigma}{3R_0^3 \left(\frac{2\sigma}{R_0} - \frac{\rho}{2}(v_0^2 - v^2) \right)}} \quad (10)$$

気泡半径 $R_0=100\mu\text{m}$ と仮定し、遠方の流速 v_0 を 0 とし、流速 v と Blake しきい値 A_{Blake} の関係を求めると、図46のようになる。Blake しきい値 A_{Blake} が 100, 000Pa (0.987 気圧) になるのは流速 v が 4.52m/s であり、流速の速いノズル近傍のキャビテーションを膨張させるには、大きな音圧が必要になる³⁾。

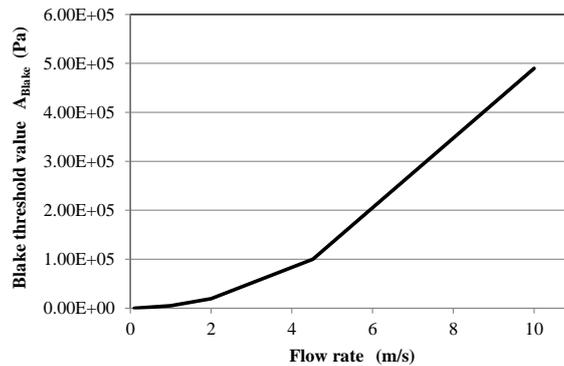


図 4 6 流体の低圧化により発生するウォータージェットキャビテーションの流速とブレイク閾値との関係

4) 渦によるキャビテーションからの機能性キャビテーション

水中でノズルから高圧水を噴射すると、通常の水ジェットキャビテーション(流動キャビテーション)が発生する。流体の流動に伴って起こる低圧がキャビテーション発生の原因となる。

流れがポテンシャル流れであるとすれば、渦の周速 u により循環 Γ を(11)式で定義できる。

$$2\pi ru = \Gamma \quad (11)$$

核の内部では循環の値は一定ではなく、半径位置 r_c により変化する。半径位置 r_c の圧力 p は、核の最外半径 r_1 の位置における圧力 p_1 よりも低くなり、(12)式で表される。

$$p = p_0 - \frac{\rho \Gamma^2}{8\pi^2 r_1^4} (2r_1^2 - r_c^2) \quad (12)$$

核の中心では $r_c=0$ であり、核の中心の圧力 p_m は最も圧力が低くなる。

$$p_m = p_0 - \frac{\rho \Gamma^2}{4\pi^2 r_1^2} \quad (13)$$

核の中心の圧力 $p_m(p_v)$ がその温度における飽和蒸気圧に達すると流動キャビテーションが発生する。ただし、(13)式で評価される渦キャビテーションの場合、液体の蒸発がキャビテーションであるとされる。水中でノズルから高圧水を噴射する場合、ノズル出口近傍にこの循環渦が生成し、流動キャビテーションが発生する。気泡の半径(平衡半径)を R_0 とし、(7)式の水蒸気の圧力 p_v に p_m を代入すると、渦キャビテーションが膨張する条件は(14)式で表される。

$$A_{Blake} = \frac{\rho \Gamma^2}{4\pi^2 r_1^2} + \frac{4\sigma}{3} \sqrt{\frac{2\sigma}{3R_0^3 \left(\frac{2\sigma}{R_0} + \frac{\rho \Gamma^2}{4\pi^2 r_1^2} \right)}} \quad (14)$$

ウォータージェットノズルからの流速 u が大きいと循環が大きくなる。気泡半径 R_0 と循環の核半径 r_1 が等しいとし、核半径の循環を考えると、(15)式が得られる。

$$A_{Blake} = \frac{\rho \Gamma^2}{4\pi^2 R_0^2} + \frac{4\sigma}{3} \sqrt{\frac{2\sigma}{3R_0^2 \left(2\sigma + \frac{\rho \Gamma^2}{4\pi^2 R_0} \right)}} \quad (15)$$

核半径の循環渦の周速 u を考えると、(16)式が得られる。

$$A_{Blake} = \rho u^2 + \frac{4\sigma}{3} \sqrt{\frac{2\sigma}{3R_0^2 \left(2\sigma + \frac{\rho \Gamma^2}{4\pi^2 R_0} \right)}} \quad (16)$$

循環が大きくなりすぎると、第1項が効いて Blake しきい値が増加するので、膨張させるには大きな音圧が必要になる。

気泡半径 $R_0=100\mu\text{m}$ と仮定し、循環速度 u と Blake しきい値 A_{Blake} の関係を求めると、図47のようになる。Blake しきい値 A_{Blake} が 100, 000Pa (0.987 気圧) になるのは循環速度 u が 3.2m/s であり、ノズル近傍の u の大きい箇所でキャビテーションを膨張させるには、大きな音圧が必要になるため、機能性キャビテーションは主としてノズルから離れた場所で発生すると考えられる¹³⁾。

流動キャビテーション発生部の垂直方向から超音波を照射する。水中での超音波照射により、振動キャビテーションが発生する。

超音波は縦波であり、圧力の高低が波長 λ の周期で繰り返される。例えば、水中の音速が 1,500,000mm/s でキャビテーション効果が高いと考えられる、たとえば、28kHz の超音波を照射すると、波長 λ は 1, 500, 000mm/s ÷ 28000(Hz) = 53.6mm となる。

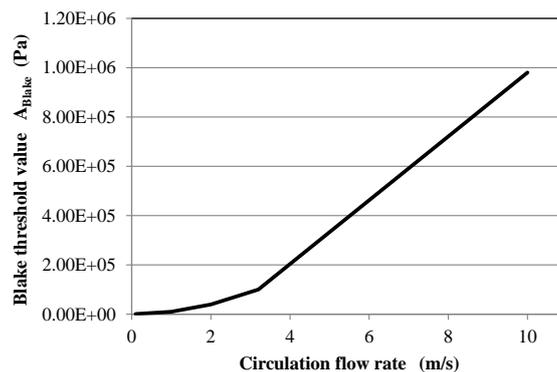


図47 液体流動によって発生する循環によって引き起こされるウォータージェットキャビテーションのブレイク閾値と循環流速との関係

5) Rayleigh-Plesset 方程式

気泡の膨張、収縮を記述する Rayleigh-Plesset 方程式^{4), 5)}は(17)式で表される。

$$R\ddot{R} + \frac{3\dot{R}^2}{2} = \frac{1}{\rho}(\rho_g + \rho_v - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu\dot{R}}{R} - \rho_0 - \rho_s(t)) \quad (17)$$

ここで、 ρ_0 は雰囲気圧、 $\rho_s(t)$ は時間 t における音圧、 ρ は液体密度、 μ は液体の粘性率である。

Rayleigh-Plesset 方程式を使って、気泡の収縮過程を考察する。(18)式から気泡壁の加速度(\ddot{R})を求める。

$$\ddot{R} = -\frac{3\dot{R}^2}{2R} + \frac{1}{\rho R}(\rho_g + \rho_v - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu\dot{R}}{R} - \rho_0 - \rho_s(t)) \quad (18)$$

気泡が激しく収縮するとき(\dot{R}^2 が大きくなる)、(18)式の右辺第1項が効いて、第2項は無視できる。

$$\ddot{R} \approx -\frac{3\dot{R}^2}{2R} \quad (19)$$

気泡壁の加速度(\ddot{R})は常に負である。加速度が負であることは、速度(\dot{R})が減少することを示す。気泡が収縮して

いるとき、 $\dot{R} < 0$ であり、速度が減少することは、 \dot{R} の大きさが増加することを意味する。すなわち、(20)式の右辺の大きさが増加(負の値がより減少)する。したがって、加速度の大きさが増加し、速度はさらに大きく減少する。気泡収縮は自動的に加速し、益々速くなっていく。これを Rayleigh (レイリー) 収縮 (Rayleigh collapse) という。

気泡収縮が加速を続けていくと、気泡内部には、気体と水蒸気の分子が入っている。気泡が収縮して気泡内部の圧力が上昇すると、気泡内の気体の一部は気泡周囲の液体に溶解する。また、蒸気の一部は気泡壁で凝縮し液体に戻る。しかしながら、気泡の収縮のスピードが速いため、多くの気体分子と蒸気は気泡周囲の液体に取り残される。したがって、気泡内部の圧力は上昇を続ける。さらに、気泡収縮のスピードは速いことは、収縮で暖まった気泡内部から周囲の液体に流れ出る熱の総量を抑制し、気泡内部の熱エネルギーが増加する。いわゆる断熱圧縮に近い、準断熱過程となる。これにより、気泡内部の温度は上昇し、圧力 ρ_g がさらに増加する。特に、気泡内部の密度が液体密度程度になるまで圧縮されたとき、圧力 ρ_g は 10MPa から 100MPa へと急上昇する。その結果、(18)式の右辺第2項が大きくなり、気泡壁の加速度 \ddot{R} が大きな正の値をとって、気泡収縮がストップする。このとき、気泡内部の温度は数千 K 以上に達する。

流動低圧や渦から生じるキャビテーションは数 100 μm の大きさを持ち、超音波によるキャビテーションに比較して大きい径を有し、かつ気泡内部は水蒸気圧 ρ_v が律速となる。キャビテーションの崩壊圧力は、超音波キャビテーションに比べて大きい特長もある。流動低圧や渦から生じるキャビテーションが超音波照射により膨張・収縮を繰り返すことによって発生する機能性キャビテーションは、上記2つのキャビテーションに比べて、さらに高温高圧化された大容量の気泡となる。また、レイリー収縮による高圧化と流動キャビテーションが物体表面に接近した際に生じる高圧マイクロジェットの影響により、マイクロジェットによる加工度はさらに高まる。

(19)式を用いて、100 μm の気泡サイズのウォータージェットキャビテーションに対して、超音波照射下の液体中の気泡の膨張、収縮に関する数値シミュレーションを行った結果を図48に示す。ここで、周波数 22kHz で超音波1周期分とし、音波振幅 1.32 $\times 10^5$ Pa として計算を行った。ウォータージェットキャビテーションは、28 μs で約2倍の 199 μm まで膨張し、41 μs で 18 μm 以下に収縮することが分かる。

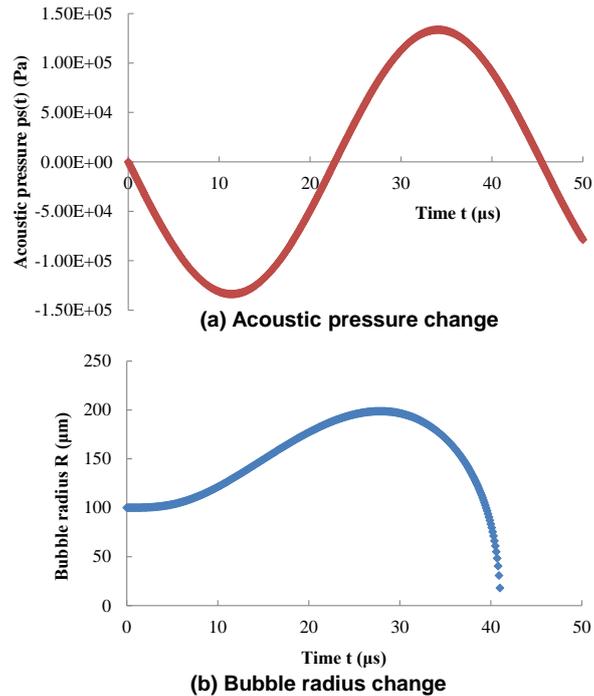


図 4.8 超音波照射下における水中の気泡の膨張・収縮の数値シミュレーション

6) 活性な気泡のサイズ

水中で超音波の波長より十分に小さい半径 R の気泡球が振動速度 $dR/dt = \omega$ で振動している場合を考える。複数の気泡が相互に作用せずに振動するならば、気泡振動の共振周波数(共鳴周波数)を与えるミンナルトの式 (19) として、(20)式が知られている。

$$\omega = \frac{1}{R_0} \sqrt{\frac{3\gamma p_0}{\rho}} \quad (20)$$

ここで、 ρ は水の密度、 p_0 は雰囲気気圧、 γ は比熱比、 R_0 は気泡半径である。気泡振動の共鳴周波数のより正確な式として、(21)式が使用されることもある。

$$\omega = \frac{1}{R_0} \sqrt{\frac{1}{\rho} \left(3\gamma p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} (3\gamma - 1) \right)} \quad (21)$$

$p_0=10^5$ Pa、比熱比 $\gamma=1.4$ として、(21)式から共振周波数 $f_0 = \omega_0/2\pi$ を計算した結果を図49に示す。ウォータージェットキャビテーションのサイズである 100 μ m 以上の気泡では、共振周波数は 33 kHz 以下となる。本実験においても、超音波振動子の周波数 28 kHz、40 kHz、100 kHz の内、28 kHz が気泡を膨張させ活性化するのに有効であると考えられる。

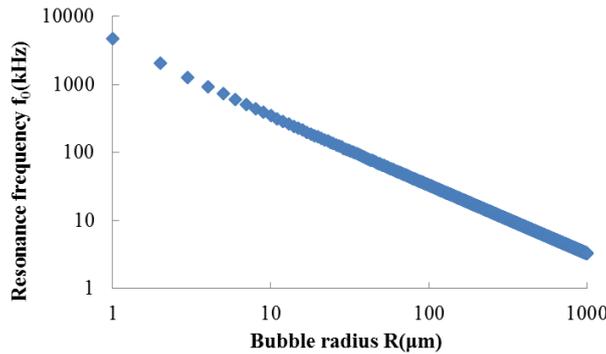


図 4-9 水中の気泡振動の共鳴周波数

一般に、レイリー収縮を起こすような活性な気泡の平衡半径は Blake しきい値で膨張可能な気泡半径と共鳴半径(共鳴周波数時の気泡半径)の間にある。したがって、28 kHz の超音波振動下では、ウォータージェットキャビテーションのサイズである 100μm 以上の気泡は、等温膨張・断熱圧縮しやすい Blake しきい値で膨張可能な気泡半径と共鳴半径の間にあると考えられる。

図1に示すように、流動キャビテーション発生部の離れた流動キャビテーションの移動速度が小さい位置に垂直方向から、もしくはノズル噴射方向に角度を付けて超音波を照射する。ウォータージェットキャビテーションは超音波照射による音圧が Blake しきい値を超えると等温膨張し、一定の大きさまで膨張すると急速にレイリー収縮(断熱・圧縮)する。等温膨張・断熱圧縮の繰り返しにより、ホットスポットを含んだ流動キャビテーションすなわち機能性キャビテーションとなる。この機能性キャビテーションが崩壊し始めると同時に、固体表面に近づく体積減少を起こし、固体表面に近づく。図1に示すように体積減少を起こし、物体表面に突き刺さるようなマイクロジェットを形成する。従来の WJC は高压(約 1000MPa)で大型サイズ(数百 μm)のバブルであり、従来の超音波キャビテーション(UC)は高温(数千℃)で小型(数 μm)であった。これに対して、機能性キャビテーションのマイクロジェットは、上記原理により大型サイズ(数百 μm)で高温(数千℃)・高压(約 1000MPa)となり、高温高压の特長を有する、いわゆるマイクロ鍛造と言える。

(7) 超高温高压キャビテーションの発生メカニズム(旋回ノズルによるウォータージェットキャビテーションの超高温高压化)

1) 旋回ノズルによる気泡数と気泡サイズの増加

図 5 0 及び図 5 1 はウォータージェットノズルに旋回流れを発生させる付加ノズルを設置した装置の概略図である。また、本装置は機能性キャビテーション (MFC) を超高温高压にするためのノズル機構となっている。周囲水を取り込むための流入孔を具備した旋回ノズルとウォータージェットキャビテーションを膨張圧縮させて超高温高压気泡にするための超音波振動子から構成されている。図 2 0 及び図 2 1 の平面図に示すように、ウォータージェットノズル出口部の静圧が低下するために、周囲水を流入角 7° で取り込む構造となっている。ウォータージェットノズルに副流を備えたエジェクタノズルとし、副流孔に圧力計を設置してノズル出口部の静圧を測定した。高压水噴射による動圧の上昇に伴い、ノズル出口部の静圧は低下する。圧力計による測定結果としては、付加ノズル無し (ウォータージェットノズルのみ) では-8.5kPa (ゲージ圧)、旋回ストレートノズル (流入孔: 1 個) (図 5 0) は-36.5kPa、旋回テーパノズル (流入孔: 2 個) (図 5 1) は-47.5kPa であった。旋回ストレートノズルや旋回テーパノズルでは、ウォ

ウォータージェットノズル吐出部の動圧の低下とそれによる静圧の減少により、周囲水が流入孔から流入し旋回流を発生させる。旋回ノズルは付加ノズル無しに比べて静圧が更に減少する。流入孔を塞ぐと、ノズル出口部の静圧は-3kPa となり、旋回ノズルを装着していない場合の-6kPa よりも負圧が小さくなる。これは、付加ノズル無しに比べて周囲水の供給が制限されるため旋回ノズル内の液圧が上昇し、高圧水の流入が抑制され出口部の動圧が下がったためと考えられる。

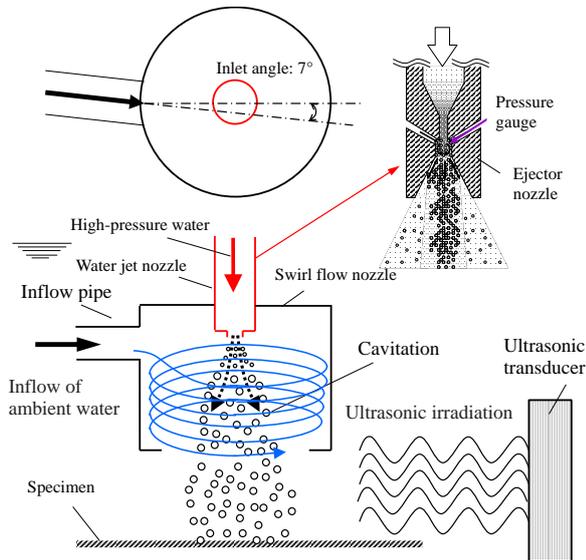


図 5 0 旋回式直噴ノズルによる高温・高圧キャビテーションの発生（流入孔 1 個）

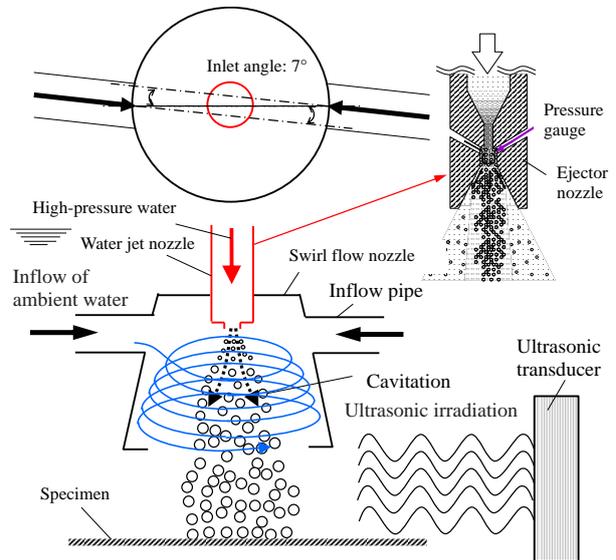


図 5 1 旋回テーパノズルによる高温高圧キャビテーションの発生（流入穴 2 個）

本実験に用いた高圧ポンプの吐出圧力は 35MPa、流量 15L/min であるが、口径 $\phi 0.8\text{mm}$ ウォータージェットノズルを用いた場合、流量の実測値は 6.9L/min であった。ノズル断面積から求まるノズル吐出部の流速は 229m/s となる。

次に、ノズル内の旋回流によって形成される負圧と、気泡膨張に必要な圧力を求める。旋回ノズル内圧力 p_n 負圧になれば、(22)式により流入孔内流速 v_i が求まる。ここで、流入孔入口部の圧力 p_i は大気圧とする。しかしながら、実際には管入口損失と管摩擦圧損を考慮する必要がある。圧損は(23)式で表され、管の入口損失係数 ζ_{in} を 0.5、管摩擦係数 λ を 0.03 として実際の管内流速 u は(24)式で、流量 Q は(25)で示される。

$$p_n = p_i - \frac{\rho}{2} v_i^2 \quad (22)$$

$$\frac{1}{2} v_i^2 = \zeta_{in} \frac{u^2}{2} + \lambda \frac{l}{d} \frac{u^2}{2} \quad (23)$$

ここで、入口損失係数 ζ_{in} : 0.5、管摩擦係数 λ : 0.03、 d : 管内径 (20mm) である。

$$u = \sqrt{\frac{v_i^2}{1 + \zeta_{in} + \lambda \frac{l}{d}}} \quad (24)$$

$$Q = \frac{\pi}{4} d^2 u \quad (25)$$

ウォータージェットノズル出口部の圧力 p_n と管内流速 u の関係、およびウォータージェットノズル出口部の圧力 p_n と管内流量 Q の関係をそれぞれ図 5 2、図 5 3 に示す。ウォータージェットノズル出口部の圧力の低下に伴い、流入孔から流入する流速や流量が増加することが分かる。旋回ストレートノズル（流入孔：1 個）ではノズル出口部の静圧は -36.5 kPa であり、流入管内流速は 2.17 m/s、流量は $6.83 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ となる。旋回テーパノズル（流入孔：2 個）では -47.5 kPa あり、流入管内流速は 2.48 m/s、流量 $7.79 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ （1 流入孔あたり）となる。

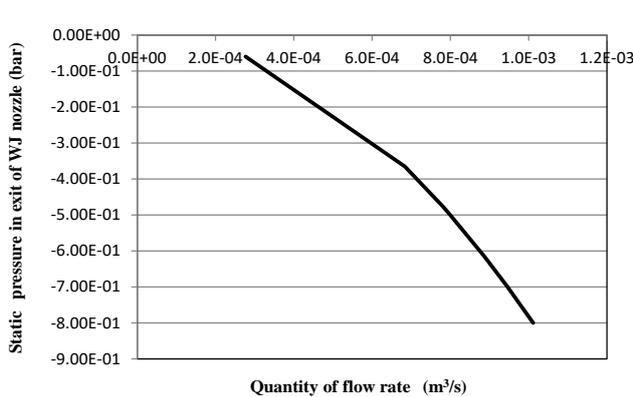


図 5 2 流入孔流量と旋回ノズル内圧力の関係
(ゲージ圧)

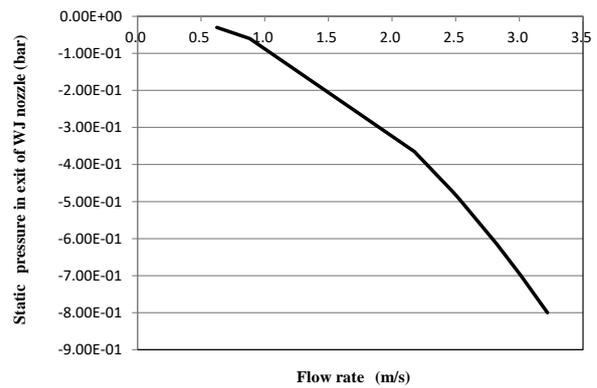


図 5 3 流入孔流速と旋回ノズル内圧力の関係
(ゲージ圧)

流入孔から 7° の角度で流入した周囲水は、WJN 出口部近傍から旋回ノズルの内壁に沿って旋回流が発生する。旋回流発生により、ウォータージェットノズル出口部から噴流方向に相当する旋回中心圧力は前記圧力よりさらに減少すると考えられる。旋回流の最大半径は付加ノズルの内径 64mm の半分の $\phi 32\text{mm}$ とした。旋回ノズル内に流入した渦流れは、(26)式に定義される循環として取り扱うことができる。

$$2\pi r u = \Gamma \quad (26)$$

ここで循環： Γ 、旋回ノズル内の圧力： p_n 、循環半径： r とする。循環渦の中の任意の圧力 p は(27)式で与えられる。

$$p = p_n - \frac{\rho u^2}{2} \quad (27)$$

しかしながら、実際の渦ではその中心までこの状態を続けることができず、渦の強さに応じた核の部分形成する。核の内部では循環の値は一定でなく、半径位置 r_c によって、(28)式のように変化する。

$$2\pi r_1 \left(u \frac{r_1}{r_c} \right) = \Gamma \quad (28)$$

ここで、循環における核の半径： r_1 、循環中心での圧力： p_m とする。本旋回ノズルにおける流れを考慮し、核の半径 r_1 を旋回ノズル内径から求まる旋回半径 $r_1=32\text{mm}$ と定めた。循環 Γ は流入速度が大きい程増加し、旋回中心（核中心）圧力 p_m は、(29)式に示すようにノズル出口部圧力 p_n よりも更に低圧化される。

$$p_m = p_n - \frac{\rho \Gamma^2}{4\pi^2 r_1^2} \quad (29)$$

図5 4に示すように、WJ ノズル先端からの距離に伴う旋回中心圧力は、ノズルのみでは旋回流が発生しないので定義されないが、1孔旋回ストレートノズル、2孔テーパノズルの順に負圧が増加する。

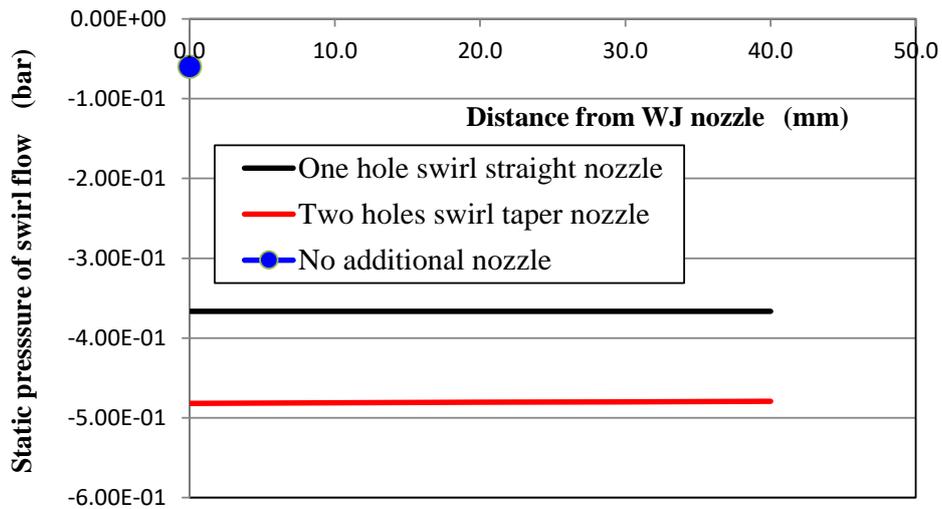


図5 4 ウォータージェットノズルからの距離と揺れ中心圧力との関係（ゲージ圧）

キャビテーション数（キャビテーションすう、英：Cavitation number）とは、流体力学において、キャビテーションの解析に用いられる無次元数である。主にポンプ、水配管や油圧機器など、液体を用いる流体機械の解析で用いられる。キャビテーション数 Ca は液体の圧力と蒸気圧の差を無次元化したもので定義され、(30)式で表される。

$$C_a = \frac{p_m - p_v}{(1/2) \rho v_n^2} \quad (30)$$

ここで、 p_m ：絶対圧力、 p_v ：蒸気圧（20℃）、 $1/2 \rho v_n^2$ ：代表圧力（動圧）、 ρ ：流体の密度、 v_n ：流れの代表速度（旋回中心流速）である。

キャビテーション発生点で $C_a = 1$ であり、 $C_a < 1$ ならばこの配管系においてキャビテーションが発生する。キャビテーション数が小さいほど、キャビテーションが起こりやすい。そのため、流れの代表速度が速いほど、キャビテーションが起こりやすくなる。一般に、温度が高いと蒸気圧は上がるため、キャビテーションが起こりやすくなる。

本研究において、ウォータージェットノズルからの自由噴流を水中カメラで撮影した。この自由噴流の

広がりからノズル出口からの流速を推定し、キャビテーション数を求めると図55が得られる。

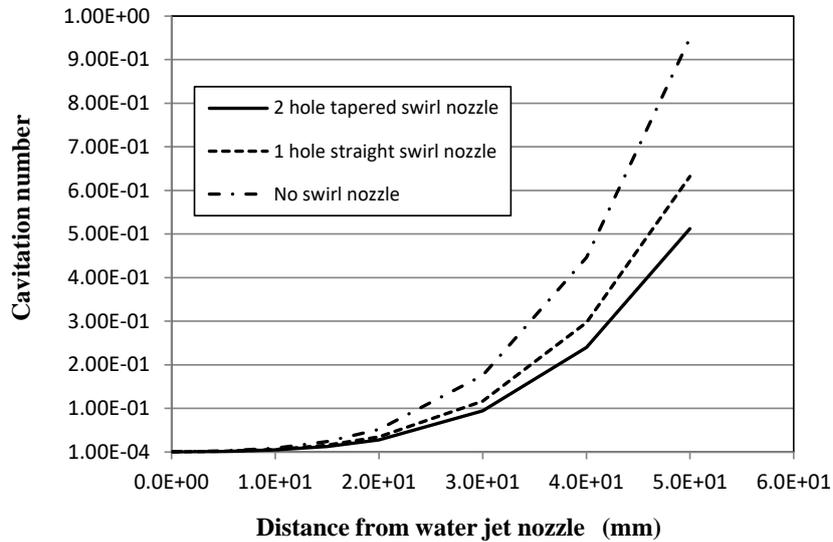


図55 ウォータージェットノズルからの距離とキャビテーション数との関係

付加ノズル無しに比べて、1孔旋回ストレートノズル、更には2孔旋回テーパノズルの方がキャビテーション数は大きくなり、キャビテーション気泡が多く発生しやすくなることが分かる。その結果、付加ノズルから流出し、超音波照射されるウォータージェット気泡数が増加し、より多くの高温高圧キャビテーションを生成される。

気泡壁近傍での液体圧力 p_B は(31)式で表される。

$$p_B = \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p_v \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\kappa} + p_v - \frac{2\sigma}{R} \quad (31)$$

ここで、 p_v : 水蒸気圧、 p_0 : 雰囲気圧、 σ : 表面張力、 R_0 : 平衡半径、 R : 気泡半径、 κ : 比熱比(1~1.4)である。図56に示すように、初期気泡半径 $R_0=10\mu\text{m}$ の場合、気泡の周囲圧力(液体圧力)が最小値 0.003bar(絶対圧)以下になれば、気泡は大きく膨張できる。ここで、比熱比 $\kappa=1$ と近似した。

ウォータージェットキャビテーション(WJC)のクラウドは多気泡状態であるが、気泡壁の液体圧力が負圧下で激しい膨張を始める気泡半径に達すると急速に膨張する。旋回ノズル内の1つのウォータージェット気泡は発生・成長・崩壊を繰り返し、新たな気泡を生成する過程の中で、容易に膨張する。気泡の成長段階において、旋回ノズル内の負圧により、多くのキャビテーション気泡が膨張の機会を与えられる。気泡半径 $10\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ および $200\mu\text{m}$ の気泡が平衡状態で迎える圧力と気泡半径を図56、図57に示す。図51の2孔旋回ノズルの場合、絶対圧で約 0.5atm まで減圧されるため、それぞれのサイズの気泡は約 25%増加する。旋回ノズル内において、WJC 気泡の多くが膨張し、その結果、付加ノズルから流出し、超音波照射される気泡サイズが増加し、超高温高圧キャビテーションを生成される。

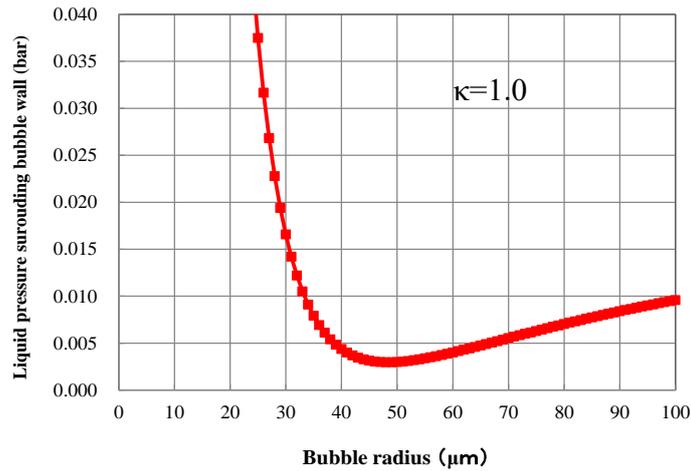


図 5 6 気泡壁近傍における気泡半径と液圧との関係
(絶対圧)

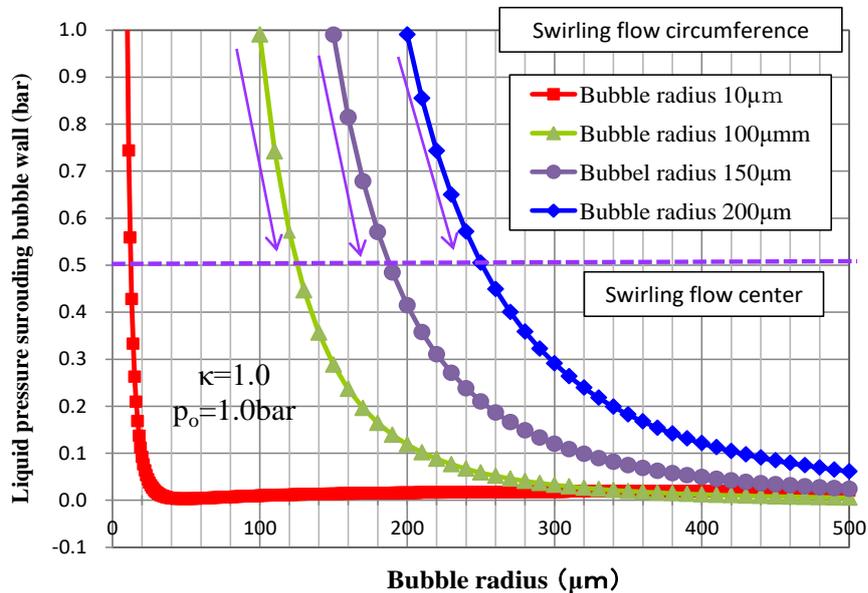


図 5 7 気泡壁近傍における気泡半径と液圧との関係
(絶対圧)

2) 大型化したウォータージェット気泡の超高温高压化

図 5 8 は、高温および高压のキャビテーション気泡の温度および圧力に対する初期気泡半径の依存性を示す。従来の超音波キャビテーションの初期気泡半径と多機能キャビテーションの初期気泡半径は、 $4\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ とした。一方、超高温高压キャビテーションの初期気泡半径は、SFN による膨張のために $300\mu\text{m}$ と想定される。等温膨張および断熱圧縮は、温度および圧力の増加をもたらす。従来の超音波キャビテーションでは、気泡圧力は、 10MPa でまで増加させることができるが、それは、従来の機能キャビテーション $1 \times 10^5\text{ MPa}$ さらには旋回流を用いた超高温高压キャビテーションで $5 \times 10^6\text{ MPa}$ 以上の圧力に到達する。また、温度に関しては従来の超音波キャビテーションでは、温度を 3900K まで上昇させることができたが、多機能キャビテーションでは温度は $1 \times 10^8\text{K}$ まで著しく上昇する。一方、従来の超音波キャビテーションでは、温度を 3900K までしか上げることができないが、多機能キャビテーションでは温度が $1 \times$

10⁸K まで著しく上昇する。SFN を用いた超高温高圧キャビテーションでは 1×10^{10} K の気泡温度が得られた。バブル温度の上昇は、化学反応熱と水蒸気の熱分解に伴う熱伝導によって抑制されるものの、実際には、収縮の最終段階で、それは計算式における定性的な比較として扱われる。従来の音波ルミネッセンスの測定データでは、最大気泡温度は 10 万 K であると考えられており、この計算ではこの温度に達したと考えられる。

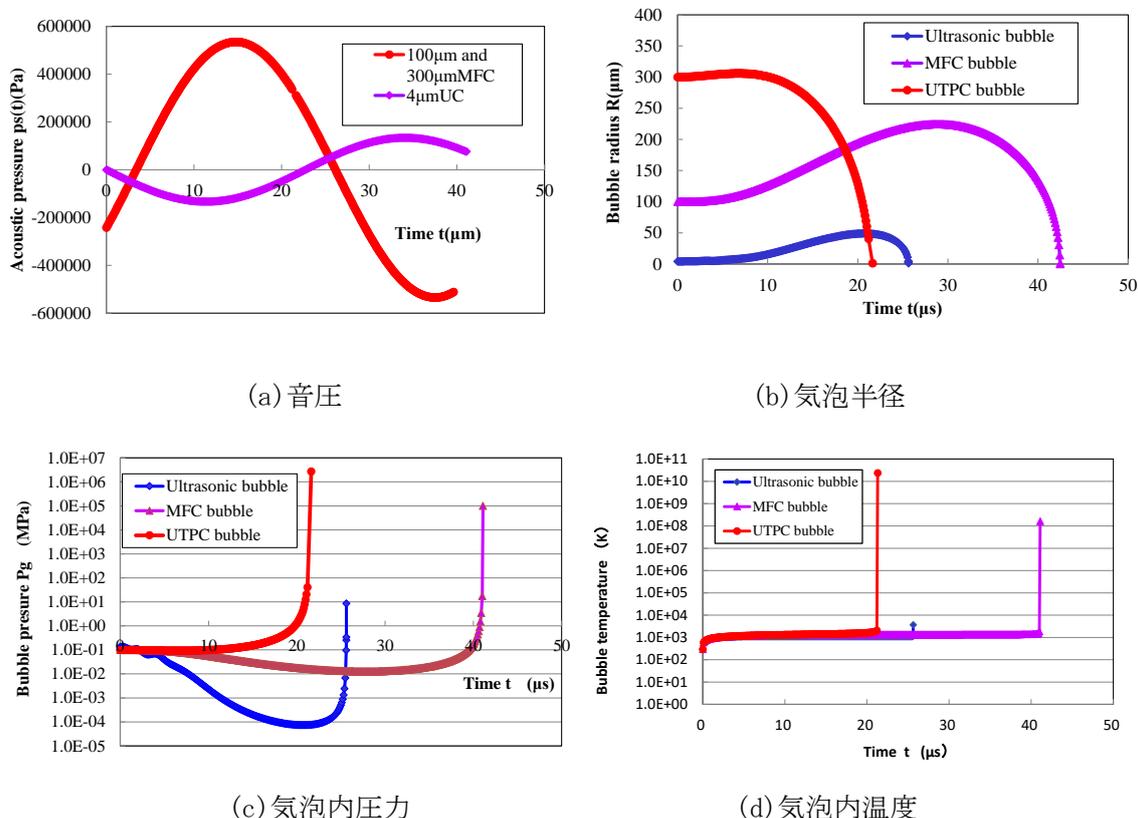


図 5 8 高温および高圧キャビテーション気泡の温度および圧力に対する初期気泡半径の依存性

(8) Ti-6Al-4V 合金の評価

Ti-6Al-4V 合金にマイクロ鍛造を施工し、表面に付与される圧縮残留応力を測定した。施工時間に伴う残留応力を図 5 9 に示す。低合金鋼の施工時間依存性と大きく異なる点は、施工時間に伴い圧縮残留応力が飛躍的に増加する点にある。これは恐らくは、チタン合金の表面組織が変化したためであると考えている。現在検討中であるが、H30 年度の研究において明らかにする予定である。いずれにしても、-800MPa の圧縮残留応力が付与されることは、耐クラック性の観点から大変有利なデータである。Ti-6Al-4V 合金にマイクロ鍛造施工した場合の試料の表面を観察した結果を図 6 0 に示す。受入れ材、WJC 施工材、マイクロ鍛造材 (UTPC) の間に顕著な差は無いが、WJC 施工材、マイクロ鍛造材 (UTPC) 表面は研削痕が減少している。

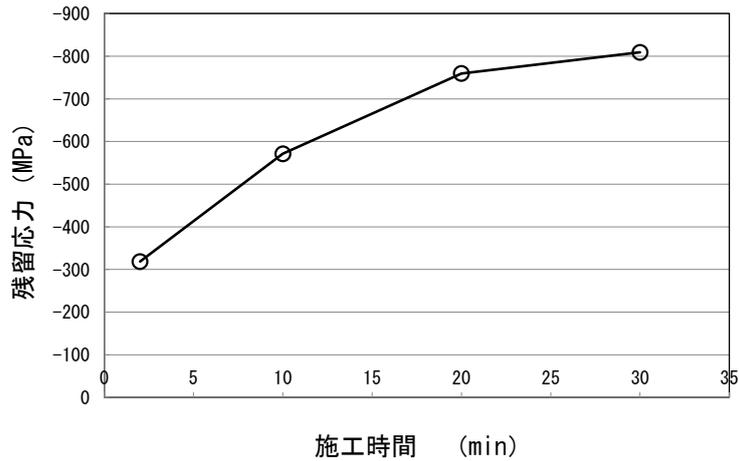


図59 Ti-6Al-4V合金にマイクロ鍛造施工した場合の施工時間に伴う残留応力

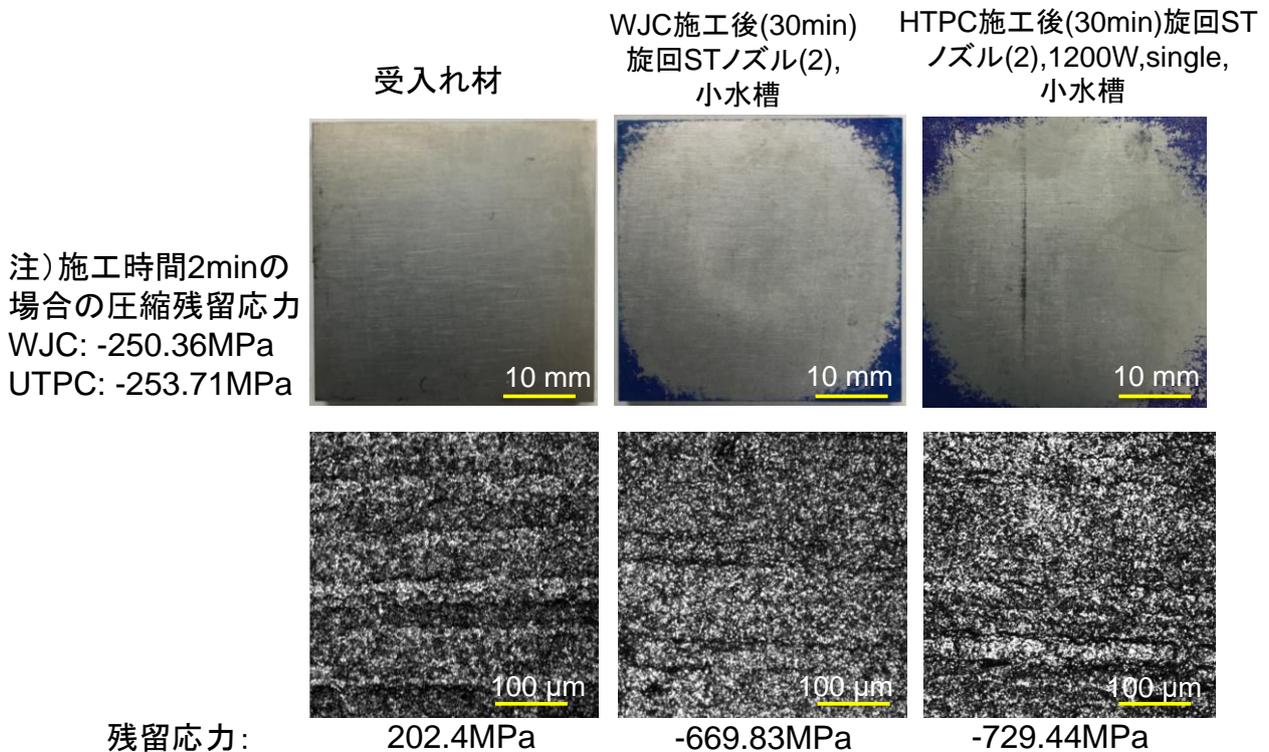


図60 Ti-6Al-4V合金にマイクロ鍛造施工した場合の試料の表面観察

②超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐クラック性能向上技術の開発

(1) 熱衝撃試験のための基礎検討 (試料固定方法: 温度測定方法)

金属に加わる熱衝撃は様々な事象があり、急激な速度で温度上昇と温度低下を繰り返す場合もある。加熱速度や冷却速度の設定は対象となる材料の機器環境に応じて行うべきであるが、本研究では電気炉を用いた加熱冷却方法により、熱衝撃に対する基本的な特性について検討した。まずは基礎検討として、残留応力の緩和挙動、熱衝撃サイクルの条件出しのため、各種条件で温度測定を行った。熱衝撃試験や高温腐食試験では、試験片が高温に曝される試験であり、熱衝撃試験の累積高温保持時間に相当し、高温腐食試

験の腐食環境のない高温保持時間に相当する応力緩和試験を基礎試験として実施した。30mm 角で厚さ 5mm の試験片にはマイクロ鍛造等のキャビテーション施工時の固定用として図 6 1 に示すようツバを付けた。試験片の到達温度は 500℃と 1000℃とし、電気炉への挿入、取り出しにより実施した。したがって、加熱冷却速度は、大気側から高温化された電気炉への挿入による加熱と、電気炉から大気側への搬出による空冷により決まる。熱衝撃試験のための試験片温度測定方法としては、試験片のツバを治具に装着して電気炉内に立てる①の測定方法、熱電対のみを電気炉に挿入する測定方法②、熱電対を試料表面にステンレス箔を点溶接固定する方法③、熱電対を図 3 2 の下左図のように試験片断面中心部に装着してツバに断熱用のパテを塗布する測定方法④、パテを塗布しない測定方法⑤を考案し、熱衝撃に相応しい測定方法について検討した。ここで、試験片は Cr-Mo 鋼 (SCM435) とした。

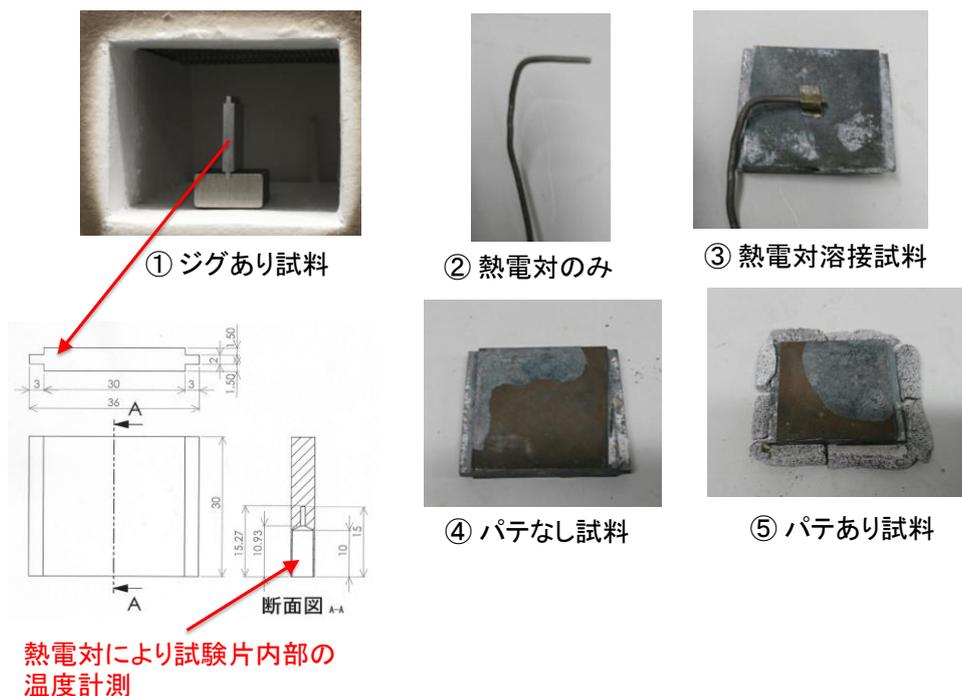
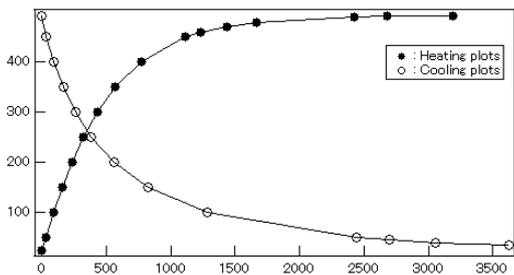


図 6 1 熱衝撃試験のための試験片温度測定方法

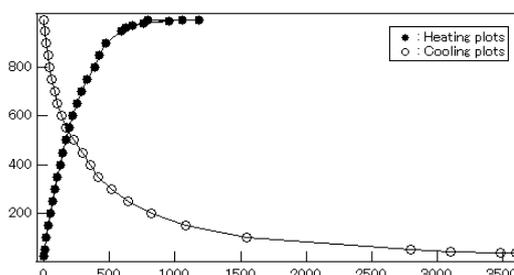
1) 試料内部、ジグ使用

残留応力の緩和挙動、熱衝撃サイクルの条件出しのため各種条件で温度計測を実施。測定方法①のステンレス製の治具に試験片を固定して電気炉に出し入れすると、500℃目指しても 450℃に達するまで約 20 分、1000℃を目指しても 900℃に到達するのに約 10 分かかることが分かった (図 6 2)。SCM435 と SNCM630 の間には、温度変化の顕著な相違は見られない。このように、加熱速度が遅いのは治具の熱容量のためであり、試験片内部まで急速加熱、急速冷却することは難しいことが明らかになった。

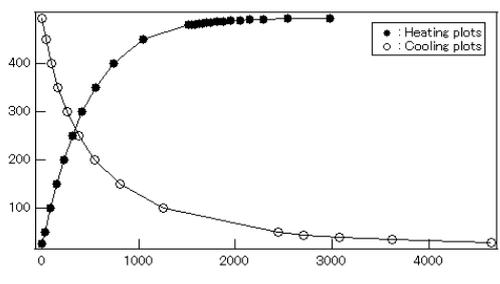
①SCM435, 500°C, 試料内部, ジグ使用



①SCM435, 1000°C, 試料内部, ジグ使用



①SNCM630, 500°C, 試料内部, ジグ使用



①SNCM630, 1000°C, 試料内部, ジグ使用

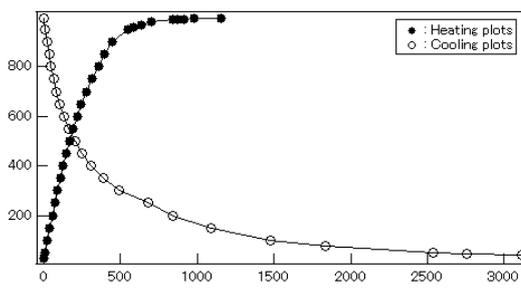


図 6 2 熱衝撃試験のための試験片温度測定結果 (測定方法①)

2) 熱電対のみ

試料を電気炉に挿入し試料表面が高温に曝されると、内部へ熱が流入する。表面は熱的平衡状態には直ぐには至らないが、最表面から順次電気炉内温度に到達する。ステンレス被覆された熱電対の表面を試料表面と考えることも可能である。ステンレス管の熱容量は小さいため試料のような熱容量が大きい金属より急速に温度上昇するが、熱電対の応答する遅れ時間も存在する。図 6 3 に示すように、ステンレス被覆された熱電対が、500°Cまたは 1000°Cに曝されると、20 秒程度で目標温度の 8 割程度に上昇する。そこで、この結果をもとに電気炉への挿入、電気炉からの抜去のタイミングを決定した。

②熱電対(昇温)のみ, 500°C, 1000°C

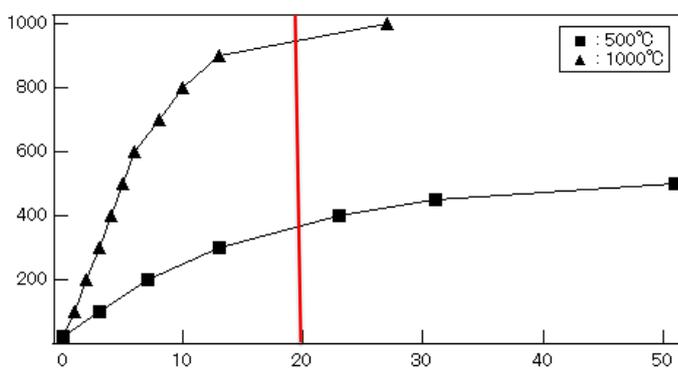


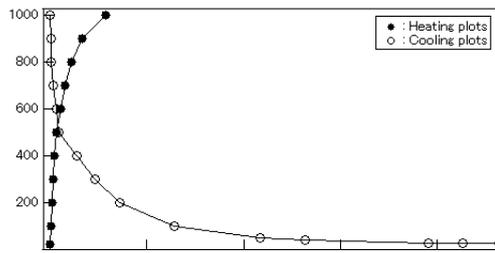
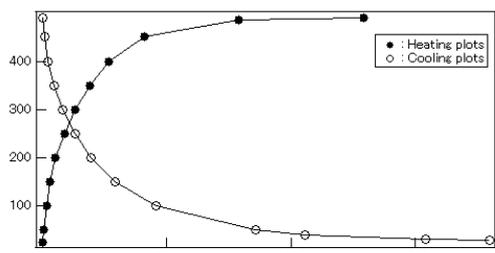
図 6 3 熱衝撃試験のための試験片温度測定結果 (測定方法②)

3) 試料表面、熱電対溶接

熱電対を試験片に点溶接した場合、目標温度の8割になるまで500°Cでは300秒、1000°Cでは200秒を要する(図6-4)。現実的な熱衝撃条件(急速加熱、急速冷却)としては相応しくないことが明らかになった。

③SCM435, 500°C, 試料表面, 熱電対溶接

③SCM435, 1000°C, 試料表面, 熱電対溶接



③SNCM630, 500°C, 試料表面, 熱電対溶接

③SNCM630, 1000°C, 試料表面, 熱電対溶接

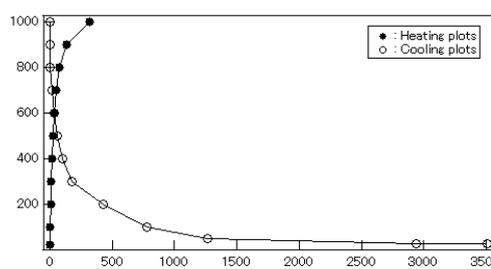
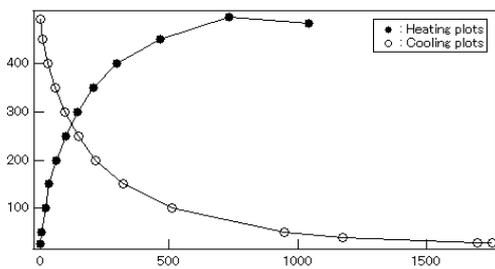
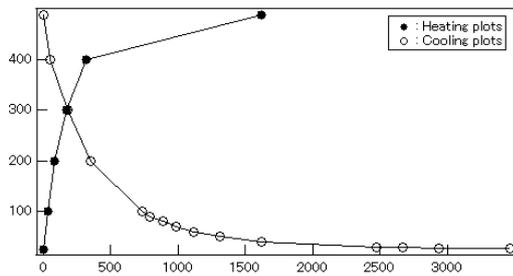


図6-4 熱衝撃試験のための試験片温度測定結果(測定方法③)

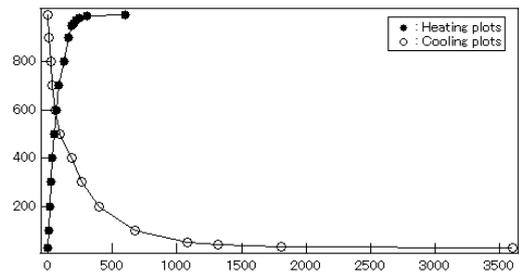
4) 試料内部、パテなし

熱電対を試験内部に固定した場合、目標温度の8割になるまで500°Cでは400秒、1000°Cでは200秒を要する(図6-5)。現実的な熱衝撃条件(急速加熱、急速冷却)としては相応しくないことが明らかになった。

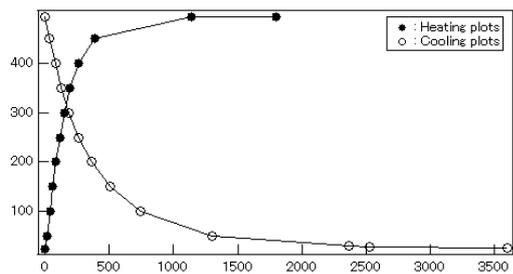
④SCM435, 500°C, 試料内部, パテなし



④SCM435, 1000°C, 試料内部, パテなし



④SNCM630, 500°C, 試料内部, パテなし



④SNCM630, 1000°C, 試料内部, パテなし

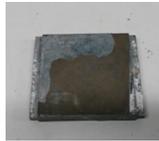
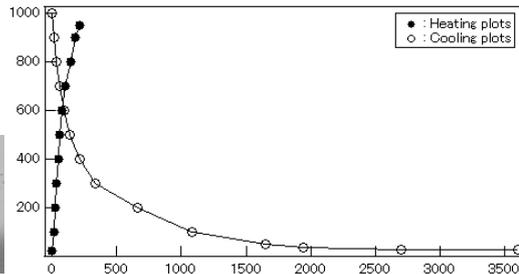
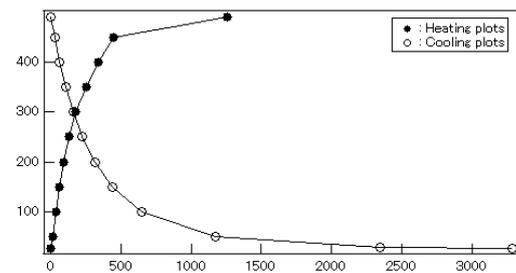


図 6 5 熱衝撃試験のための試験片温度測定結果 (測定方法④)

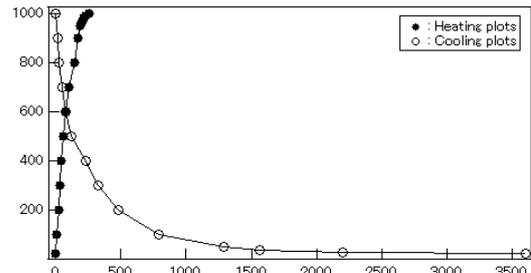
5) 試料内部、パテあり

熱電対を試験内部に固定した場合、目標温度の 8 割になるまで 500°Cでは 400 秒、1000°Cでは 200 秒を要する (図 6 6)。現実的な熱衝撃条件 (急速加熱、急速冷却) としては相応しくないことが明らかになった。パテの有無の影響は無いと判断される。

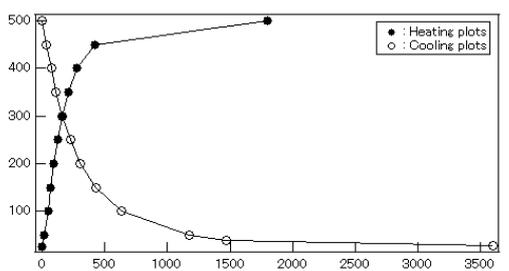
⑤SCM435, 500°C, 試料内部, パテあり



⑤SCM435, 1000°C, 試料内部, パテあり



⑤SNCM630, 500°C, 試料内部, パテあり



⑤SNCM630, 1000°C, 試料内部, パテあり

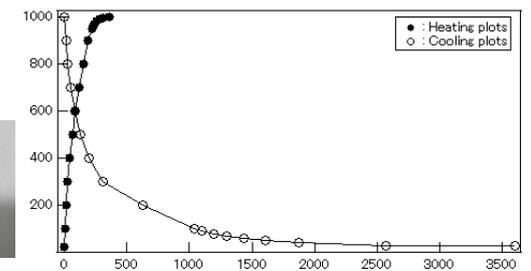


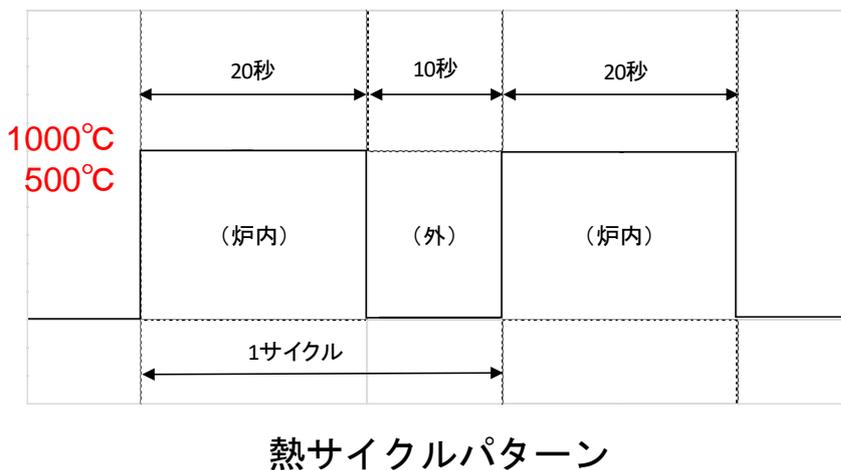
図 6 6 熱衝撃試験のための試験片温度測定結果 (測定方法⑤)

6) 熱サイクルパターンの決定

前述した結果より、図 6 7 に示すように熱電対の挿入・抜去のデータより、熱サイクルは、電気炉内加熱 20 秒から炉外冷却 10 秒の繰返しとした。試験片はセラミックスボードの上に載せ、電気炉への挿入、抜去を行うこととした。図に示すように、小型プログラム電気炉を用い、試験片をセラミックスボードに載せ、挿入・抜去を行った。



小型プログラム電気炉



熱サイクルパターン

図 6 7 熱サイクル試験におけるサイクルパターン

(2) 熱衝撃試験

1) 応力緩和試験、残留応力及び金属組織評価：Cr-Mo 鋼 (SCM435) 500°C

Cr-Mo 鋼にマイクロ鍛造(高温高圧キャビテーション、旋回ストレートノズル(2)、超音波出力:225W、超音波モード:Single、施工時間:2min) 処理すると、図 6 8 に示すように、500°Cでは5時間露出しても圧縮残留応力は-100MPa 残存し、耐クラック性能は保持される。

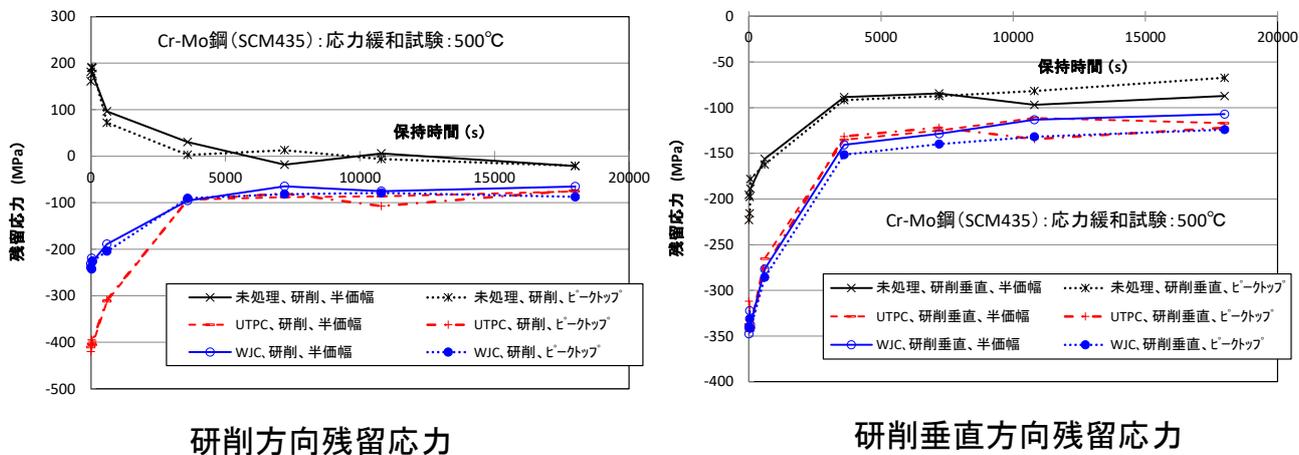


図 6 8 応力緩和試験後の残留応力評価結果：500°C×5h、Cr-Mo 鋼 (SCM435)

図 6 9 に示すように、Cr-Mo 鋼 (SCM435) の受け入れ材には表面のフェライト-パーライトの粒界にき裂が観察された。試験片の加工履歴の中で、形成されたものと考えられる。一方、WJC 材やマイクロ鍛造材では認められず、き裂が封止された可能性が高い。

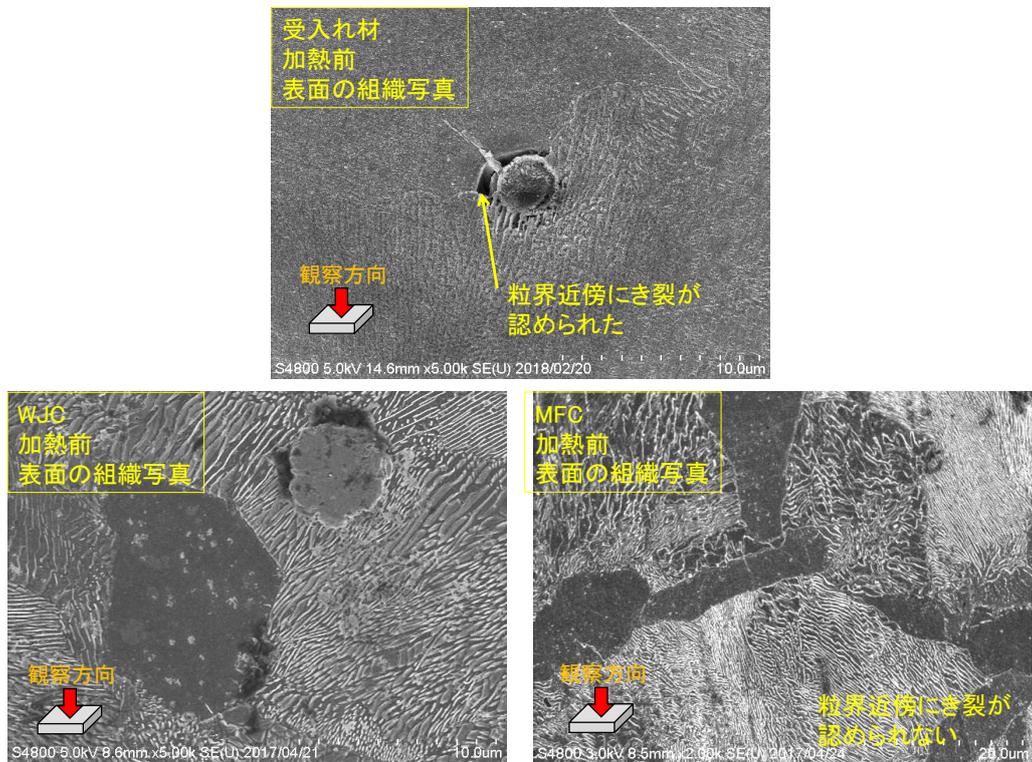


図 6 9 応力緩和試験前の表面組織観察： Cr-Mo 鋼 (SCM435)

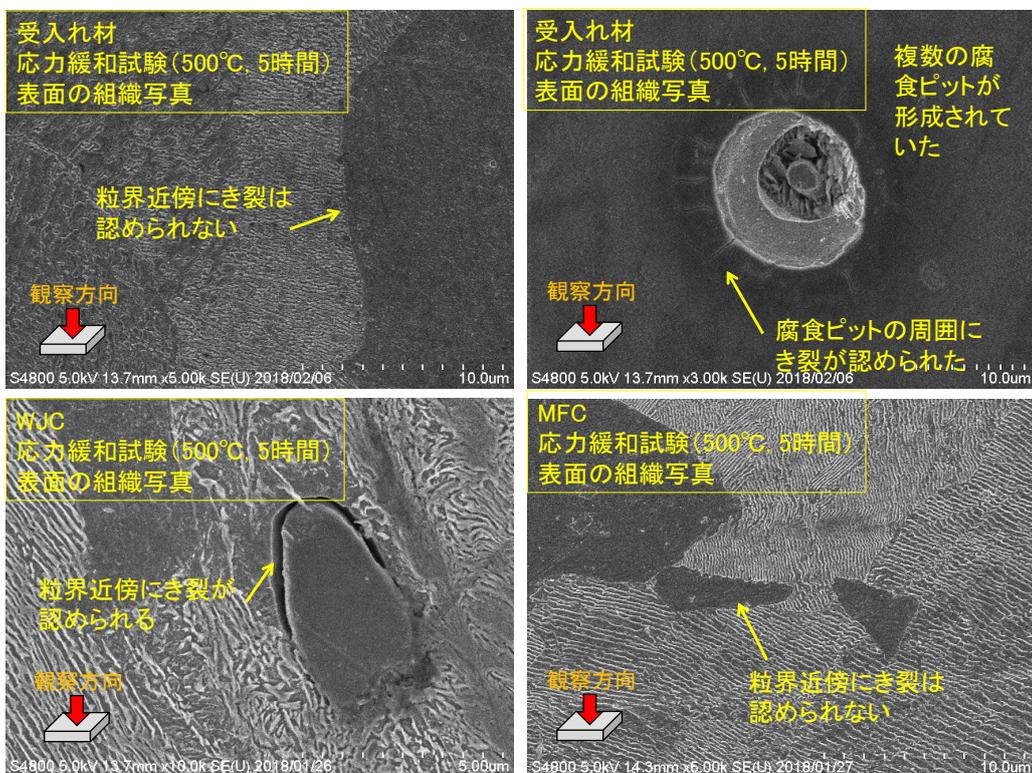


図 7 0 応力緩和試験後の表面組織観察： Cr-Mo 鋼 (SCM435)、500°C×5h

500°Cで5時間保持すると、未処理材に複数の腐食ピットが形成され、腐食ピットの周囲にき裂が認められた（図70）これは、電気炉内の酸化性雰囲気の中で、耐食性が低く圧縮残留応力の存在しない受入れ材の表面に腐食が始まったことを示す結果である。一方、耐食性の高いマイクロ鍛造材では、このような腐食ピットは見られなかった。また、WJC材の表面にき裂が観察されている。これは、マイクロ鍛造材と異なり表面が高温にならないため、圧縮残留応力が付与されると同時に、靱性の低い表面にクラックを発生させた結果である。

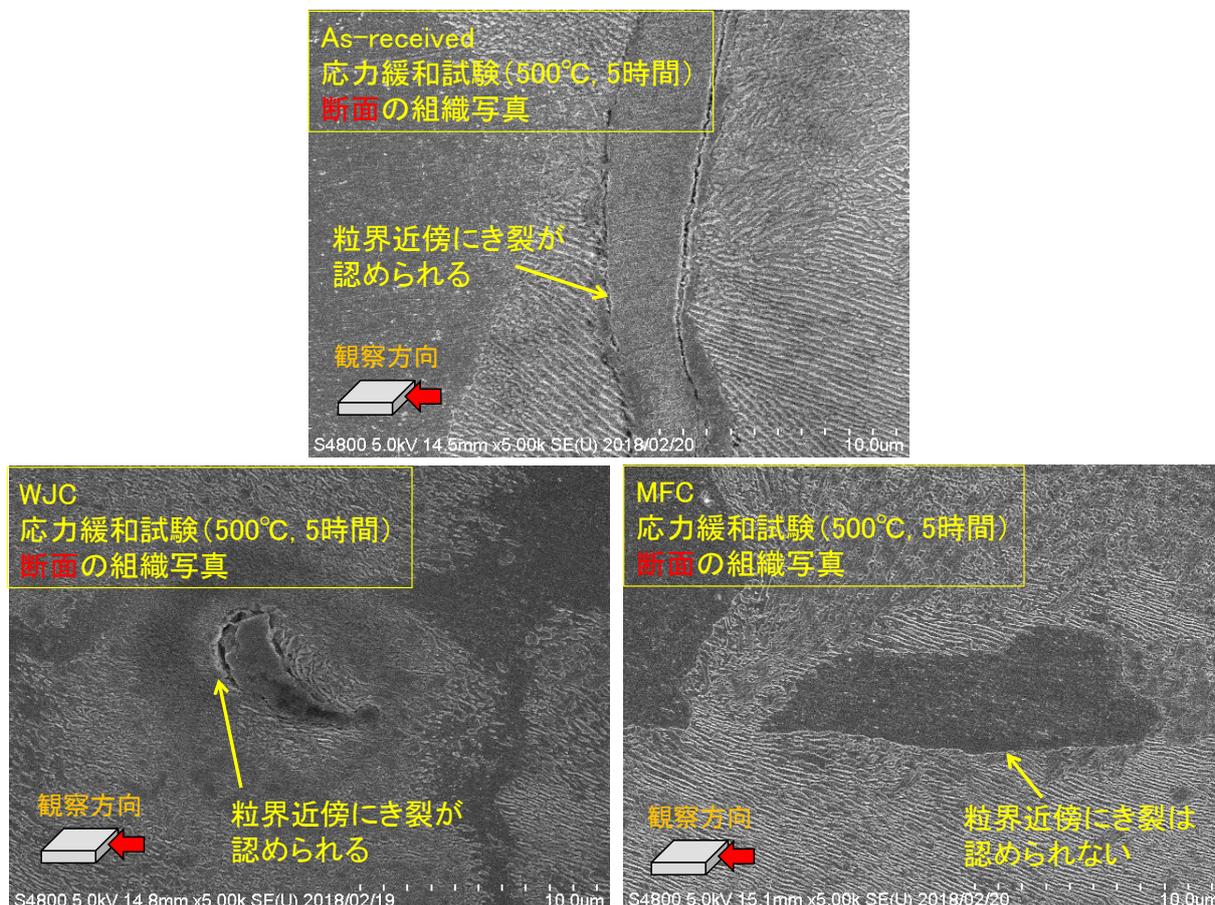
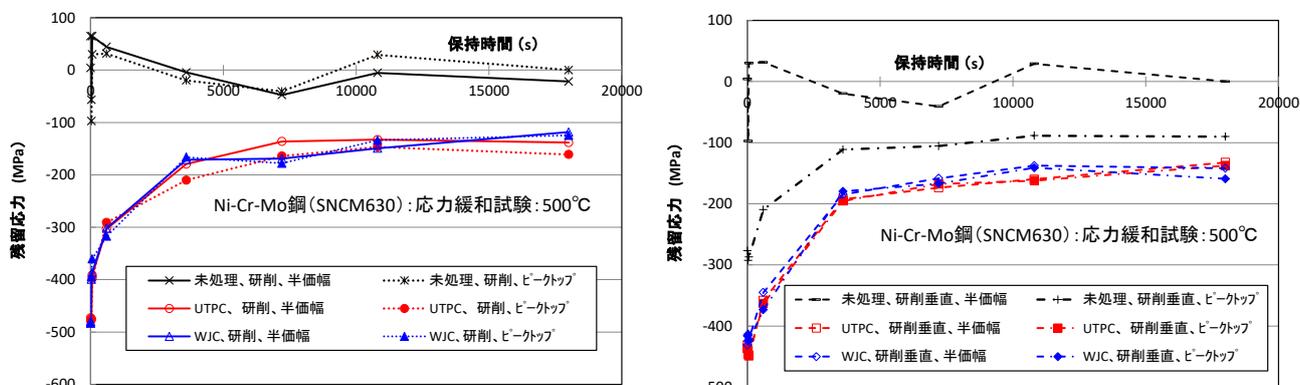


図71 応力緩和試験後の断面組織観察：Cr-Mo鋼（SCM435）、500°C×5h

同様の試験片の断面を観察した結果を図71に示す。未処理材の表面直下の断面には、図に示すようにフェライト-パーライトの粒界に非常に長いき裂が発生している。また、WJC材にもフェライトとパーライトの間等にき裂が認められた。これは、表面と内部の温度分布に伴う熱応力によるき裂発生と考えられる。特にWJC処理材は表面直下に靱性層が無く、硬いパーライト層と柔らかいフェライト層の間にき裂が生じやすいと考えられる。Cr-Mo鋼（SCM435）のマイクロ鍛造材を500°Cで5時間保持しても、フェライトとパーライトの間等にボイドやき裂は発生しない。これはマイクロ鍛造材の靱性が保持されていることを示している。以上のように、未処理材の表面き裂がマイクロ鍛造材では消失していること、WJC材では表面および内部にクラックが発生している結果から、当初の目標であるクラック発生150%長寿命化の達成したものと言える。

2) 応力緩和試験、残留応力及び金属組織評価：Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630) 500°C

Ni-Cr-Mo 鋼にマイクロ鍛造（高温高压キャビテーション、旋回ストレートノズル(2)、超音波出力：225W、超音波モード：Single、施工時間：2min）処理すると、500°Cでは5時間露出しても、C-Mo 鋼と同様に圧縮残留応力は-150MPa~-200MPa程度残存し、耐クラック性能は保持される（図7 2）。



(a) 研削方向残留応力

(b) 研削垂直方向残留応力

図 7 2 応力緩和試験後の残留応力評価結果：Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630)、500°C×5h

Cr-Mo 鋼と同様に加熱前の未処理材の断面にき裂が認められる（図 7 3）500°C、5h 加熱後の未処理材や WJC 材には熱応力に起因すると考えられるき裂発生は見られた。一方、内部に粘り強い靱性層が存在するマイクロ鍛造材では結晶粒界にき裂発生していない。

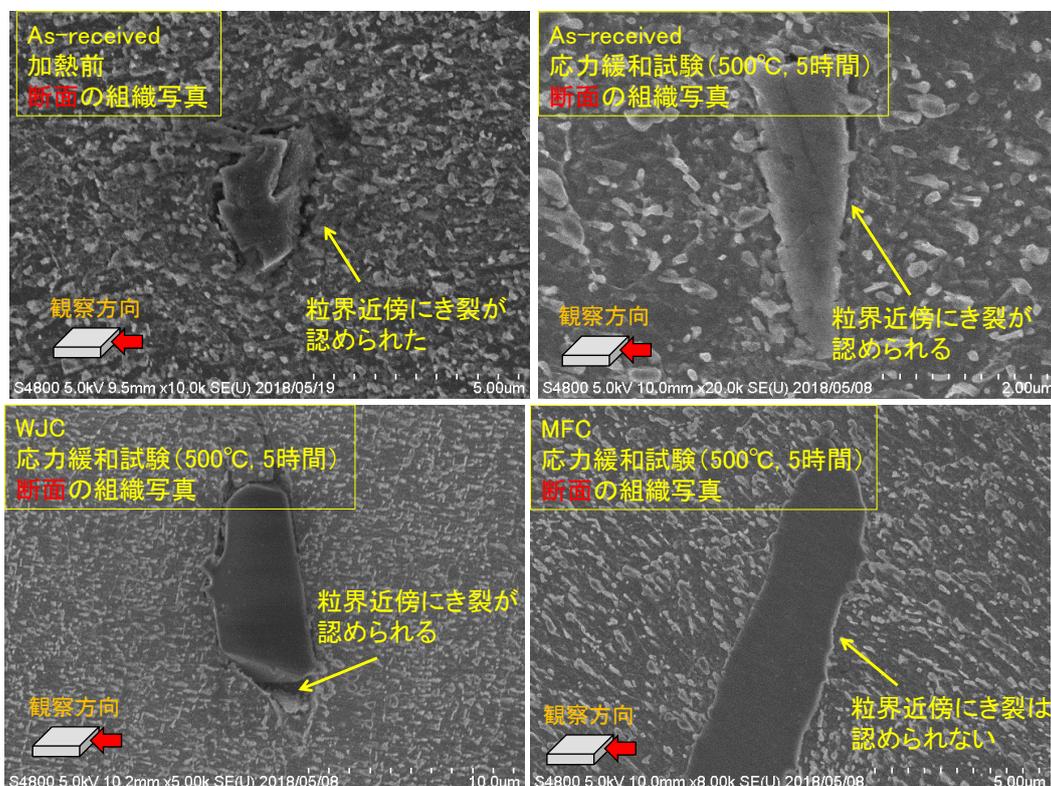


図 7 3 応力緩和試験後の断面組織観察：Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630)、500°C×5h

3) 応力緩和試験、残留応力及び金属組織評価：Cr-Mo 鋼 (SCM435)、1000°C

Cr-Mo 鋼にマイクロ鍛造(高温高压キャビテーション、旋回ストレートノズル(2)、超音波出力:225W、超音波モード:Single、施工時間:2min) 処理すると、図74に示すように1000°Cでは5分まで圧縮残留応力は残存し、耐クラック性能は保持される。WJC に比べてマイクロ鍛造の方が応力緩和しづらい傾向にある。しかしながら、10分間1000°Cに曝されると圧縮残留応力は消失し、逆に表面は引張残留応力に変化する。

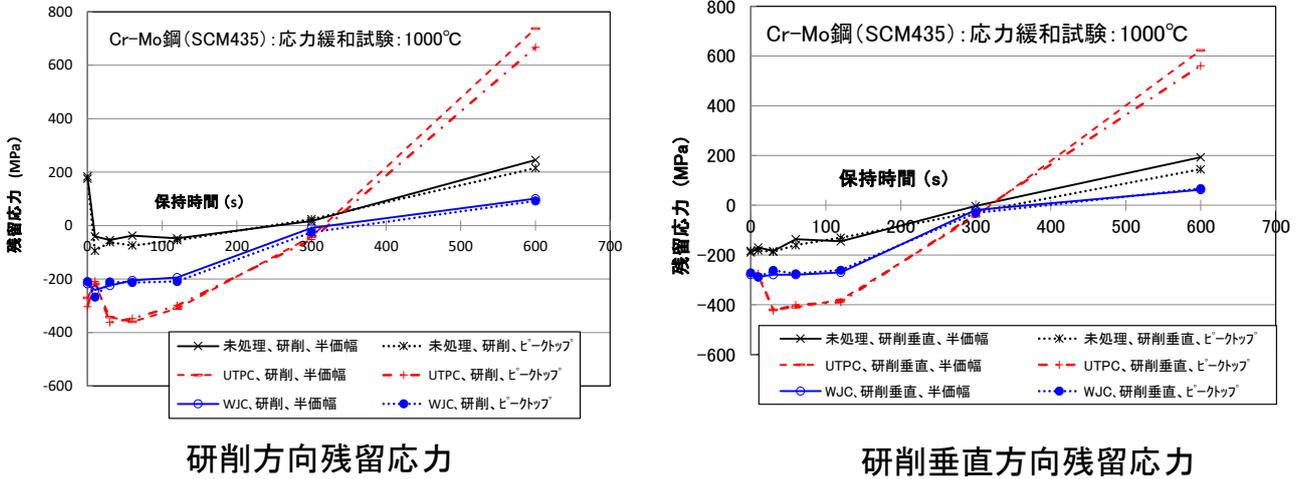


図74 応力緩和試験後の残留応力評価結果：Cr-Mo 鋼 (SCM435)、1000°C

Cr-Mo 鋼の1000°C、10分処理後の断面組織を観察した結果を図75に示す。未処理材およびWJC材にき裂が発生しているが、マイクロ鍛造材にはき裂見られない。500°C材と同様に、表面内部に靱性層のない未処理材とWJC材は表面と内部の温度差による熱応力に耐えられず、き裂が発生したものと考えられる。炉内で温度が一定になった場合は、温度差は殆んど無いと考えられる。炉内での昇温中は表面の方が温度が高く内部より膨張するため、内部に引張応力発生する。試験片を取り出す際の空冷中は表面の方が内部より温度が低いいため、内部は圧縮となりき裂発生のパテンシャルは下がる。

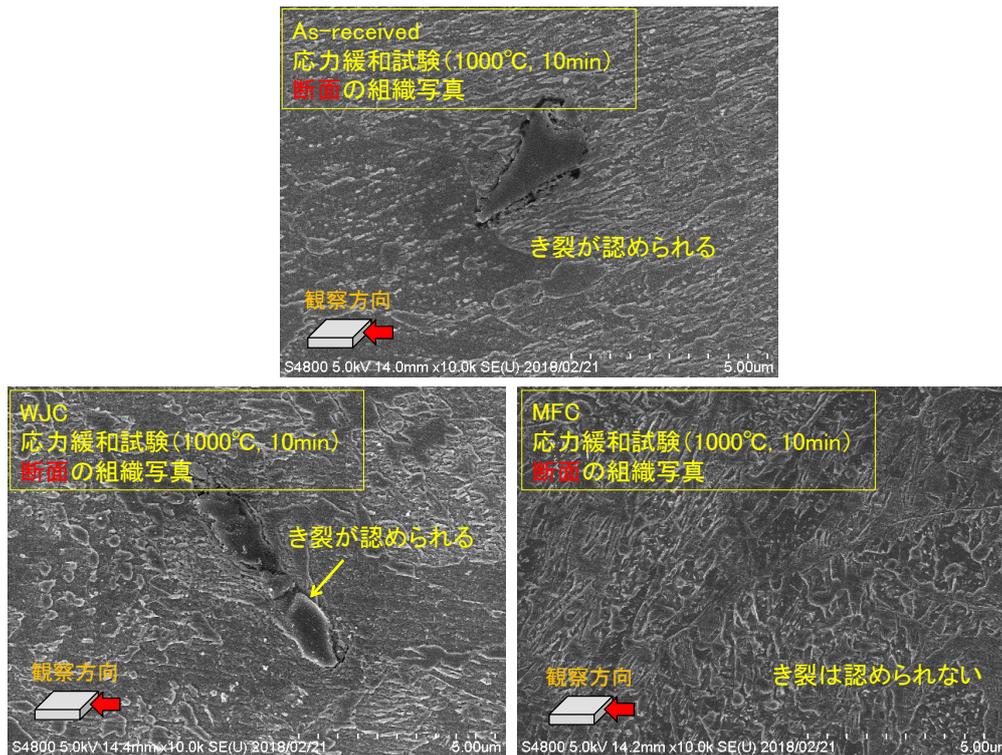


図 7 5 応力緩和試験後の断面組織観察：Cr-Mo 鋼 (SCM435)、1000°C × 10min

4) 応力緩和試験、残留応力及び金属組織評価：Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630)、1000°C

Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630) を 1000°C で保持した結果を図 7 6 に示す。Cr-Mo 鋼と同様に、1000°C では 5min で応力緩和し、10min には引張残留応力に変化する。図 7 7 に示すように、未処理材や WJC 材の断面にはクラックが発生するのに対して、マイクロ鍛造材にはクラック発生は見られない。以上のように、応力緩和試験においてマイクロ鍛造の耐クラック性能の高さが明らかになった。

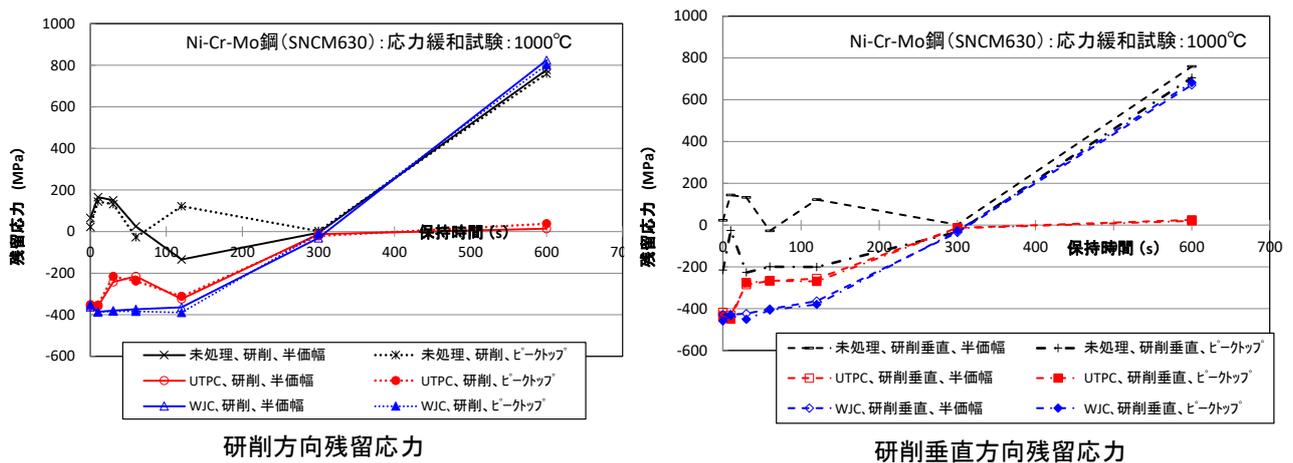


図 7 6 応力緩和試験後の残留応力評価結果：Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630)、1000°C

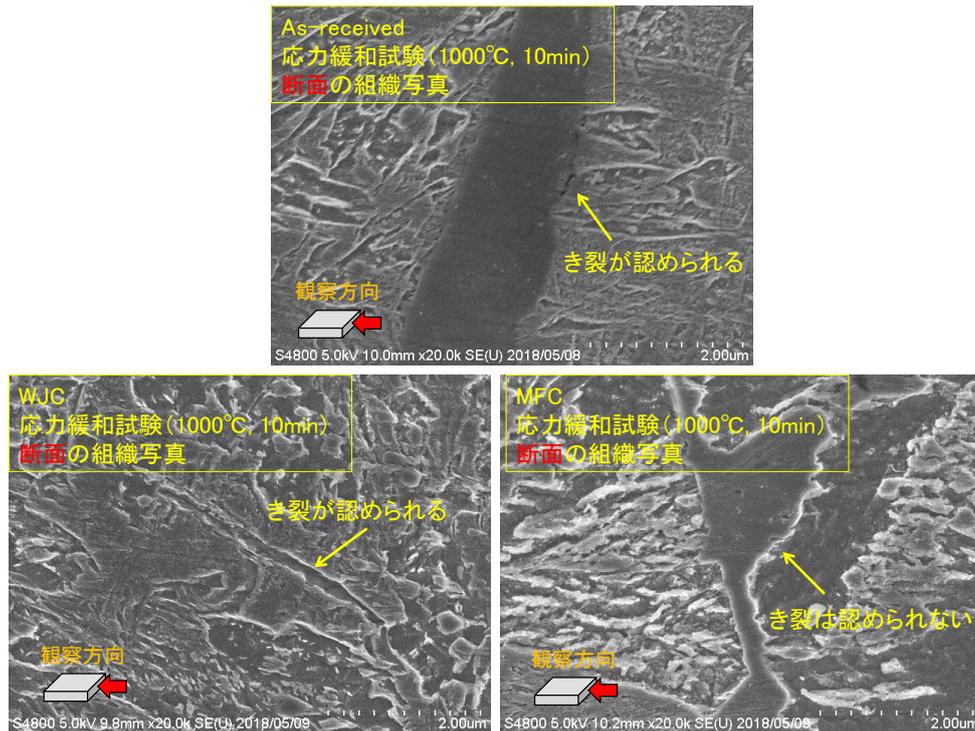
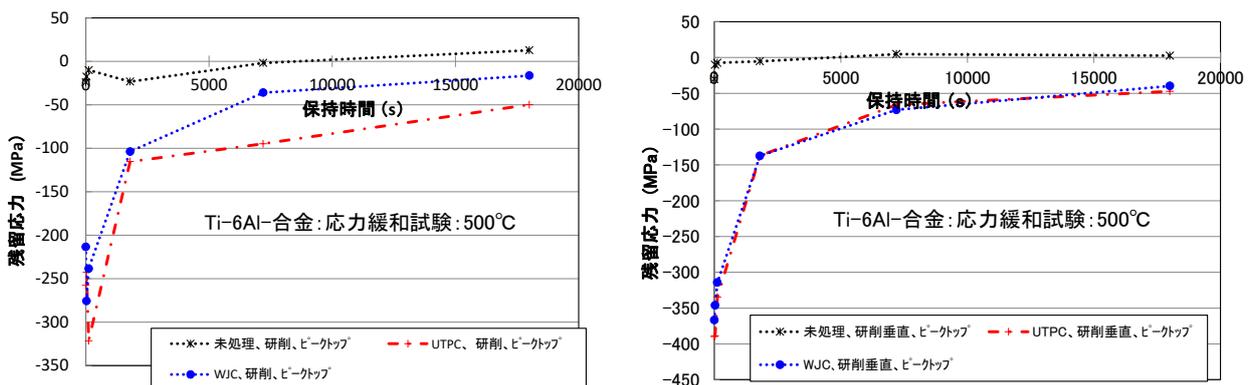


図 7 7 応力緩和試験後の断面組織観察：Ni-Cr-Mo 鋼 (SN630)、1000°C×10min

5) 応力緩和試験、残留応力及び金属組織評価：Ti-6Al-4V 合金、500°C

Ti-6Al-4V 合金にマイクロ鍛造（超高温高压キャビテーション、旋回ストレートノズル(2)、超音波出力：800W、超音波モード：Dual、施工時間：2min）を施した試験片に 500°C で応力緩和試験を行った。WJC 材、マイクロ鍛造材とも 30min で-100~-150MPa まで圧縮残留応力は保持される（図 7 8）。図 6 0 に示したように 30min の長時間施工すると高い初期圧縮残留応力が付与されるため、同程度までの圧縮残留応力に低下するのにさらに時間を要すことになると考えられる。



(a) 研削方向

(b) 研削垂直方向

図 7 8 応力緩和試験後の残留応力評価結果：Ti-6Al-5V、500°C

図 7 9 は Ti-6Al-4V 合金の未処理材の断面 SEM 写真である。図に示すように、未処理材にき裂が発生している。500°C、5 時間の応力緩和試験後は、未処理材や WJC 材にき裂が存在するのに対して、マイク

ロ鍛造材には全くき裂が見られない。マイクロ鍛造は、Ti-6Al-4V 合金の耐クラック性も向上させると言える。

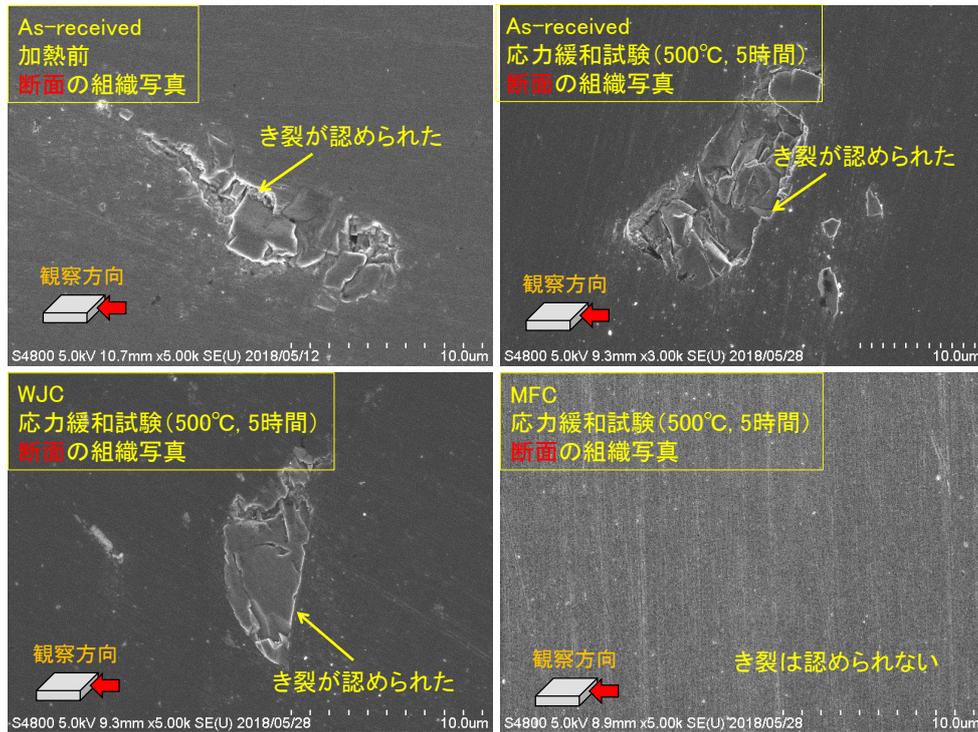


図 7 9 応力緩和試験後の断面組織観察：、Ti-6Al-4V 合金、500°C×2h

6) 熱衝撃試験 (熱サイクル試験)、残留応力及び金属組織評価： Cr-Mo 鋼 (SCM435)、500°C

マイクロ鍛造 (高温高压キャビテーション、旋回ストレートノズル(2)、超音波出力：225W、超音波モード：Single、施工時間：2min) 処理すると、500°Cでは 100 サイクル (33 分 20 秒) でも圧縮残留応力は残存する (図 8 0)。応力緩和試験と同様に、未処理材や WJC 材には応力緩和試験材よりも比較的大きなクラックが見られた (図 8 1)。これは、昇温冷却の繰り返しにより高い熱応力が表面に負荷された結果である。これに対してマイクロ鍛造材ではクラックは認められず、マイクロ鍛造により形成される粘り強い靱性層の効果が表れた結果である。

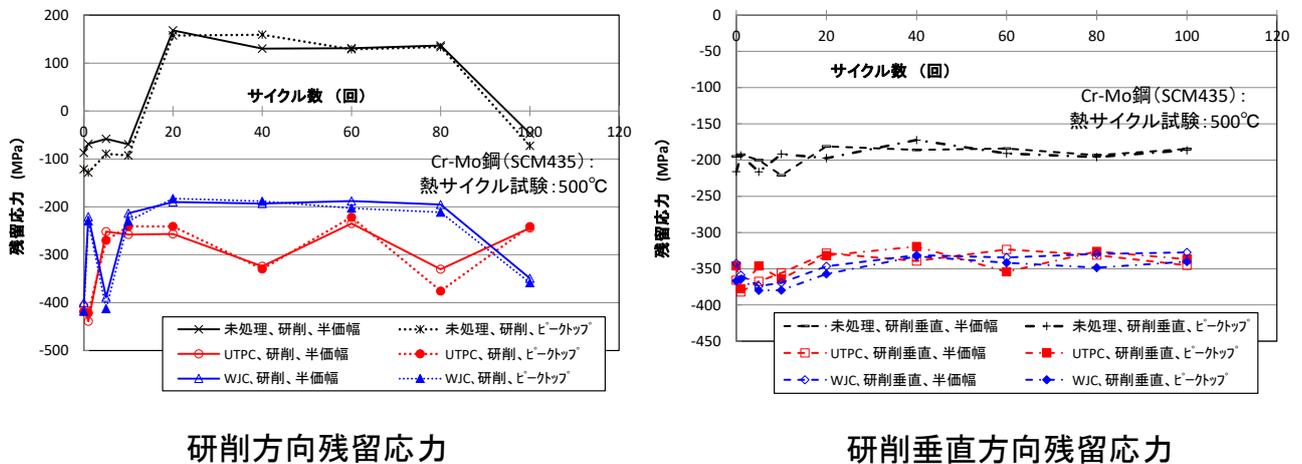


図 8 0 熱サイクル試験中の残留応力評価結果：Cr-Mo 鋼 (SCM435)、500°C×100 サイクル

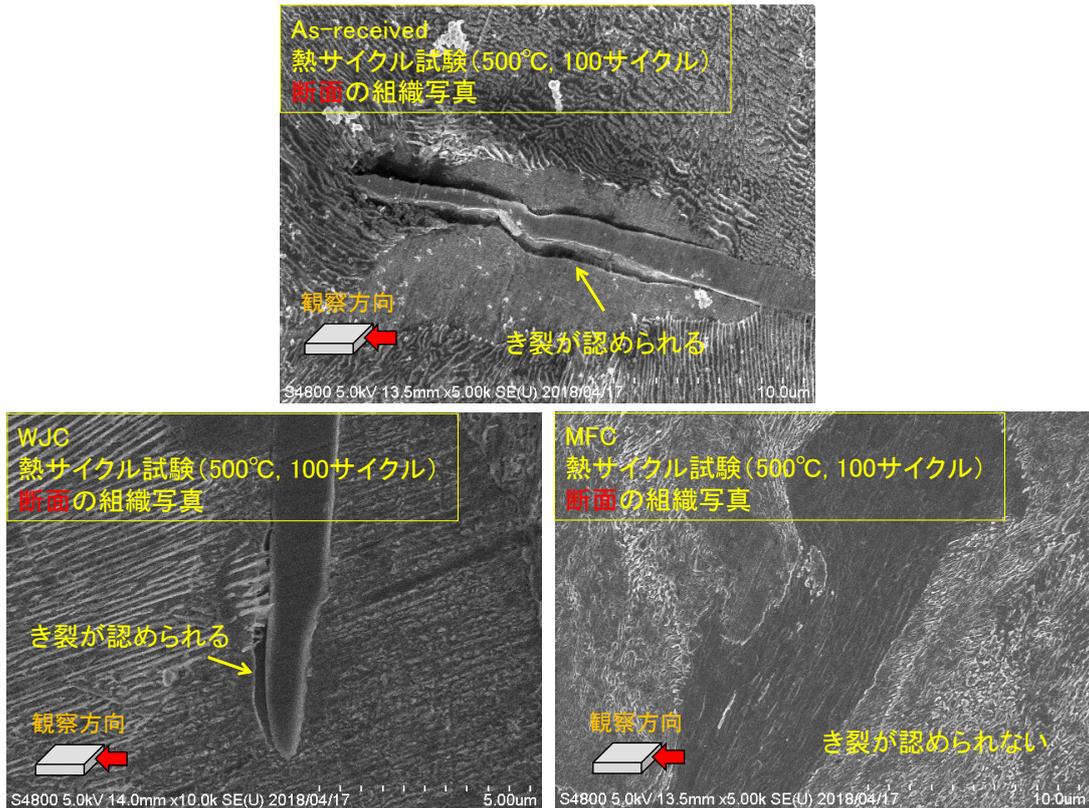


図 8 1 熱サイクル試験後の断面組織観察：Cr-Mo 鋼（SCM435）、500°C×100 サイクル

7) 熱衝撃試験（熱サイクル試験）、残留応力及び金属組織評価：Ni-Cr-Mo 鋼（SNCM630）、500°C

マイクロ鍛造（高温高压キャビテーション、旋回ストレートノズル(2)、超音波出力：225W、超音波モード：Single、施工時間：2min）処理すると、500°Cでは 40 サイクル以上圧縮残留応力は残存し、耐クラック性能は保持される（図 8 2）。図 8 3 に示す熱サイクル試験（500°C×40 サイクル）後の断面の光学顕微鏡写真において、受け入れ材や WJC 材にはき裂がみられるが、マイクロ鍛造材にはクラック発生は認められない。

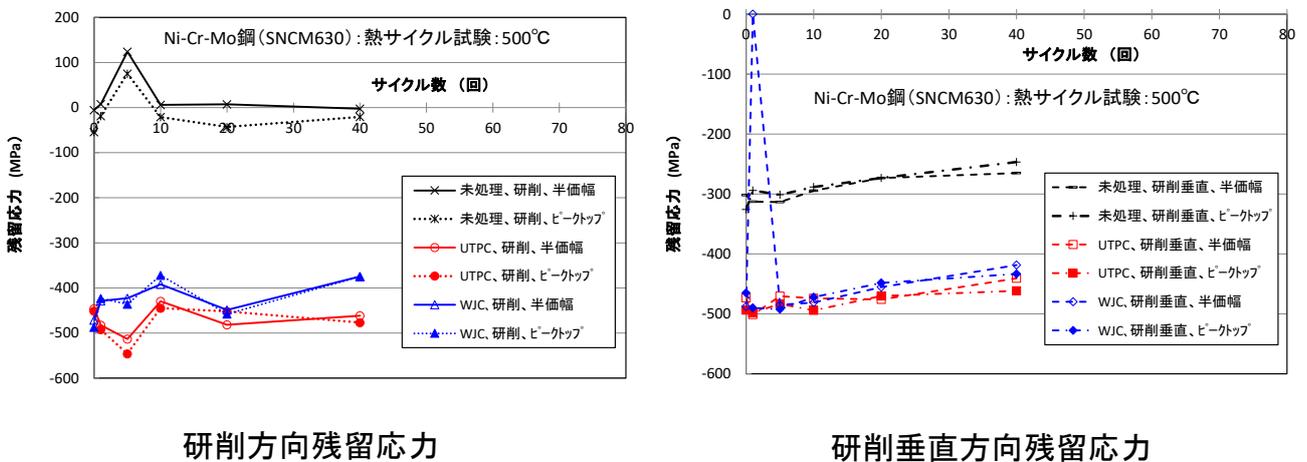
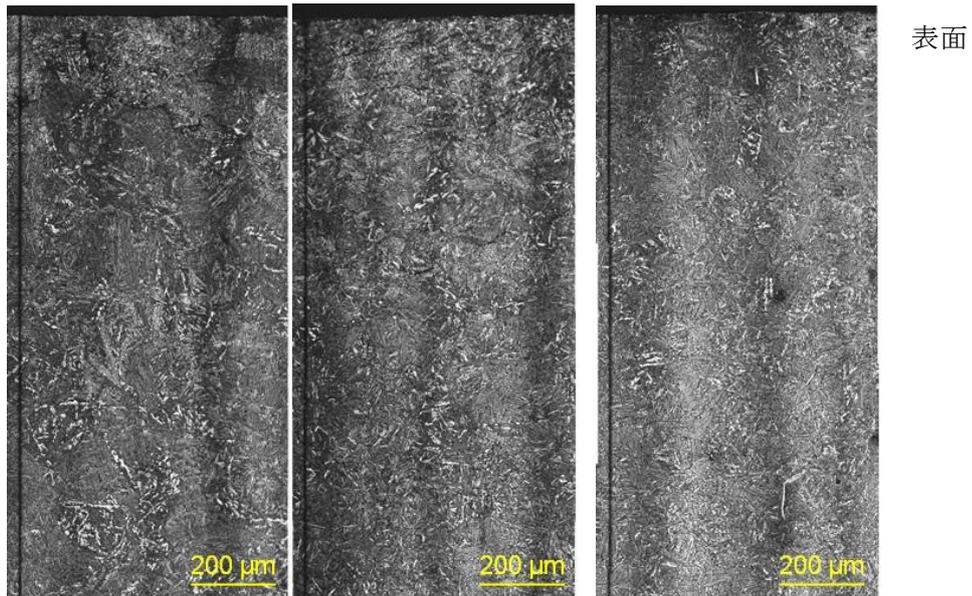


図 8 2 熱サイクル試験中の残留応力評価結果：Ni-Cr-Mo 鋼（SNCM630）、500°C×40 サイクル



受入れ材 WJC 施工した試料 MFC 施工した試料

図 8 3 熱サイクル試験 (SNCM630、500°C×40 サイクル) 後の断面の光学顕微鏡写真

8) 熱衝撃試験 (熱サイクル試験)、残留応力及び金属組織評価：Cr-Mo 鋼 (SCM435)、1000°C

マイクロ鍛造 (高温高压キャビテーション、旋回ストレートノズル(2)、超音波出力：225W、超音波モード：Single、施工時間：2min) 処理すると、1000°Cでは 20 サイクル (累計加熱時間 6 分 40 秒) まで圧縮残留応力は残存し、耐クラック性能は保持される (図 8 4)。500°Cと異なり 1000°Cでは、少ないサイクルで応力緩和するが、マイクロ鍛造材は 1000°Cにおいても耐クラック性能は保持されている (図 8 5)。

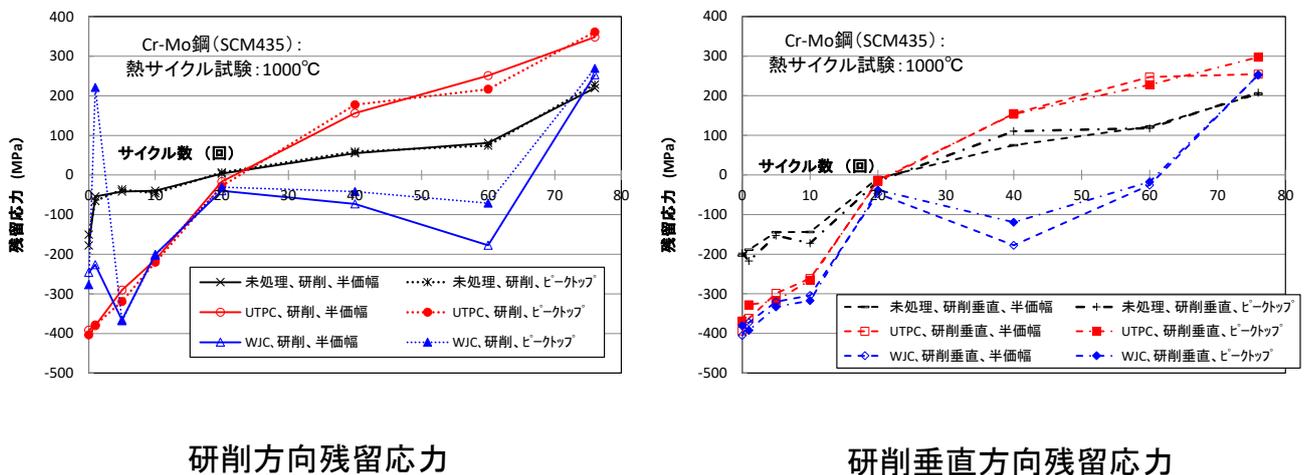


図 8 4 熱サイクル試験中の残留応力評価結果：Cr-Mo 鋼 (SCM435)、1000°C×76 サイクル

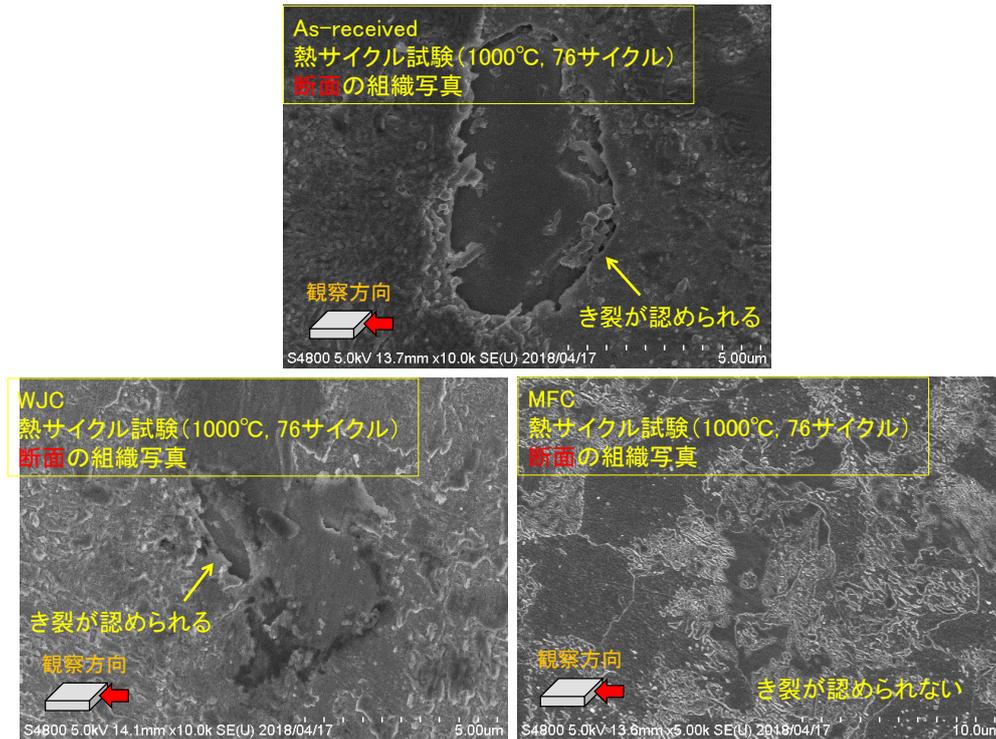


図 8 5 熱サイクル試験後の断面組織観察：Cr-Mo 鋼 (SCM435)、1000°C×76 サイクル

9) 熱衝撃試験 (熱サイクル試験)、残留応力及び金属組織評価：Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630)、1000°C

Ni-Cr-Mo 鋼においても、マイクロ鍛造 (高温高压キャビテーション、旋回ストレートノズル(2)、超音波出力：225W、超音波モード：Single、施工時間：2min) 処理すると、1000°Cでは20 サイクル (累計加熱時間 6 分 40 秒) まで圧縮残留応力は残存し (図 8 6)、耐クラック性能は保持される。

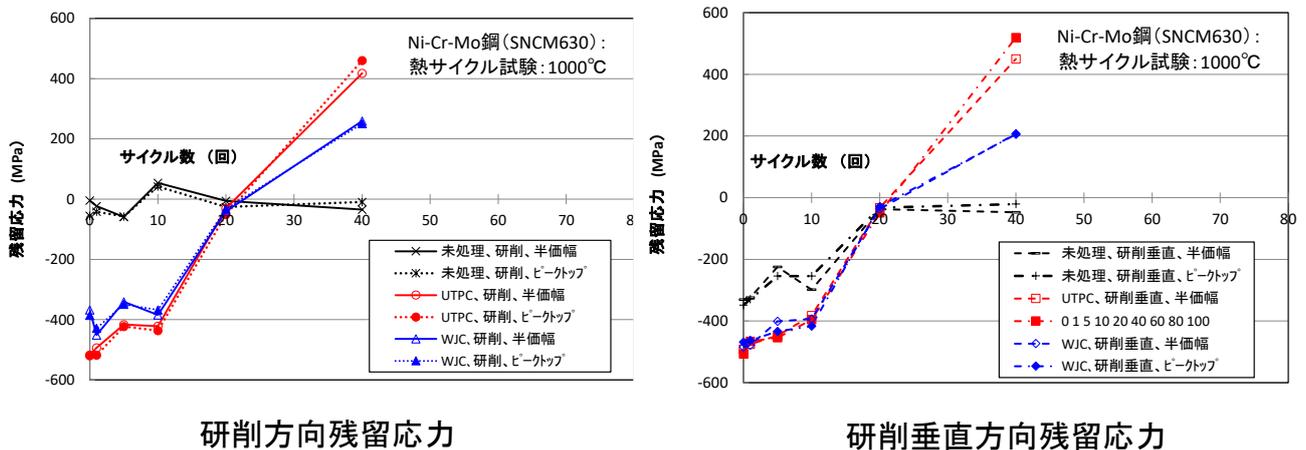


図 8 6 熱サイクル試験中の残留応力評価結果：Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630)、1000°C×40 サイクル

10) 熱衝撃試験 (熱サイクル試験)、残留応力及び金属組織評価：Ti-6Al-4V 合金、500°C

Ti-6Al-4V 合金にマイクロ鍛造 (超高温高压キャビテーション、旋回ストレートノズル(2)、超音波出力：800W、超音波モード：Dual、施工時間：2min) を施した試験片に 500°Cで熱サイクル試験を行った (図 8 7)。200 サイクル後、WJC 材は圧縮残留応力が低減するのに対して、マイクロ鍛造材の圧縮残留

応力にはあまり変化がない。図 8 8 に示すように、500°C×200 サイクル後の断面観察を行うと、未処理材や WJC 材にはき裂が認められるが、マイクロ鍛造材にはき裂は発生しない。

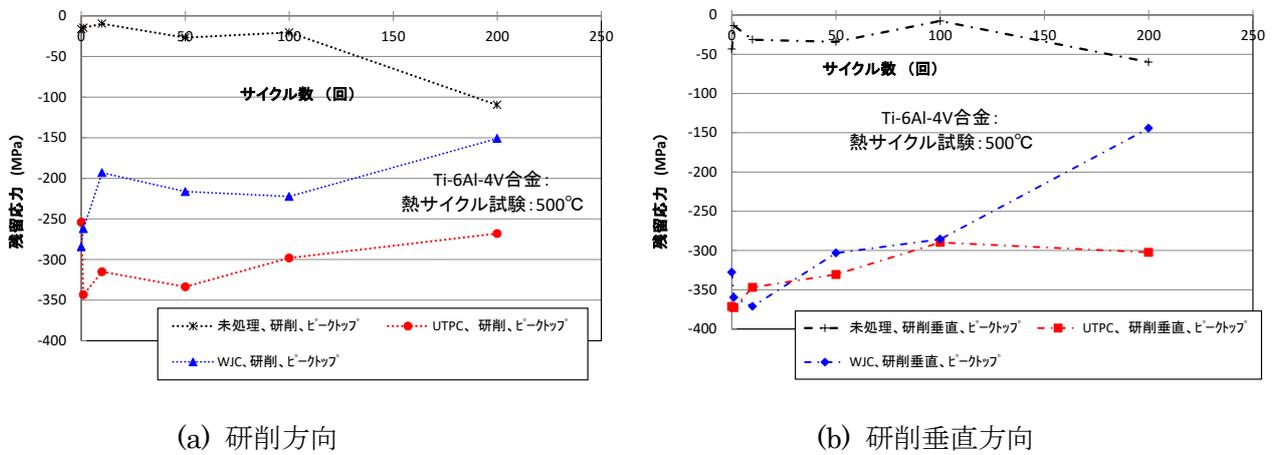


図 8 7 熱サイクル試験中の残留応力評価結果：Ti-6Al-4V 合金、500°C×200 サイクル

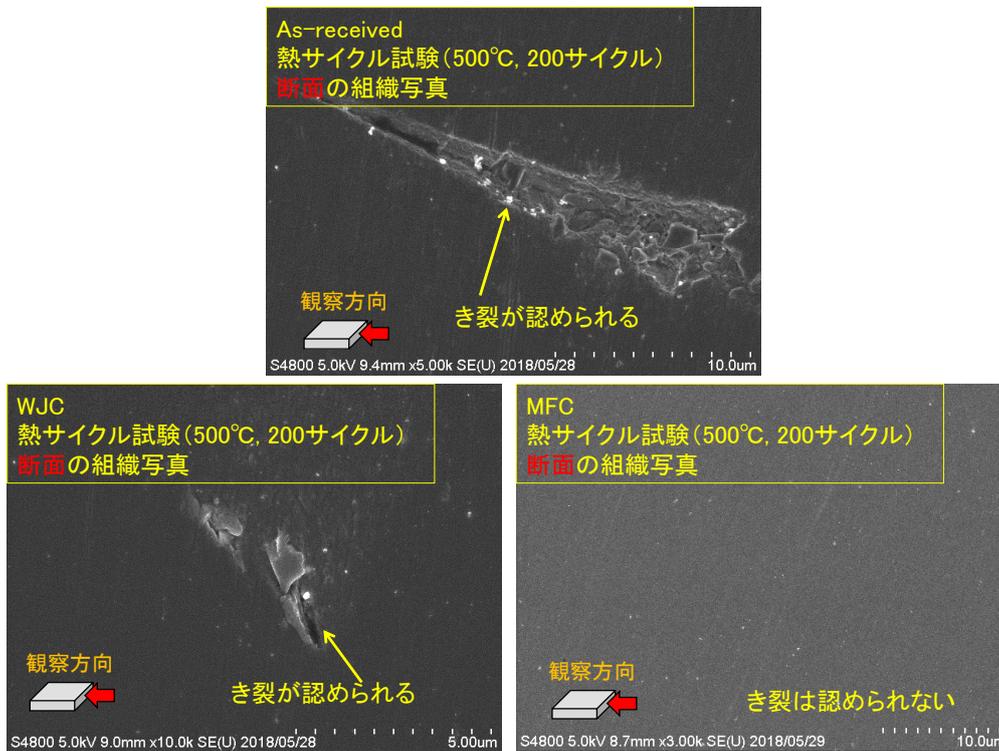


図 8 8 熱サイクル試験後の断面組織観察：Ti-6Al-4V 合金、500°C×200 サイクル

11) 熱衝撃試験 (熱サイクル試験) 後の試験片外観：1000°C

図 8 9 に示すように、1000°C の熱サイクルでは WJC 試料が最も酸化される。過酷な温度条件に曝したマイクロ鍛造処理材は、未処理 (研削材) と同等な酸化状態であった。

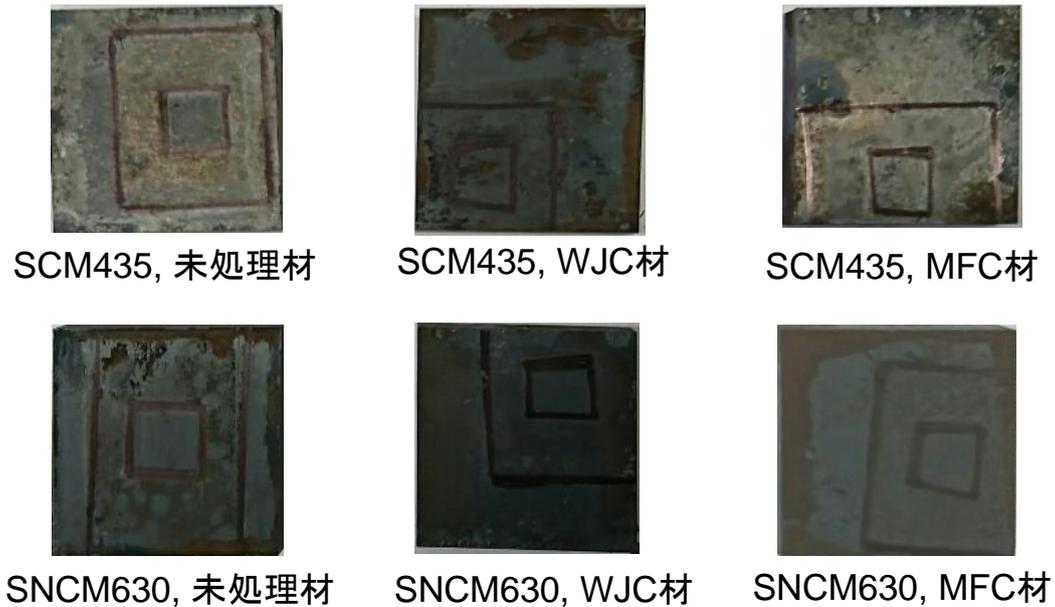


図 8.9 熱サイクル試験後の試験片の表面状態

③超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐食性向上技術の開発

1) 高温腐食試験実験条件

JIS 規格によると、低合金鋼の高温腐食試験条件は表 7 に示すような条件が定められている。腐食試験前の試験片質量 (kg)、腐食試験後の試験片質量 (kg) および腐食試験前の試験片表面積より、腐食減量は(32)式で求めることができる。本研究では、30mm×30mm×5mm の試験片の質量変化を 0.1mg まで測定可能な電子天秤を用いて測定し、腐食減量を求めた。

表 7 低合金鋼高温腐食試験条件 (JIS 規格)

試験片	規格	試験片サイズ	試験片個数	試験片表面処理	腐食環境	塩の組成
Cr-Mo鋼	SCM435	長さ10~30mm 幅10~30mm 1~4mm	通常3個以上	表面研磨 (P320番以上)	Na、K、S、Vなどの 溶融塩(ボイラ) Na、S、V、Clなどの 溶融塩(ガスタービン)	K ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ -Fe ₂ O ₃ CaSO ₂ (ボイラ) K ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ -Fe ₂ O ₃ (ガスタービン)
	SCM440					
Ni-Cr-Mo鋼	SNCM420					
	SNCM630					

試験片	規格	質量測定	腐食の評価方法	脱スケール方法
Cr-Mo鋼	SCM435	0.1mg電子天秤 (30×30×5mm : 35.1g)	腐食減量に基づく方法 脱スケール: 腐食試験後の試験片に 対して、表面に付着した酸化物など の腐食生成物(スケール)を除去す る。	水酸化ナトリウム 18 %・過マンガン酸カリウム 3 %水 溶液中で煮沸した後、くえん酸水素ニアン モニウム水溶 液(10 %)中での煮沸(耐熱鋼及び超合金が対象)。 脱スケール後は十分洗浄して乾燥する。
	SCM440			
Ni-Cr-Mo鋼	SNCM420			
	SNCM630			

注) 塩の塗布量 塩の塗布量は、通常、0.2 kg・m²

$$a = \frac{m_0 - m_d}{A_0} \quad (32)$$

a: 腐食減量 (kg/m²) m₀: 腐食試験前の試験片質量 (kg) *

m_d: 脱スケール後の試験片質量 (kg) A₀: 腐食試験前の試験片表面積 (m²)

なお、 $1\text{kg}\cdot\text{m}^2=10^2\text{mg}\cdot\text{cm}^2$ である。

*複数の試験片を用いて腐食試験を行った場合には、各試験片ごとに腐食減量を求めた後、その平均値をもってその材料の腐食減量とする。

2) 高温腐食試験実験状況

各種キャビテーション処理を施した試験片をるつぼに挿入し、るつぼを電気炉に挿入、抜去した(図90)。セラミックヒーターで加熱した溶液で脱スケールし、重量変化を測定した。腐食環境を模した薬品は、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) および硫酸カリウム (K_2SO_4) とし、試験片の片面のみ施工し、施工面に上記薬品を水に溶解させて塗布する塗布法を用いた。また場合によっては、重量比 1:1 で混合した薬品をるつぼ内に入れ、試験片(両面施工)を埋没させて高温腐食させる埋没法を適用した。

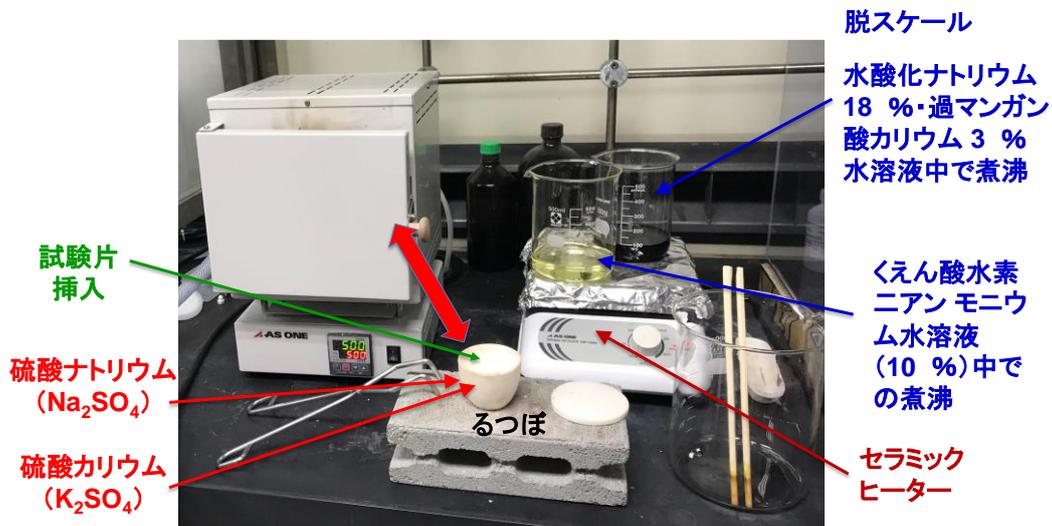


図90 高温腐食試験の実施状況

脱スケールは JIS 規格通りの条件で行った。

3) 高温腐食試験結果 (圧縮残留応力及び腐食減量: 500°C、Cr-Mo 鋼 (SCM435))

マイクロ鍛造 (高温高圧キャビテーション、旋回ストレートノズル(2)、超音波出力: 225W、超音波モード: Single、施工時間: 2min) 処理すると、500°Cの高温腐食試験では1時間以上圧縮残留応力は変化せず、耐クラック性能は保持される(図91)。マイクロ鍛造の腐食減量は、WJC に比べて低減される。例えば、7分50秒後の腐食減量は、WJC0.0172kg/m²、マイクロ鍛造 0.0099kg/m²であり、目標の20%低減を達成している。しかしながら、未処理材に比べて大きくなっている。ここで、高温腐食は埋没法により実施した。

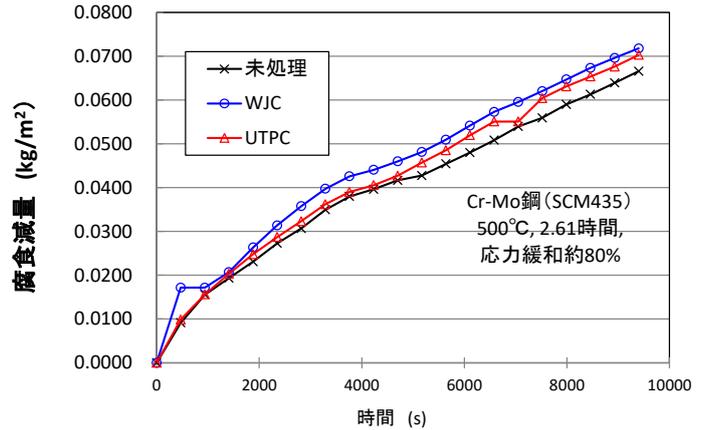
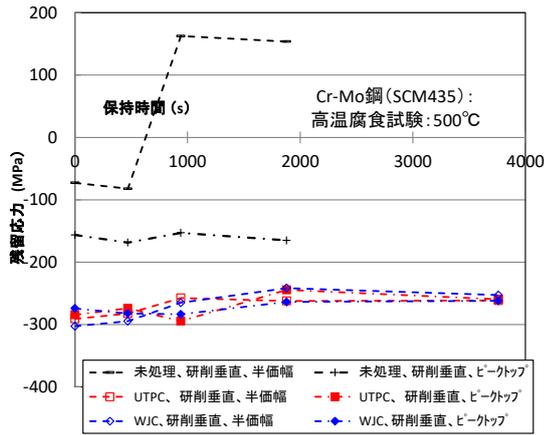
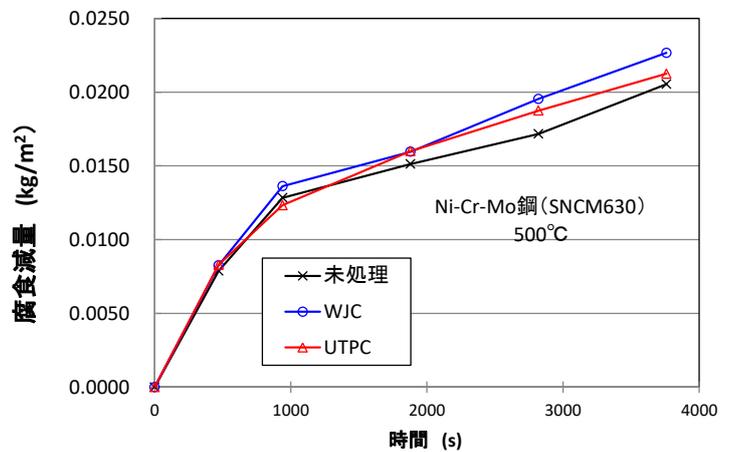
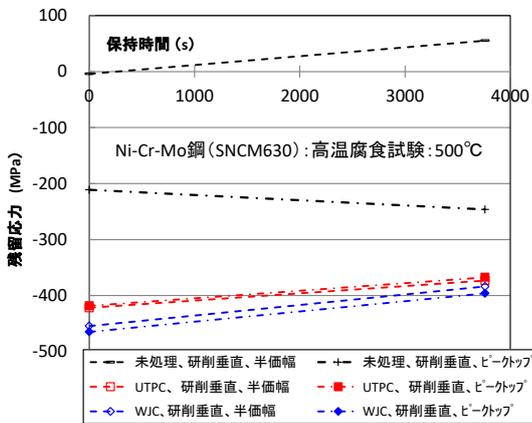


図 9 1 高温腐食試験の圧縮残留応力と腐食減量 (Cr-Mo 鋼(SCM435)、500°C)

4) 高温腐食試験結果 (圧縮残留応力及び腐食減量：500°C、Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630))

Ni-Cr-Mo 鋼にマイクロ鍛造 (超高温高压キャビテーション、旋回ストレートノズル(2)、超音波出力：225W、超音波モード：Single、施工時間：2min) 処理すると、500°Cの高温腐食試験では1時間以上圧縮残留応力は変化せず、耐クラック性能は保持される。腐食減量は、WJC に比べて低減される。しかしながら、未処理材に比べて大きくなっている (図 9 2)。Cr-Mo 鋼の場合と同様に、これは、埋没法により高温腐食を行ったため、施工面でない試験片の断面から腐食が進行したことが原因であると考えられる。未処理材は表面に均一に Cr が分布しているが、マイクロ鍛造材では選択酸化により施工面に Cr 酸化膜が形成され、断面に Cr 欠乏層が形成され腐食の進行したためである。



	腐食減量 [kg/m ²]					
	0 秒	7分50 秒	15分40秒	31分20秒	46分	61分40秒
未処理	0.0000	0.0079	0.0128	0.0151	0.0172	0.0205
WJC	0.0000	0.0083	0.0136	0.0160	0.0195	0.0227
MFC	0.0000	0.0083	0.0123	0.0160	0.0188	0.0213

図 9 2 高温腐食試験の圧縮残留応力と腐食減量 (Ni-Cr-Mo 鋼(SNCM630)、500°C)

一方、Ni-Cr-Mo 鋼に最適条件と考えられるマイクロ鍛造 (超温高压キャビテーション、旋回ストレート

トノズル(2)、超音波出力：800W、超音波モード：Dual、施工時間：2min) 処理し、塗布法により N-Cr-Mo 鋼を長時間高温酸化 (500°C×48h) すると、腐食減量は受け入れ材 0.0882kg/m² に対し、マイクロ鍛造材 0.05989kg/m² と 32%減となり、目標を大きくクリアしている。これは、塗付法により高温腐食した結果である (表 8 参照)。

表 8 Ni-Cr-Mo 鋼の 500°C×48h 高温腐食後の腐食減量 (塗付法)

SNCM630							
	ノズル	超音波	モード	施工時間	初期重さ (kg)	500°C×48h後 (kg)	腐食減量 (kg/m ²)
受け入れ材					0.02212	0.02204	0.08822
WJC	旋回ストレートノズル(2)			2min	0.02212	0.02206	0.06478
MFC		1200W	Dual	2min	0.02211	0.02206	0.05989

5) 高温腐食試験結果：Ti-6Al-4V 合金、インコネル UNSN06601、500°C×48h

Ti-6Al-4V 合金およびインコネル UNSN06601 材に、最適条件と考えられるマイクロ鍛造 (超温高压キャビテーション、旋回ストレートノズル(2)、超音波出力：800W、超音波モード：Dual、施工時間：2min) 処理し、塗布法により長時間高温酸化 (500°C×48h) した結果を表 9 にまとめた。

Ti-6Al-4V 合金では受け入れ材は 0.00304kg/m² の腐食減量であるのに対して、マイクロ鍛造材は全く腐食されておらず、目標を達成するとともに、Ti-6Al-4V 合金への耐高温酸化性にマイクロ鍛造が有望であることを示している。さらに、インコネル材でも未処理材の腐食減量は 0.00308kg/m² であるのに対して、マイクロ鍛造材は 0.00033kg/m² と 10 分の 1 以下に低減されている。Ti-6Al-4V 合金やインコネル材の耐高温腐食性の向上について、今後が大いに期待される。

表 9 Ti-6Al-4V 合金、インコネル材の腐食減量 (Ti:埋没法、インコネル:塗付法)

試料名・条件	腐食前(g)	腐食後(g)	質量変化(g)	腐食減量(kg/m ²)
Ti As received	15.9821	15.9748	-0.0073	0.00304
Ti WJP SFN	15.9791	15.9768	-0.0023	0.00096
Ti MFC SFN	15.8784	15.8788	0.0004	-0.00017
インコネル As received	22.1889	22.1815	-0.0074	0.00308
インコネル MFC SFN	22.2572	22.2563	-0.0009	0.00038
インコネル WJP SFN	22.1762	22.1754	-0.0008	0.00033

本研究のマイクロ鍛造は、表面に高い圧縮残留応力が付与されるだけでなく、耐食性が向上するとともに、最表面直下に高靱性層を形成するという特長を有している。この特徴ある表面に、500°Cまたは 1000°C で応力緩和試験や熱サイクル試験を行っても、耐クラック性能は大変高く、クラック発生は生じない。マイクロ鍛造の処理条件を最適化ことにより、耐高温酸化性にも有望であることが示された。昨年度から取り組んだ Cr-Mo 鋼、Ni-Cr-Mo 鋼のみならず、Ti-6Al-4V 合金は長時間のマイクロ鍛造施工により高い圧縮残留応力が付与され、耐高温酸化性も良好なデータが得られた。

参考文献

- 1) M. Ijiri, Shimonishi, D. Nakagawa, T. Yoshimura, New water jet cavitation technology to increase number and size of cavitation bubbles and its effect on pure Al surface, International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, Vol.1 (2018) 12-20.
- 2) Atchley, A. A. The Blake threshold of cavitation nucleus having a radius-dependent surface tension. J. Acoust. Soc. Am., 1988, 85(1) 152-157.
- 3) T. Yoshimuraa, K. Tanakaa, N. Yoshinaga, Nano-Level Material Processing by Multifunction Cavitation, 8(1) (2018)
- 4) Rayleigh, L. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity. Philosophical Magazine, 1917, 34(200), 94-98.
- 5) Plesset, M.W. The dynamics of cavitation bubbles. Journal of Applied Mechanics, 1949, 16, 277-282.

4. 平成30年度（報告年度）の実施内容

4.1 実施計画

① 超高温・超高压キャビテーション生成技術の高度化技術の開発

H28年度に開発したベンチュリ型ホーンノズル（旋回型ノズル）を用い、H29年度までに得られた成果に比べて更に高い圧縮残留応力と深い表面改質層（靱性層含む）、高い耐食性を付与することを目指して噴射条件の最適化を図る。

ウォータージェットノズル・試料間距離、超音波照射時における超音波振動子と旋回型ノズルの距離、処理試験片の位置、超音波モード等の最適化を行う。マイクロ鍛造の条件出し用試料として、低合金鋼（Cr-Mo鋼：SCM435、SCM440、Ni-Cr-Mo鋼：SNCM420、SNCM630）、Ti-6Al-4V合金を用いる。これらの評価結果に基づき、ウォータージェットキャビテーション大型化による超高温・超高压キャビテーションの生成条件の高度化を図る。

② 超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐クラック性能の向上技術の開発

①で開発した超高温・高压キャビテーション生成技術を用いて、低合金耐熱鋼やNi基合金にマイクロ鍛造を施し、熱衝撃試験を行い、問題点を抽出する。また、表面組織・断面組織評価を行うとともに、圧痕サイズを評価するために走査プローブ顕微鏡（DFM）や電界放射型透過電子顕微鏡による観察を実施する。さらに、圧縮残留応力を評価するために、X線残留応力測定を、耐食性を評価するために表面電位の測定（ケルビンプローブフォース顕微鏡）を実施する。この結果に基づき、キャビテーション技術に対するフィードバックを行う。ここで熱衝撃試験は、腐食環境を設定するために試薬を用いた塩をマイクロ鍛造を施した試験片の表面に塗布し、温度調節装置を備えた電気炉を用いて1000℃及び500℃で実施する。H29年度の成果を踏まえ、Ti-6Al-4V合金についても、同様に熱衝撃試験を行うことを目指す。

1) 低合金耐熱鋼（Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼）

熱衝撃強度試験（塩化物系溶融塩環境中、1000℃/常温、500℃/常温繰り返し）により、クラック発生200%長寿命化の達成状況を評価する。

2) Ni基超合金（インコネル（UNSN06601）材）

熱衝撃強度試験（Na、S、V、Cl等の溶融塩環境中、1000℃/常温、500℃/常温繰り返し）により、クラック発生150%長寿命化の達成状況を評価する。

③ 超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐食性向上技術の開発

①で開発した超高温・高压キャビテーション生成技術を用いて、低合金耐熱鋼やNi基合金にマイクロ鍛造を施し、高温腐食試験を行い、問題点を抽出する。また、表面組織・断面組織評価を行うとともに、圧痕サイズを評価するために走査プローブ顕微鏡（DFM）や電界放射型透過電子顕微鏡による観察を実施する。さらに、圧縮残留応力を評価するために、X線残留応力測定を、耐食性を評価するために表面電位の測定（ケルビンプローブフォース顕微鏡）を実施する。この結果に基づき、キャビテーション技術に対するフィードバックを行う。ここで高温腐食試験は、腐食環境を設定するために試薬を用いた塩をマイクロ鍛造を施した試験片の表面に塗布し、温度調節装置を備えた電気炉を用いて1000℃及び500℃で実施する。また、マイクロ鍛造を施した試験片（Ni基超合金）に塩を塗布し、クリープ破断試験を行う。H29年度の成果を踏まえ、Ti-6Al-4V合金についても、高温腐食試験を行うことを目指す。

1) 低合金耐熱鋼（Cr-Mo鋼：SCM435、SCM440、Ni-Cr-Mo鋼：SNCM420、SNCM630）

高温腐食試験（Na、K、Fe、Zn、Pbなどの塩化物系溶融塩環境中（JIS Z 2290））により、腐食減

量 30%低減の達成状況を評価する。

2) Ni 基超合金（インコネル(UNSN06601) 材）

- ・高温腐食試験（Na、S、V、Cl 等の溶融塩（JIS Z 2290））により、腐食減量 20%低減の達成状況を評価する。
- ・高温腐食環境強度試験（90% Na₂S₀₄-10%NaCl 混合塩塗布、800℃）により、長寿命化 150%の達成状況を評価する。

④ プロジェクトの総合的推進

本委託業務の実施により得られた成果について、国内外の学会等において積極的に発表し、本研究の更なる進展に努める。なお、研究成果の発表にあたっては、委託契約書の定めに従い事前に発表内容等を通知する。

特に、7TH INTERNATIONAL CONGRESS ON SCIENCE AND TECHNOLOGIES OF STEELMAKING (ICS 2018)、(平成 30 年 5 月 14~16 日、伊国)、10TH INTERNATIONAL CAVITATION SYMPOSIUM (CAV2018) (平成 30 年 6 月 13~15 日、米国) 及び The 24th International Conference on Water Jetting (Water Jetting 2018) (平成 30 年 9 月 5~6 日、英国) において発表を行う。

4.2 研究実施日程

業務項目	実 施 日 程											
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
① 超高温・超高压キャビテーション生成技術の高度化技術の開発												
② 超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐クラック性能向上技術の開発												
③ 超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐食性向上技術の開発												
④ プロジェクトの総合的推進												

4.3 平成 30 年度の研究成果の説明

(1) マイクロ鍛造による耐クラック性能・耐腐食性（耐酸化性）が向上するメカニズム

マイクロ鍛造による耐クラック性能・耐腐食性（耐酸化性）が向上するメカニズムを図 9 3 に示す。耐熱合金の耐酸化性は選択酸化によるものであることが知られている。選択酸化は合金中に存在する Cr、Al、Mo、Ni、Si、Ti 等の元素が高温中で表面に拡散し、緻密な酸化被膜を形成する現象であり、この緻密な酸化被膜が熱遮断バリアとなって耐熱性が高まる。本研究では、超高温高圧キャビテーション気泡が崩壊する際の熱により選択酸化が起き、熱遮断膜が形成される。また、表面には高い圧縮残留応力が付与されるため、熱応力による熱遮断膜のき裂破壊が抑制される。さらに、被膜直下の下地金属には初期き裂が存在せず、低合金鋼では韌性層が形成されるため、耐クラック性が向上する。

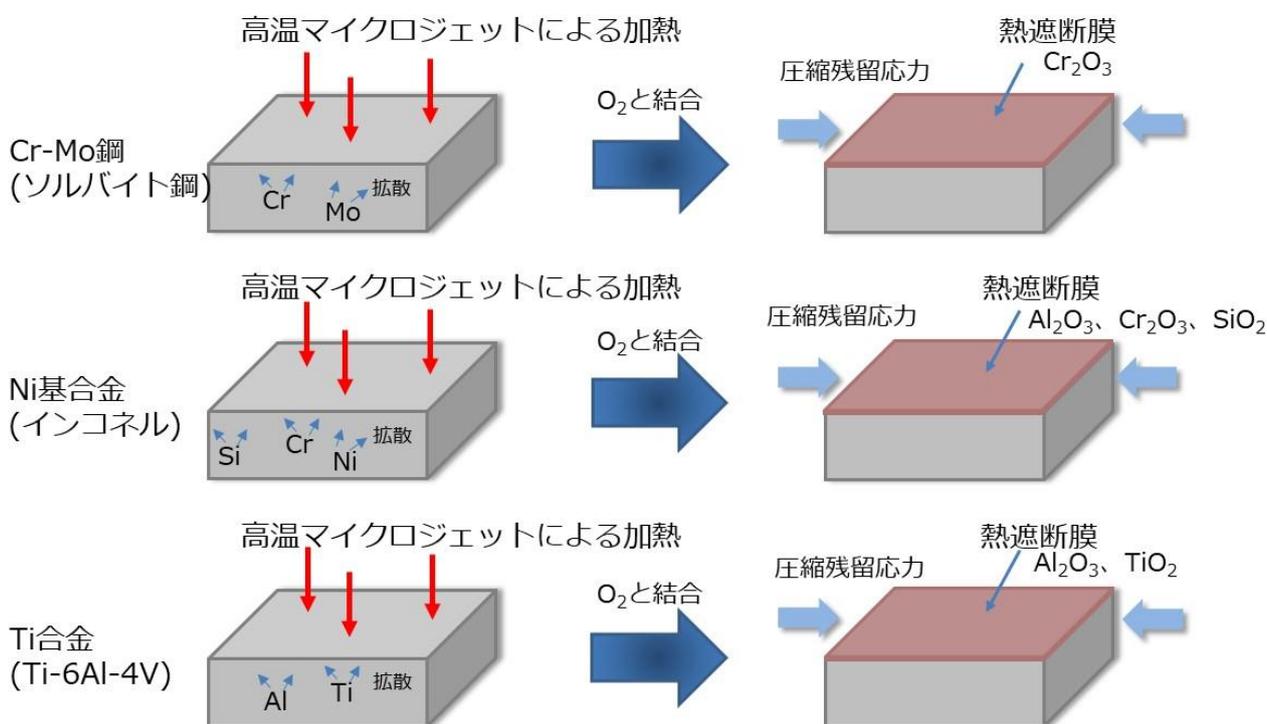


図 9 3 マイクロ鍛造による耐クラック性能・耐腐食性の向上のメカニズム

(2) 高温腐食熱サイクルの条件選定のための基礎試験

平成 29 年度に行った大気中での熱衝撃試験ではなく、腐食環境下における熱衝撃試験の熱サイクル条件を定めるため、SCM435(Cr-Mo 鋼:ソルバイト鋼)を用いて、電気炉挿入加熱時の試験片内部温度の変化と、抜去冷却時の温度変化を調べた結果を図 9 4 に示す。500℃での加熱には 7 分 50 秒かかり、500℃から室温(25℃)まで冷却するには 25 分 43 秒要した。本データをベースに高温腐食環境中での SCM435(Cr-Mo 鋼:ソルバイト鋼、Ni 基合金(インコネル : NSN06601)、Ti 合金(Ti-6Al-4V)の熱サイクルの処理条件に適用した。

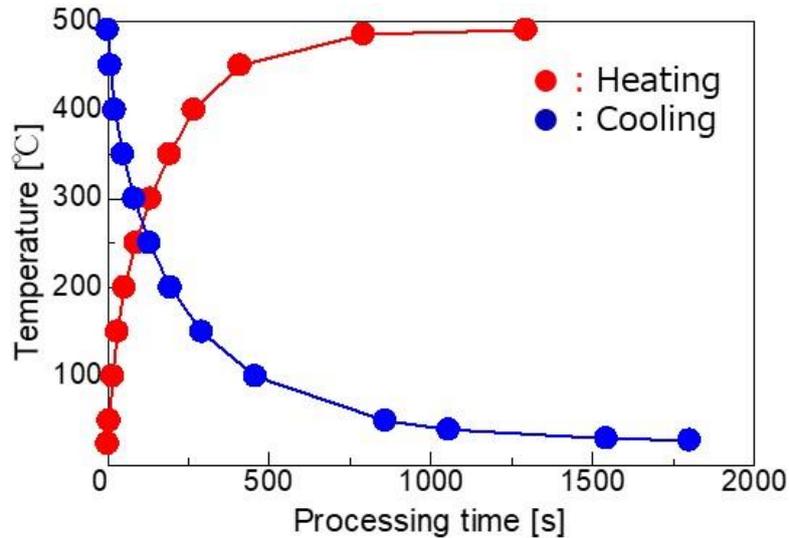


図9 4 腐食環境下における熱衝撃試験の熱サイクル条件のための基礎試験結果

(3) Cr-Mo 鋼の焼鈍し材と焼入れ・焼戻し材の比較検討

H28～H29 年度は Cr-Mo 鋼 (JiS-SCM435) のき裂発生の評価が容易な焼なまし材を用いて各種機械的特性を評価してきたが、H30 年度は実用鋼である焼き入れ焼戻し材 (ソルバイト組織) を用いて超高温高圧キャビテーション技術(UTPC)が金属材料に及ぼす効果について検討した。

図 9 5 に示すように、ソルバイトに UPTC 加工を長時間行うことで組織の変化が見られた。20min、30min と加工時間が長くなるにつれて黒色の組織が増えた。焼鈍し材に比較して、元々の組織が微細であるため、UTPC 処理により表面組織の顕著な微細化は見られない。

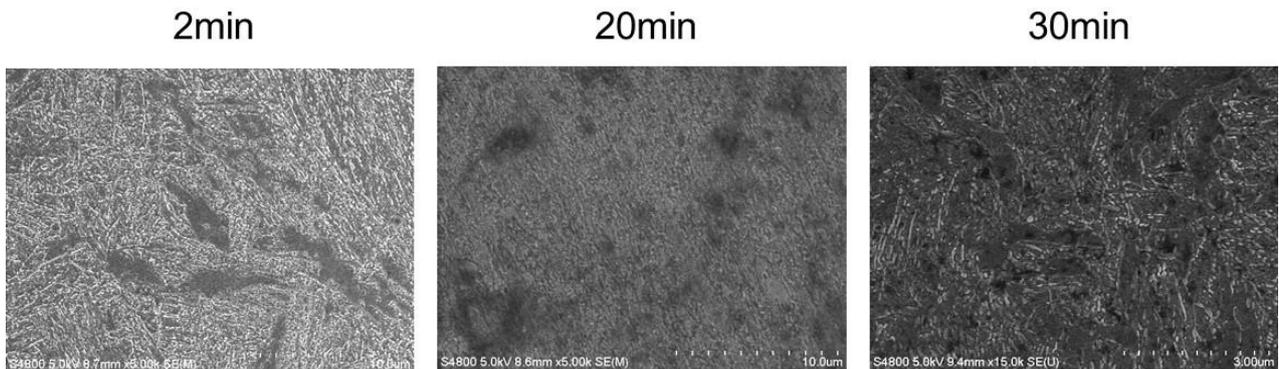
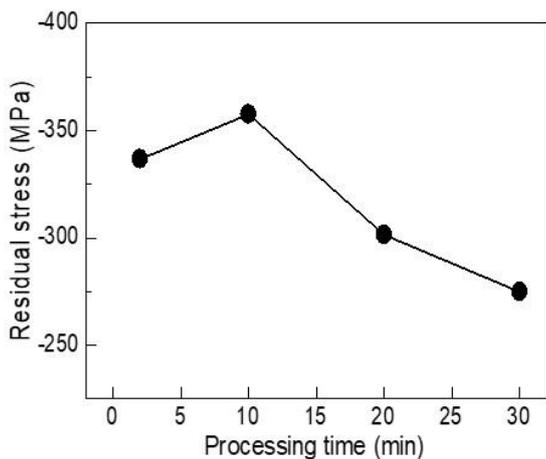
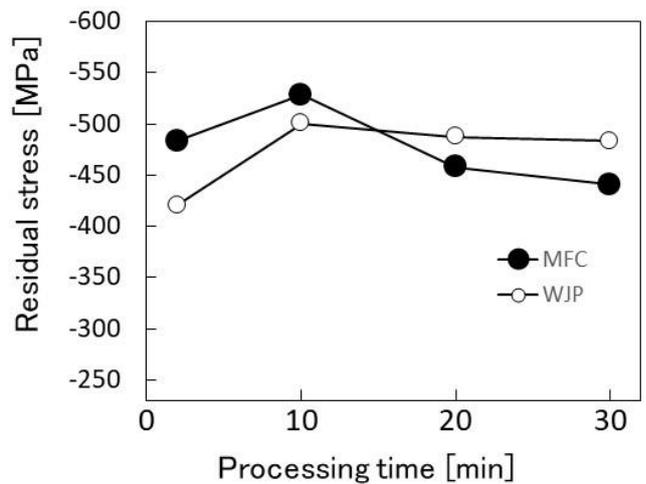


図 9 5 焼入れ焼き戻し材に形成されるソルバイト組織の施工時間に伴う表面変化 (SCM435、回転ベンチュリノズル(3)、35MPa、Dual800W)

表面に付与される圧縮残留応力の施工時間依存性 (図 9 6) 見ると、焼鈍し材、焼入れ焼き戻し材ともに UPTC(MFC)は 10min 加工が最も高い圧縮残留応力を示している。



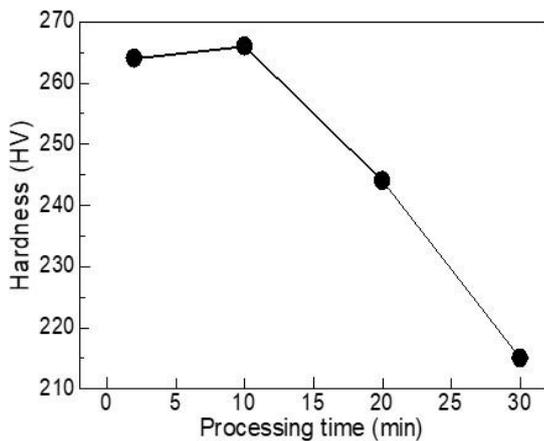
(a) 焼なまし材 UTPC 加工



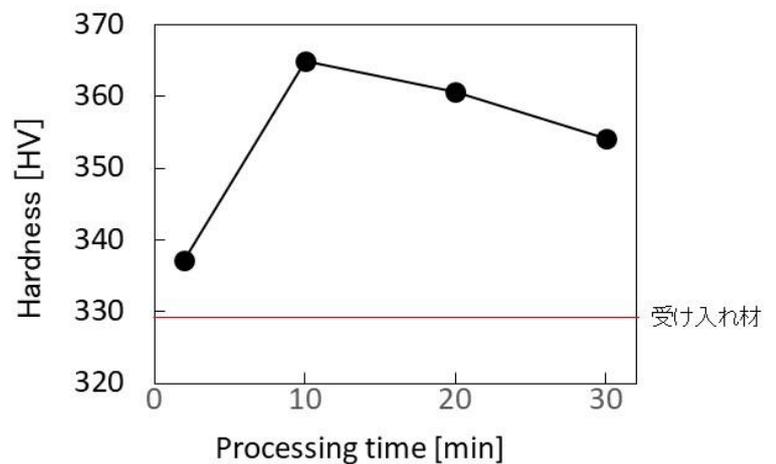
(b) 焼入れ焼戻し材 UTPC 加工

図 9.6 圧縮残留応力の加工時間依存性の比較

図 9.7 に硬さ(最表面)の加工時間依存性を比較した。焼鈍し材では 10min より長時間になると、硬さが低下している。これは、図 3.9 に示したように脱炭現象によるものと考えられる。一方、焼入れ焼戻しソルバイトは元々焼入れ効果で 330HV と硬くなっているが、2min で更に硬度上昇し、10min で最高値となっている。しかしながら、10min 以上では若干硬さが減少するが、焼鈍し材ほどの低下は見られない。硬さの結果は圧縮残留応力の結果と一致している。



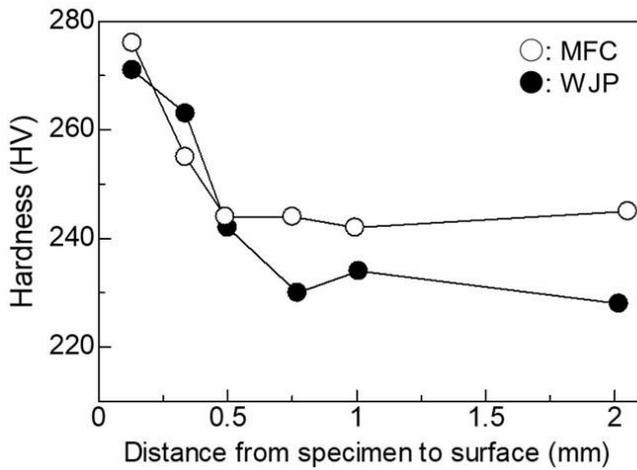
(a) 焼なまし材 UTPC 加工



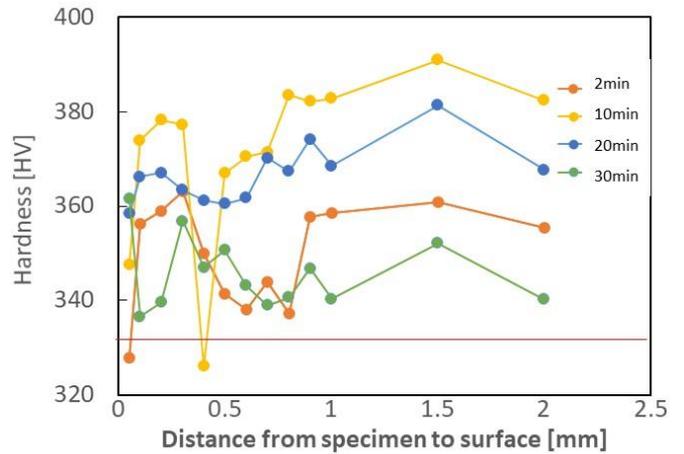
(b) 焼入れ焼戻し材 UTPC 加工

図 9.7 硬さ(最表面)の加工時間依存性の比較

焼鈍し材 2min 加工材では深さ 0.5mm まで硬化層が存在するが、焼入れ焼戻し材では深さ 2mm まで硬化層が深くなっている。これは元々硬い材料であり、塑性変形する領域が深いことを示している。これは UTPC を適用した実用鋼の利用の観点から良好な結果である。



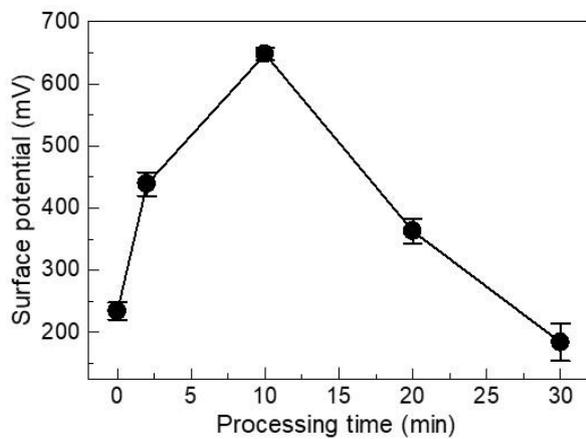
(a) 焼なまし材 UTPC 加工



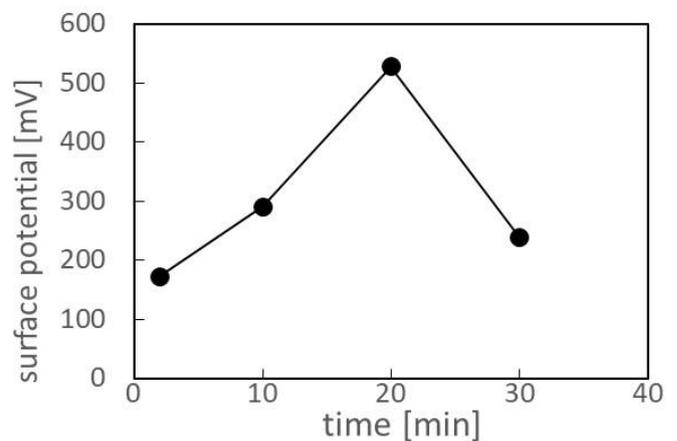
(b) 焼入れ焼戻し材 UTPC 加工

図 9 8 硬さ(深さ方向)の加工時間依存性の比較 (焼鈍し材 : 2min)

表面に付与される耐食性(表面電位)の加工時間依存性(図 9 9)を見ると、UTPC 加工により焼鈍し材では 10min 加工、焼入れ焼き戻し材では 10min 加工が最も高い耐食性(腐食電位)を示している。ここで、表面電位は従来と同様にケルビンプローブフォース顕微鏡(KFM)によって測定を行った。



(a) 焼なまし材 UTPC 加工



(b) 焼入れ焼戻し材 UTPC 加工

図 9 9 耐食性(表面電位)の加工時間依存性の比較

長時間加工(30min)した焼入れ焼戻し材のグロー放電分析による深さ方向濃度プロファイルを図 1 0 0 に示す。縦軸は濃度に相当し、横軸は深さに対応している。表面に C や O が濃縮し、Fe は欠乏している。図 1 0 1 は SEM-EDS により表面から組成分析した C 濃度の変化である。焼入れ焼戻し材(ソルバイト組織)はグロー放電の結果と同様に表面に炭素が濃縮しているのに対して、焼鈍し材(パーライト・フェライト組織)は表面の炭素濃度が低くなっている。以上の結果から、長時間加工すると焼鈍し材には

脱炭が生じるが、焼入れ焼戻し材には脱炭が生じていないと言える。

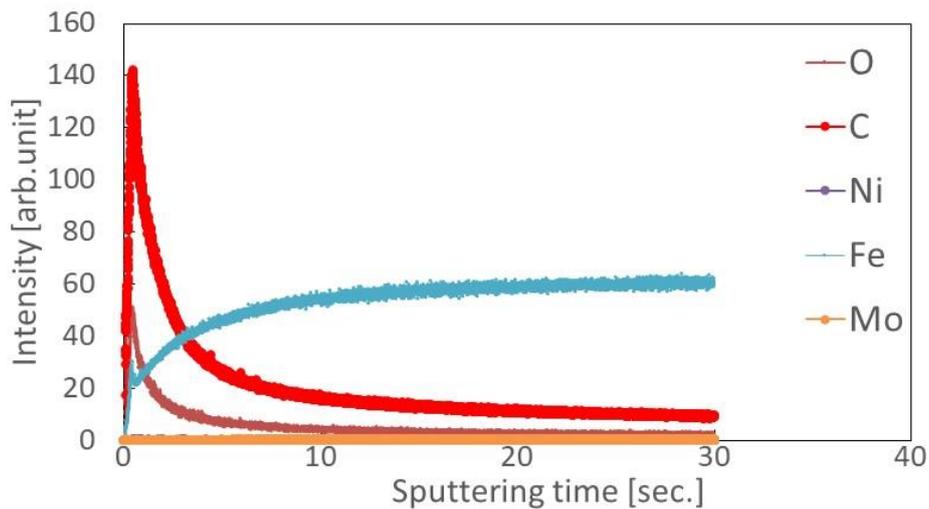


図 1 0 0 グロー放電分析による深さ方向濃度プロファイル (焼入れ焼戻し材、30min 加工)

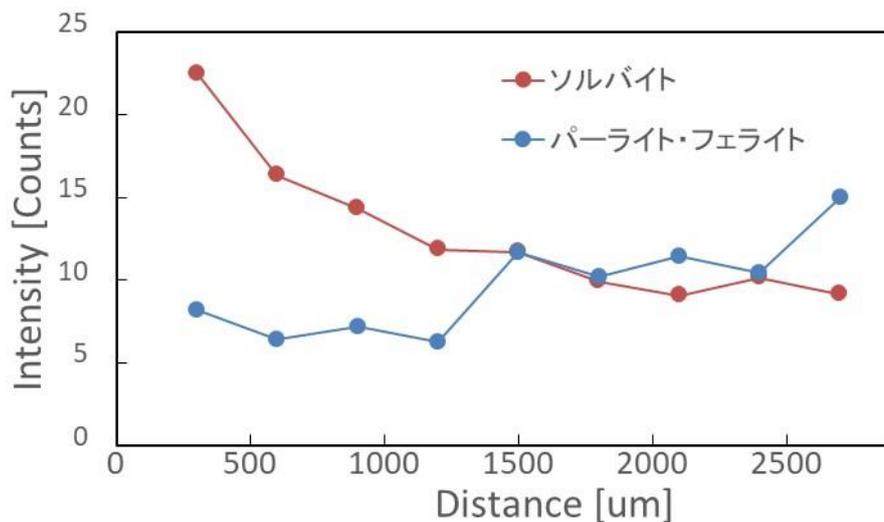


図 1 0 1 SEM-EDS 分析による炭素の深さ濃度プロファイル (30min 加工)

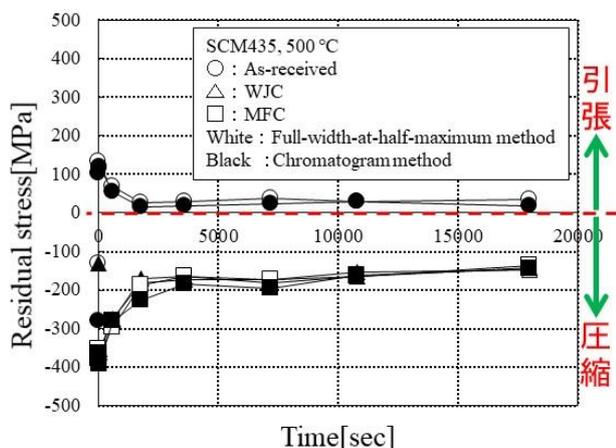
○焼きなまし材と焼入れ焼き戻し材の比較結果のまとめ

- ・ 焼きなまし材は表面近傍の炭素が欠乏しているのに対し、焼入れ焼戻し材は炭素の減少する様子は観察されず、脱炭が生じていない。
- ・ 焼きなまし材と同様に焼入れ焼戻し材でも圧縮残留応力の付与、硬さの上昇が観察された。
- ・ 表面電位が上昇し、耐食性が向上したが焼きなましと焼戻し材では UTPC 加工の機械的特性向上の最適加工時間がことなる。
- ・ 焼入れ焼戻し材でも UTPC 加工の超高温高圧により組織が変化する様子が観察された。

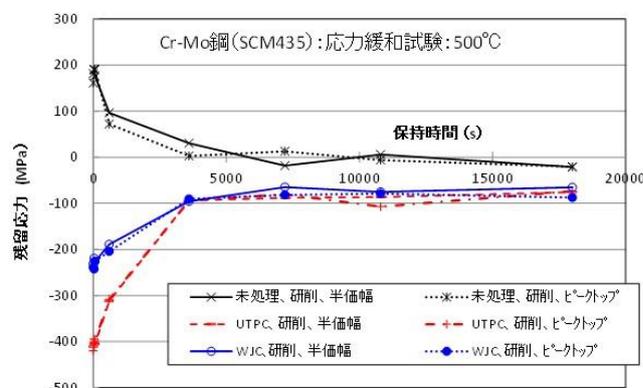
(4) 高温高压キャビテーション処理と超高温高压キャビテーション処理の比較検討

1) Cr-Mo 鋼 (SCM435) 焼鈍し材

H29 年度に実施した高温高压キャビテーション処理 (High temperature and pressure cavitation, HTPC : MFC) に対して、超高温高压キャビテーション処理 (UTPC) がどの程度、応力緩和特性 (大気中) や熱衝撃特性 (大気中) を向上させるかについて検討した。前述したように、残留応力が正の場合は引張残留応力、負の場合は圧縮残留応力である。図 1 0 2 に示すように、500℃で 5 時間保持した場合の圧縮残留応力は、HTPC (超音波出力 225W、超音波モード Single) が-100MPa 以下に応力緩和しているのに対して、UTPC (超音波出力 800W、超音波モード Dual) は-150MPa が保持されている。これは、気泡の圧力と温度が上昇し、マイクロ鍛造の効果が高まった結果である。組織的観点からは、図 1 9 に示したようにボイドやき裂の無く、球状セメント石のような靱性のある組織が深く形成されたと考えられる。



(a) UTPC(800W, Dual)

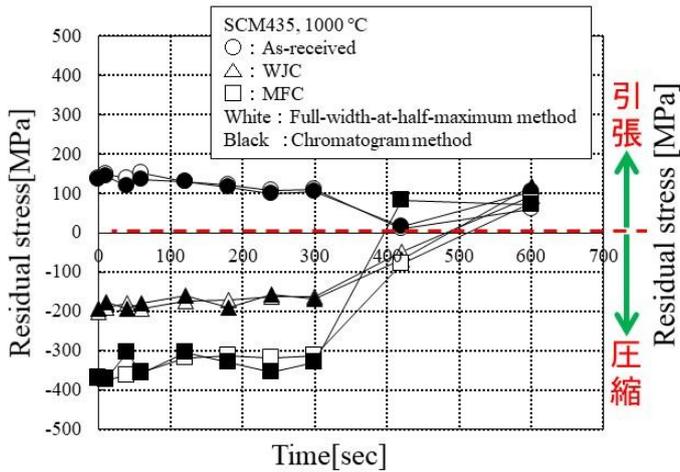


(b) HTPC:225W, Single

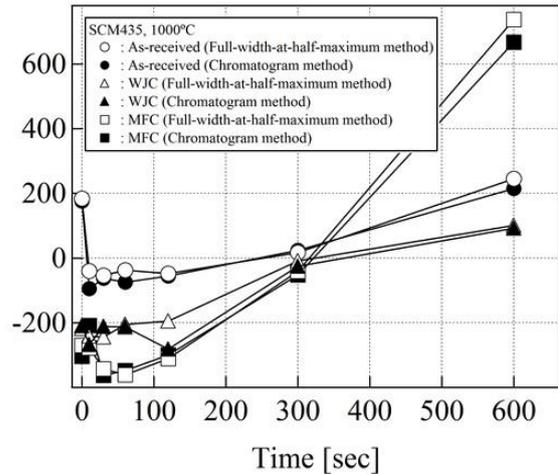
図 1 0 2 応力緩和特性評価 (気泡温度圧力依存性) 500 °C SCM435

1000℃においても HPTC では保持時間 5min で圧縮残留応力はほぼ無くなるのに対して、UTPC では-300MPa を保持している。ただし、1000℃では UTPC であっても 400 秒で圧縮残留応力は消失している。1000℃では有用な熱遮断膜が形成されても、材料内部の組織変化をもたらす温度領域であり、時間伴う熱伝導により組織の粗大化が起こり応力緩和してもものと考えられる。

熱衝撃強度試験 (熱サイクル特性) (大気中、500 °C) を HTPC と UTPC を比較した結果を図 1 0 4 及び図 1 0 5 に示す。500℃の HTPC では初期圧縮残留応力-400MPa が 10 サイクルで-200MPa に減少しているのに対して、UTPC では 100 サイクル後も-400MPa を保持している。1000℃では両者とも 20 サイクルで完全に応力緩和しており、顕著な差は認められない。

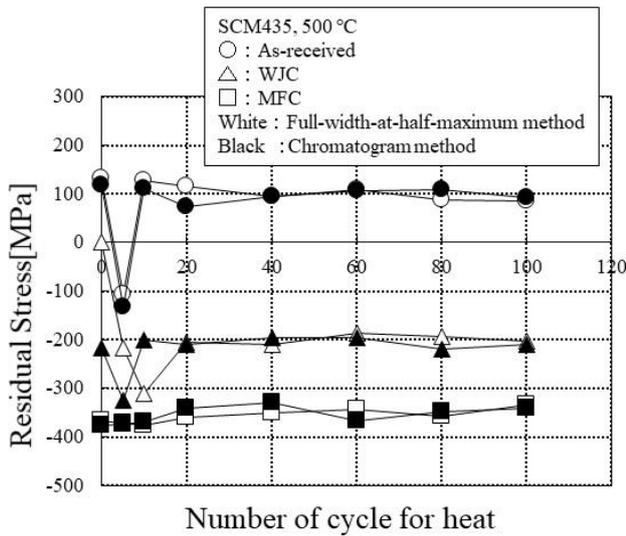


(a) UTPC(800W, Dual)

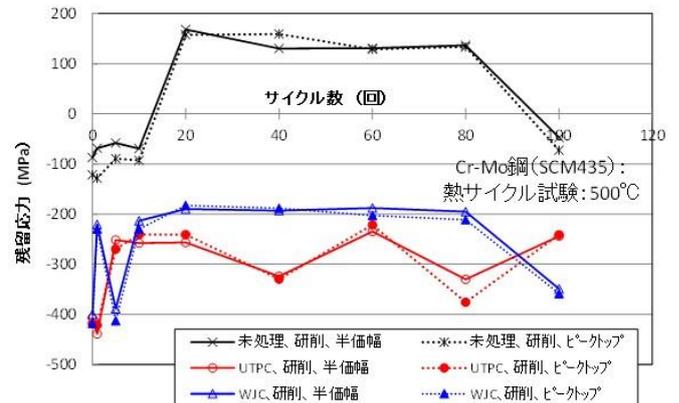


(b) HTPC:225W, Single

図 1 0 3 熱衝撃強度試験 (熱サイクル特性) : 大気中 1000 °C SCM435



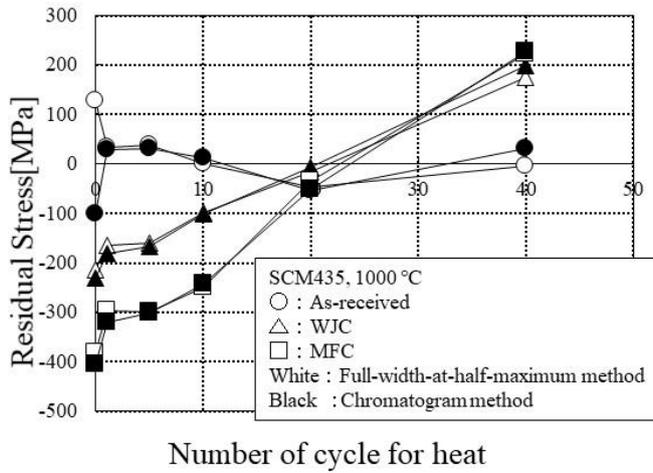
(a) UTPC(800W, Dual)



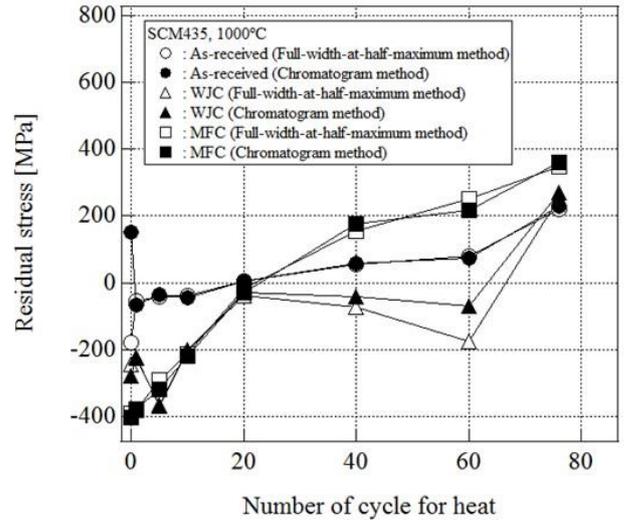
(b) HTPC:225W, Single

図 1 0 4 熱衝撃強度試験 (熱サイクル特性) : 大気中 500 °C SCM435

500 °Cで 100 サイクル行った熱衝撃試験後の表面における組織観察結果を図 1 0 6 に示す。受け入れ材ではクラックや腐食ピットが認められるのに対して、WJC 処理材や UTPC 処理材では観察されない。これは、図 3 8 に示したように未処理材に比べて表面の耐食性が向上し、高温状態でも腐食しづらい表面になったためと考えられる。また、WJC 材にはパーライトとフェライトの間にボイドやクラックが形成されているのに対して、UTPC 材では観察されない。図 7 0 に示した応力緩和試験の結果と同様に、熱サイクル試験においても WJC 材の表面にき裂が観察されている。これは、WJC 材ではマイクロ鍛造材と異なり表面が高温で処理されないため、圧縮残留応力が付与されると同時に靱性の低い表面にクラックが発生し、熱サイクルによる引張応力のためにき裂成長や更なるき裂発生が起きた結果であると考えられる。



(a) UTPC(800W, Dual)



(b) HTPC:225W, Single

図 1 0 5 熱衝撃強度試験 (熱サイクル特性) : 大気中 1000 °C SCM435

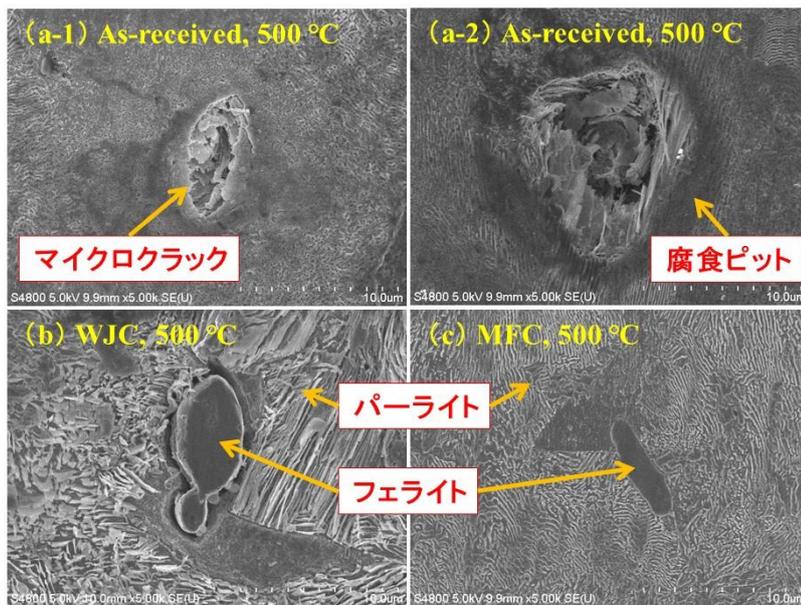
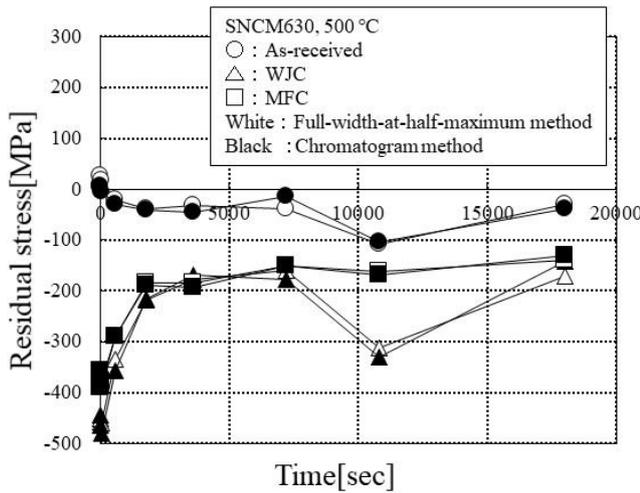


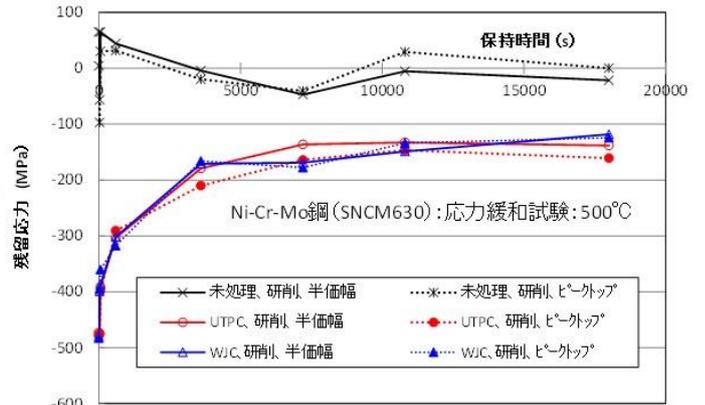
図 1 0 6 組織観察結果 (SCM435) 熱衝撃試験後 (500 °C, 100 サイクル)

2) Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630) 焼鈍し材

SNCM630 の 500°Cにおける応力緩和特性 (超音波出力依存性) を評価した結果を図 1 0 7 に示す。気泡温度 (超音波出力) の増加による 500°Cでの応力緩和挙動に顕著な差は見られないが、図 1 0 8 に示すように 1000°Cの HTPC では 300s で残留応力が 0 になるのに対して、UTPC では 300s で-300MPa の残留応力を保持している。以上のように HTPC から UTPC にすることにより、応力緩和は更に抑制されることが分かる。

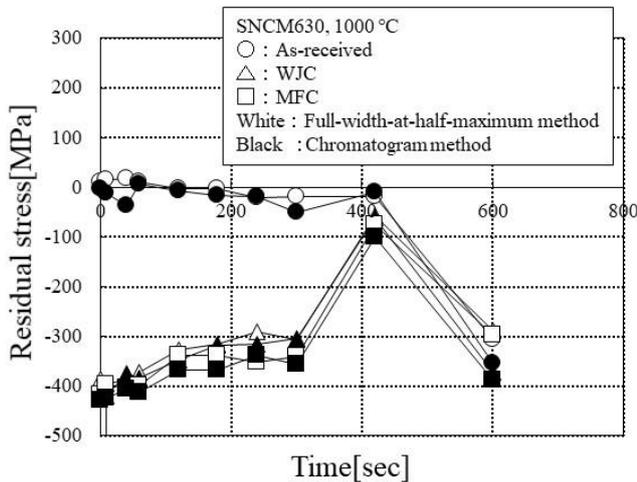


(a) UTPC(800W, Dual)

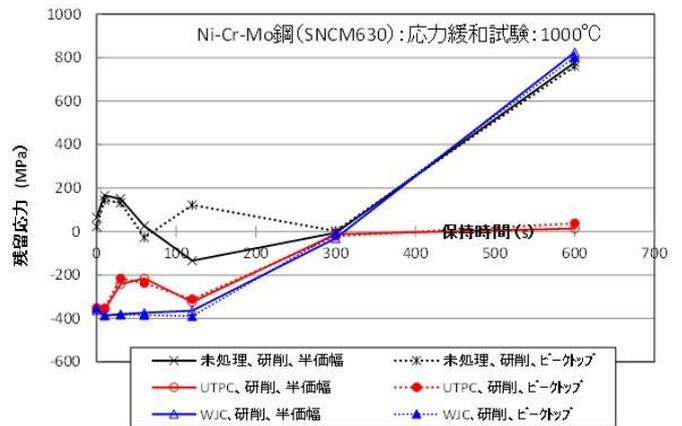


(b) HTPC:225W, Single

図 1 0 7 応力緩和特性評価 (超音波出力依存性) SNCM630 500 °C



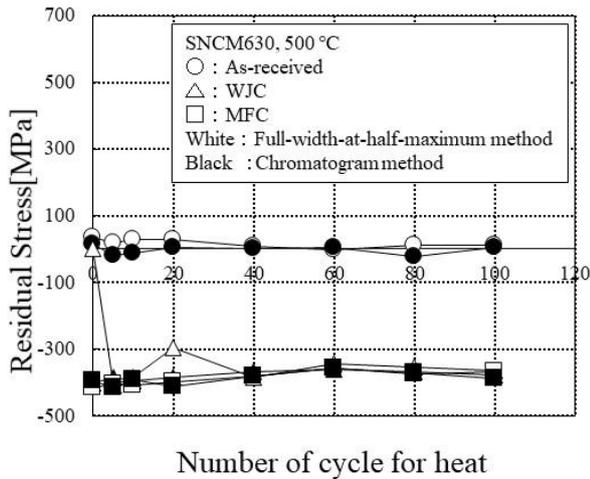
(a) UTPC(800W, Dual)



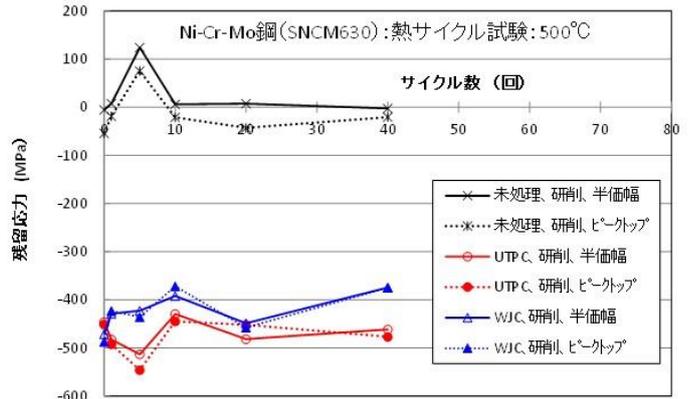
(b) HTPC:225W, Single

図 1 0 8 応力緩和特性評価 (超音波出力依存性) SNCM630 1000 °C

500°Cにおける試験(熱サイクル特性、大気中)結果を図109に示す。試験都合上、500°CではHTPC、UTPCとも応力緩和に至るまでの繰り返しサイクルを与えることができなかったため、両者の差を見極めることができなかった。1000°CのHTPCでは20サイクルで残留応力が0になるのに対して、UTPCでは20サイクルで-300MPaの残留応力を保持している。以上のようにHTPCからUTPCにすることにより、熱衝撃強度が向上することが明らかになった。

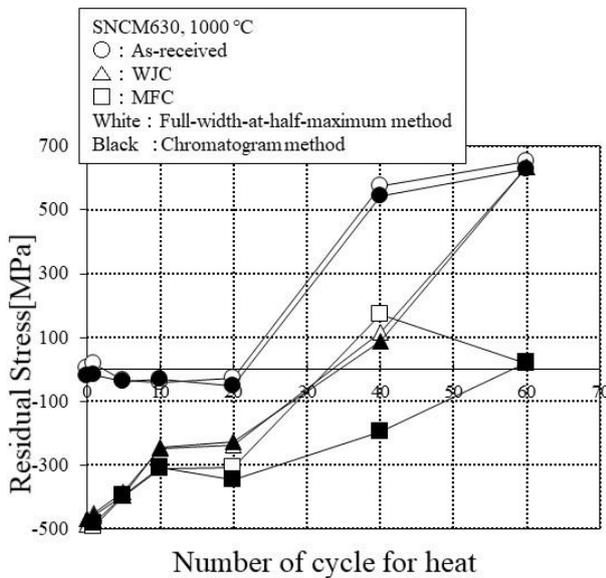


(a) UTPC(800W, Dual)

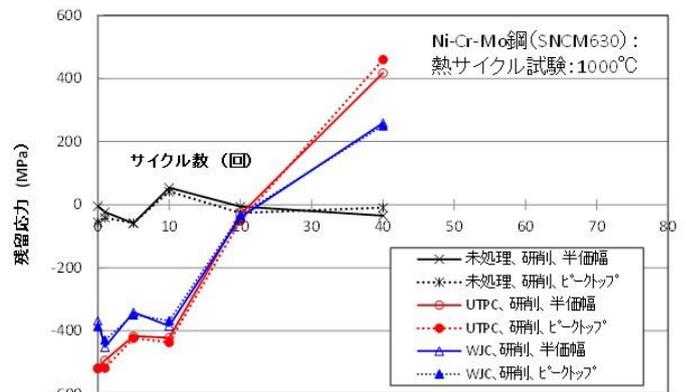


(b) HTPC:225W, Single

図 1 0 9 熱衝撃強度試験 (熱サイクル特性) : 大気中 SNCM630 500 °C



(a) UTPC(800W, Dual)



(b) HTPC:225W, Single

図 1 1 0 熱衝撃強度試験 (熱サイクル特性) : 大気中 SNCM630 1000 °C

○応力緩和試験・熱衝撃試験 (Ni-Cr-Mo 鋼) のまとめ

- ・高温高圧キャビテーション処理からさらに、超高温高圧キャビテーション処理を行うことによって長時間の高温腐食に耐える Ni-Cr-Mo 鋼の表面を得ることができた。
- ・Ni-Cr-Mo 鋼に UTPC 処理を行うことによって、WJP では断面にボイドが形成されるが UTPC ではボイドが観察されなかった。
- ・グロー放電発光表面分析装置による深さ濃度分析では受入れ材に比べて UTPC 処理材は、酸化や炭化が進み鉄が欠乏していたが脱炭傾向は見られなかった。
- ・UTPC 処理をした Ni-Cr-Mo 鋼を腐食塩中で 500°C × 48h 高温腐食すると、WJP 処理材や受け入れ材

に比べて腐食減量が抑制された。

・高温腐食後の表面近傍の断面観察より受け入れ材や、WJP 材にき裂が認められたが UTPC 材にはき裂ほとんど見られなかった。

(5) 高温腐食試験および高温腐食サイクル試験結果

1) Cr-Mo 鋼 (SCM435) 焼鈍し材の高温腐食サイクル試験：500℃

熱処理で生じる応力は試料を加熱後、急冷したとき、試料表面と内部の熱収縮差に起因する応力(熱応力)とマルテンサイト変態の変形が試料表面と内部の温度差で時間的にずれて起きたときに生じる応力(変態応力)の 2 種類がある。この変態応力を取り除くために加熱後に急冷ではなく、大気中に取り出し、試料表面が大気中で室温まで冷却される時間も測定した。図 9 4 に示したように、試料表面が 500℃に加熱されるまでの時間は 7min50s であり、試料を大気中に取り出し、試料が室温まで戻る時間は 25 min43 s であった。これらの時間で加熱と冷却を、高温腐食同様に 20 回繰り返した。ここで UTPC 処理は Dual モード 800W、旋回ベンチュリノズル(3)を用いた。加工時間は WJC、UTPC とも 2min とした。熱応力サイクル後は残留応力測定と光学顕微鏡による試料断面の観察を行った。残留応力測定は Rigaku 製の MSF-3M を用いて、30 kV-10 mA にて発生した Cr-K α 線で (211) 格子面間ひずみをピークトップ法で求めた。またこの測定では 1cm \times 1cm の領域を測定した。応力値の符号について、引張残留応力が正、圧縮残留応力が負とした。図 1 1 1 に埋没法で行った試料の腐食減量とサイクル回数の関係を示す。腐食減量は受け入れ材、MFC 処理後、WJP 処理後の順で少なかった。

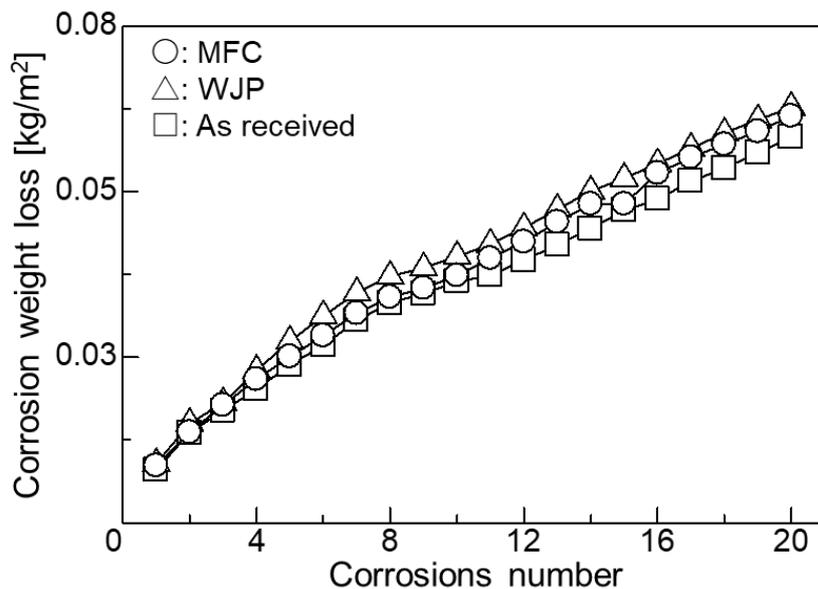


図 1 1 1 腐食減量と腐食回数の関係

埋没法で行った研削材の断面を SEM で観察した写真を図 1 1 2 に示す。OM 観察では熱処理における相変化や粒径に変化を示さなかった。(a)表面にはいくつものき裂が生じた。これは主にパーライトとフェライトの粒界から発生が確認された。さらに表面近辺の内部にき裂の発生が確認された。(b)表面から離れた試料内部にはフェライトの粒界部にボイドが形成された。恐らく、高温腐食の影響だけでなく、熱収縮

差に起因する加熱時に発生する表面と内部の温度差による内部引張が応力腐食割れや内部にボイドを発生させた原因であると思われる。このクラックは図1 1 2の箇所以外でも主に結晶粒界からクラックが進展しており、粒界型応力腐食割れの可能性が考えられる。

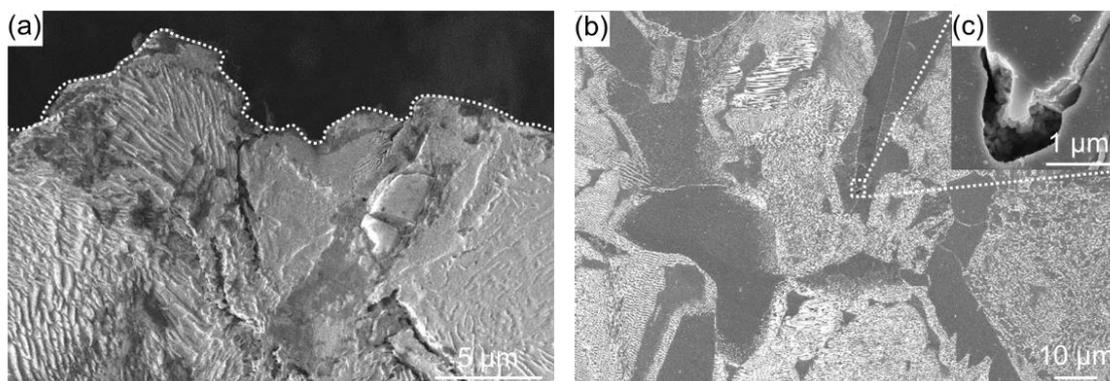


図1 1 2 受け取ったままの状態の試験片の断面図のSEM画像

(a) は表面付近で、破線は試料表面です。(b) は表面から離れた部分であり、(c) の点線で囲った領域の拡大SEM像である。

埋没法で行ったWJP加工した試料断面をSEMで観察した写真を図1 1 3に示す。図1 1 2と比較して、き裂の幅は狭く、枝状に分岐せず、パーライトとフェライトの粒界に沿って、き裂が発生している。こちらも受入れ材と同様に粒界型応力腐食割れの可能性を示唆している。WJP加工後の試料は受入れ材と比較して、全体的に表面からの発生するき裂が少なかった。これは、残留応力の改善^{1),2)}によるものであり、この圧縮残留応力は高温腐食によって受けた熱応力を抑制していると思われる。

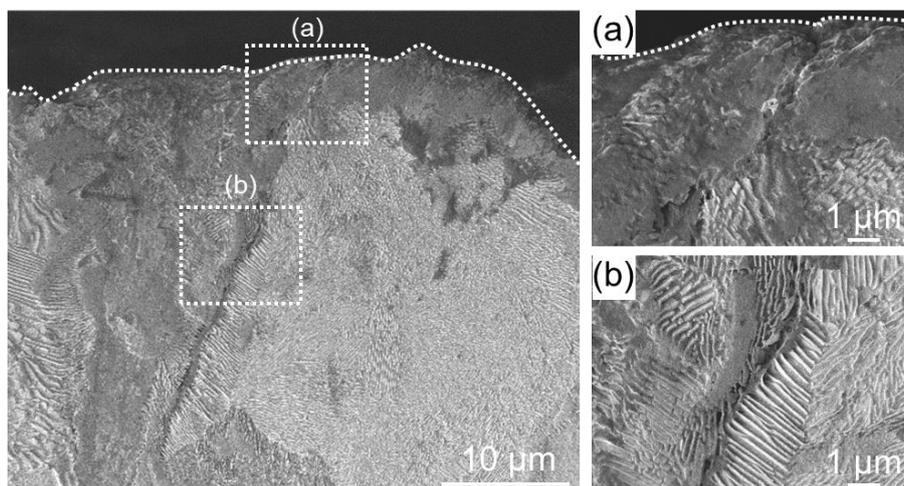


図1 1 3 WJP処理を2分間行った後の試料断面のSEM像と(a、b)の点線で囲まれた領域の拡大SEM像。破線は試料表面を示します

図1 1 4に埋没法で行ったUTPC加工した試料断面をSEMで観察した写真を示す。き裂の幅は狭いが、図1 1 3と比較して表面上のクラックが内部にまで伝播していない。UTPCを施したCr-Mo鋼表面におい

て、表面電位が増加することから熱遮断の効果をもつ酸化被膜が表面に形成されたためと考えられる。WJP 加工した表面より厚い酸化被膜が形成されたことで、被膜の断熱効果により高温腐食による熱応力は緩和され、圧縮残留応力から引張残留応力への変化を妨げたと考えられる。また、MFC 加工した Cr-Mo 鋼では内部にボイドやき裂が無く、熱応力の変形に耐えた結果とも考えられる³⁾。

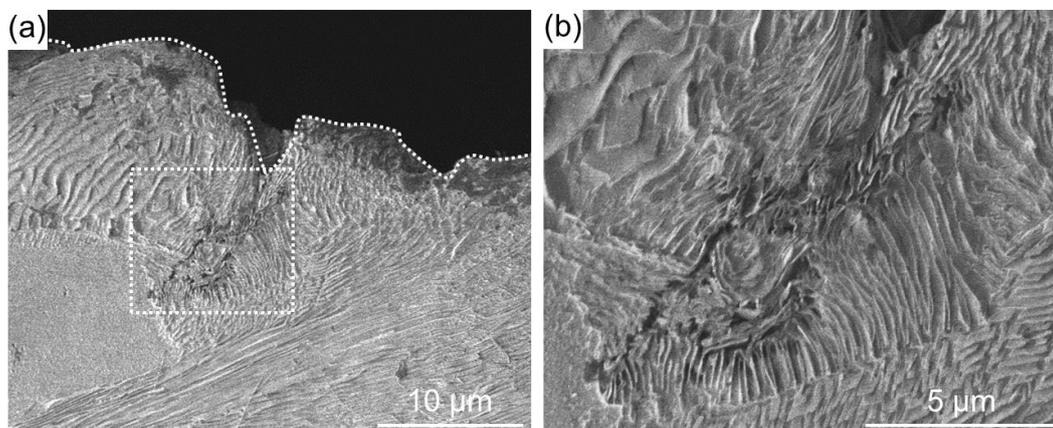


図 1 1 4 UTPC 処理を 2 分間行った後の試料断面の SEM 像と (b) の点線で囲まれた領域の拡大 SEM 像。破線は試料表面を示します

温度上昇と熱応力による加工硬化の低減と熱収縮差に起因する残留応力の緩和状態を測定するため、各種処理した Cr-Mo 鋼を 500 °C の電気炉で熱サイクルを行った。その残留応力結果を表 1 0 に示す。受入れ材では熱処理前に引張残留応力が付与されていたが熱処理後、減少した。WJP と MFC 加工後では熱処理前の圧縮残留応力が熱処理後、減少した。特に WJP では MFC より大幅に減少した。

表 1 0 種々の処理された試験片およびこれらの試験片の熱サイクル後の試験片の残留応力

	After machining [MPa]	After thermal cycling [MPa]
As received	+147.33	+43.14
WJP	-366.78	-79.83
MFC	-409.58	-272.90

この原因を明らかにするため、各処理後の断面を OM 観察した結果を図 1 1 5 に示す。各試料において、熱サイクル後、表面近辺で拡散脱炭が生じた。その中で、脱炭層が最も少なかったのは MFC 加工後の表面である。MFC 加工後の表面では WJP 加工後より、酸化被膜が形成されやすく、耐食性が良い[11]と報告されている。この酸化被膜は表面から内部にかけての熱伝達を悪くするため、WJP や受入れ材より、表面から内部に向けて拡散脱炭が促進しなかったと思われる。表面近辺に脱炭層があると、その部分は熱応力をほとんど受けていない正常部より熱膨張量は大きくなることから、引張応力が増大して割れが発生しやすくなる。しかしながら、熱サイクル後の表面近辺を SEM で観察した結果、どの試料でも割れが生じていなかった。これは、熱サイクルの回数が少なく、表面に加える温度が低いことから、試料表面に割れが生じなかったと考えられる。熱サイクルの回数を多くもしくは表面に加える温度が高くなれば、

試料表面から割れが生じると思われる。

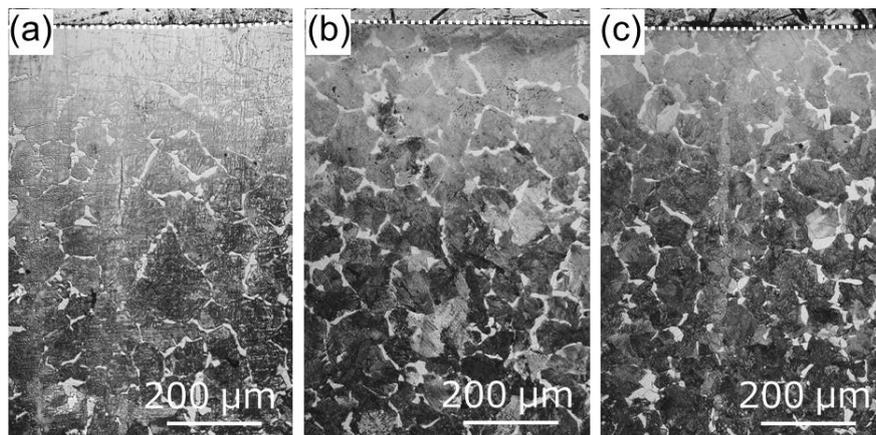


図 1 1 5 (b) W J P および (c) M F C で 2 分間処理した後の、受入れたままの状態の試験片 (a) の断面図の光学顕微鏡写真。この結果は熱サイクル試験によって行われる。破線は各試験片の表面を示す。

高温腐食における耐食性について、酸化被膜を形成するために必要な Cr 量が多い耐熱合金[17]では表面に緻密な酸化被膜が存在すると耐食性が良いことが報告されている。MFC 加工した Cr-Mo 鋼[11]では選択酸化が生じ試料表面に酸化被膜が形成されると試料表面近辺の Cr は欠乏し、断面に赤錆が発生しやすくなったと報告されている。MFC 加工した表面では埋没試験で試料表面以外に断面が腐食されることにより、図 1 1 1 の腐食減量が受入れ材より増加したと考えられる。各加工面のみに高温腐食用の粉末を塗布し、500 °C で高温腐食サイクルを行った。

図 1 1 6 に塗布試験で行った試料の腐食減量とサイクル回数の関係を示す。腐食減量は MFC 処理後、

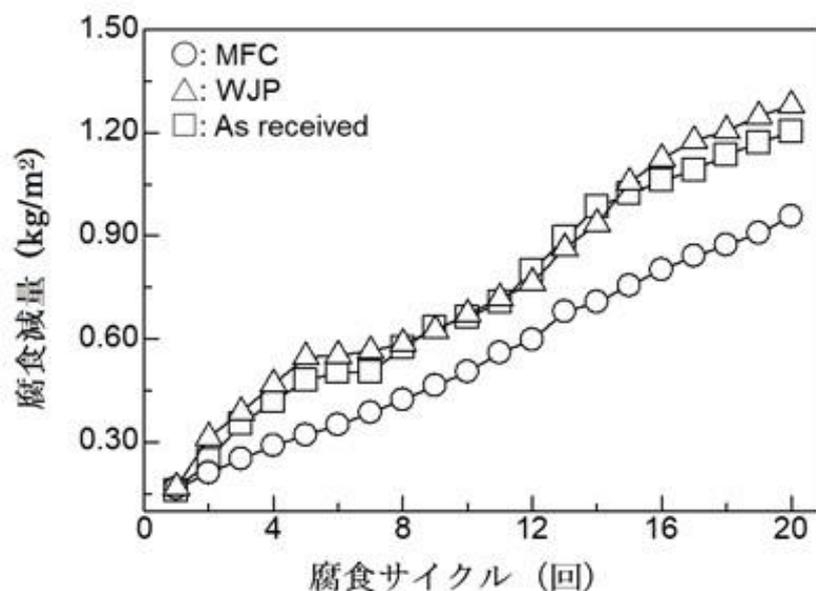


図 1 1 6 腐食回数と腐食減量の関係

WJP 処理後、受入れ材の順で少なかった。MFC 後の高温腐食の結果は埋没試験と異なった結果を示した。

塗布試験で行った受入れ材断面の OM 観察した写真を図 1 1 7 に示す。受入れ材ではパーライトとフェライトが観察されたが高温腐食後、パーライト内のセメンタイトとフェライトが入り混じった微細構造が観察された。この微細構造は MFC や WJP 加工した試料内部に主に観察された。この微細構造の変化は加熱により、ラメラ構造を有するセメンタイトが球状化セメンタイトに変化するときに起こる変化である。長時間の 500 °C 加熱が続けば、いずれ、球状化セメンタイトに変化すると思われる。埋没試験では容器全体が温まるまでに時間を要し粉末との試料における密着性が悪いため、試料内部の微細構造の変化や質量の減少が少なかったと思われる。一方で、塗布試験では粉末を入れる容器がなく試料自体が電気炉で直接的に熱を受けるため、熱応力の増加と粉末と試料表面の密着性が大きいため、表面にひび割れが生じたと考えられる。

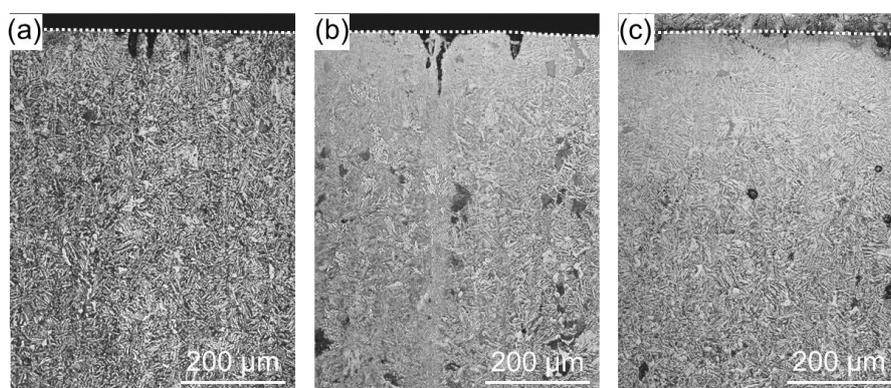


図 1 1 7 高温腐食サイクル後の断面図の光学顕微鏡写真

(a) 受け入れ材、(b) WJP 材、(c) MFC 材、破線：は各試験片の表面)

この表面のひびについて、図 1 1 7 で示した表面近傍を拡大した OM 観察結果を図 1 1 8 に示す。受入れ材では表面近辺で大きなひび割れが生じなかったが図 1 1 6 より、高温腐食が促進している。WJP 加工後では受入れ材と同様に腐食量が多く、表面のひび割れが最も大きかった。その中の MFC 加工後では高温腐食の促進量が最も少なく、表面のひび割れが少なかった。

MFC 加工後の Cr-Mo 鋼が硫化物系の高温腐食に対して適している理由は、以下のことが考えられる。

- ・ 試料表面に緻密な酸化被膜が形成されることから、表面から内部にかけて熱応力の減少が少ない。
- ・ MFC 加工後の Cr-Mo 鋼では既報[10]より、WJP 加工後と比較して、内部にボイドやき裂が生じにくい。そのため、高温腐食で生じる熱応力の影響で発生しやすいひび割れは WJP 加工後の試料や受入れ材より発生しにくい。

以上の結果より、MFC 処理した Cr-Mo 鋼は硫化物系環境下での 500 °C の高温腐食を抑制する効果があることが示された。

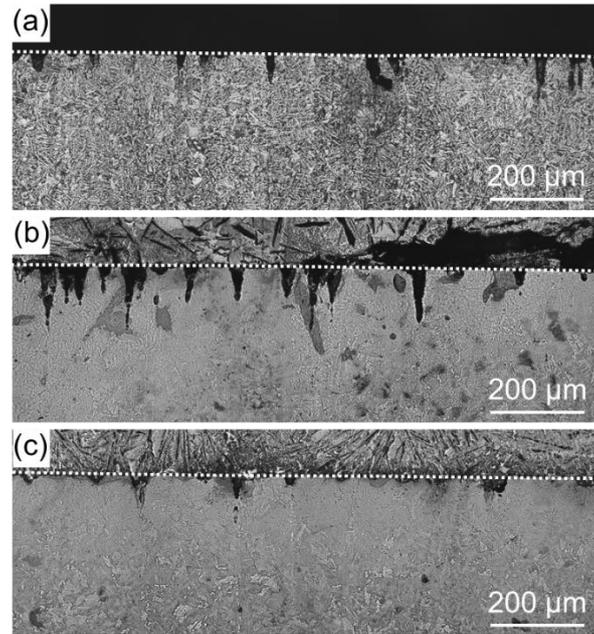
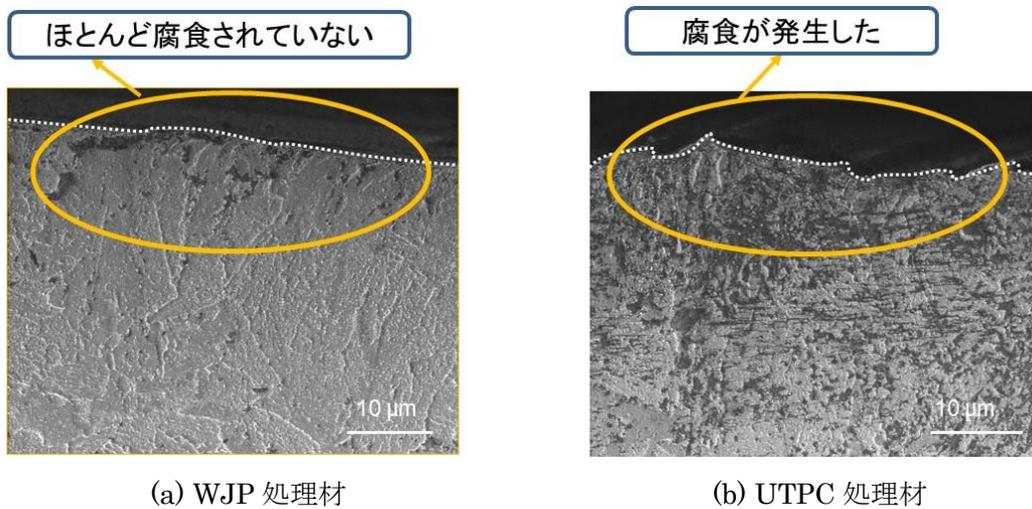


図 1 1 8 高温腐食サイクル後の断面図の光学顕微鏡写真 (図 1 1 7 の拡大写真)
 ((a) 受け入れ材、(b) WJC 材、(c) MFC 材、破線：は各試験片の表面)

2) Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630) 焼鈍し材の高温腐食試験：500℃

図 1 1 9 に Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630) の高腐食実験結果を示す。



(a) WJP 処理材 (b) UTPC 処理材
 図 1 1 9 WJP 加工及び UTPC 加工後の断面 SEM 写真

直下に Cr 欠乏領域ができたことを示している。Cr は耐食性を高める元素であり、Cr が少なくなると錆が発生しやすくなる。最表面に Cr が拡散する選択酸化により Cr 酸化膜が形成された。

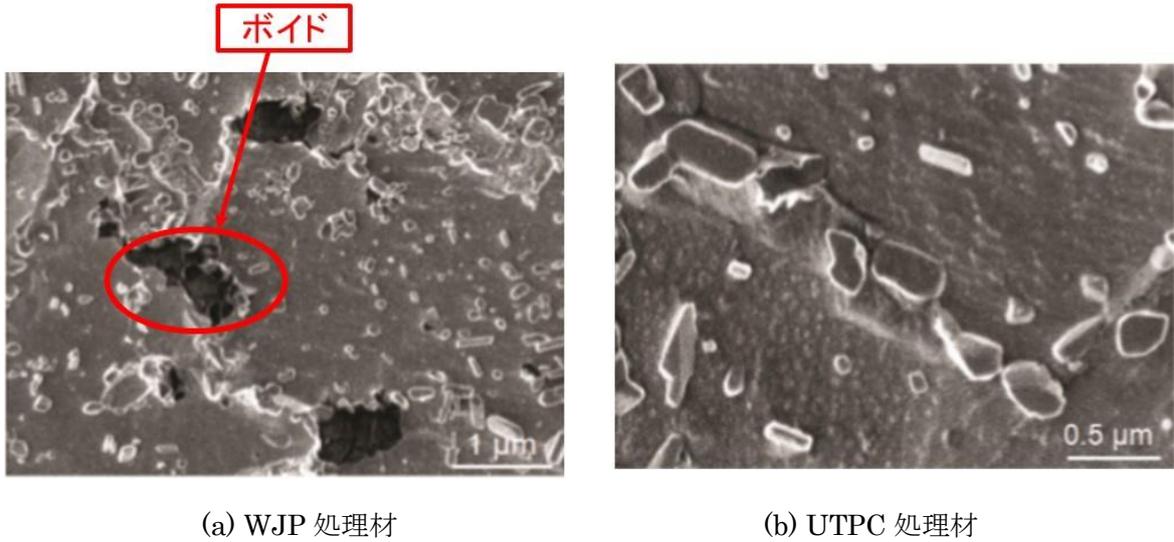


図 1 2 0 WJP 加工及び UTPC 加工後の断面 SEM 写真（最表面から深さ 0.5~1.0mm）

Cr-Mo 鋼の WJP 処理材でも同じ深さでボイドが観察されている。0.1~0.3 μm の球状セメンタイトが多く分布しこの写真の中でも最大 0.75 μm の球状セメンタイトが見られる。これは UTPC により表面温度がかなり上昇した結果である。球状セメンタイトは通常靱性を高めるために行う熱処理であり、UTPC 処理することによって靱性層が形成されていると考えられる。

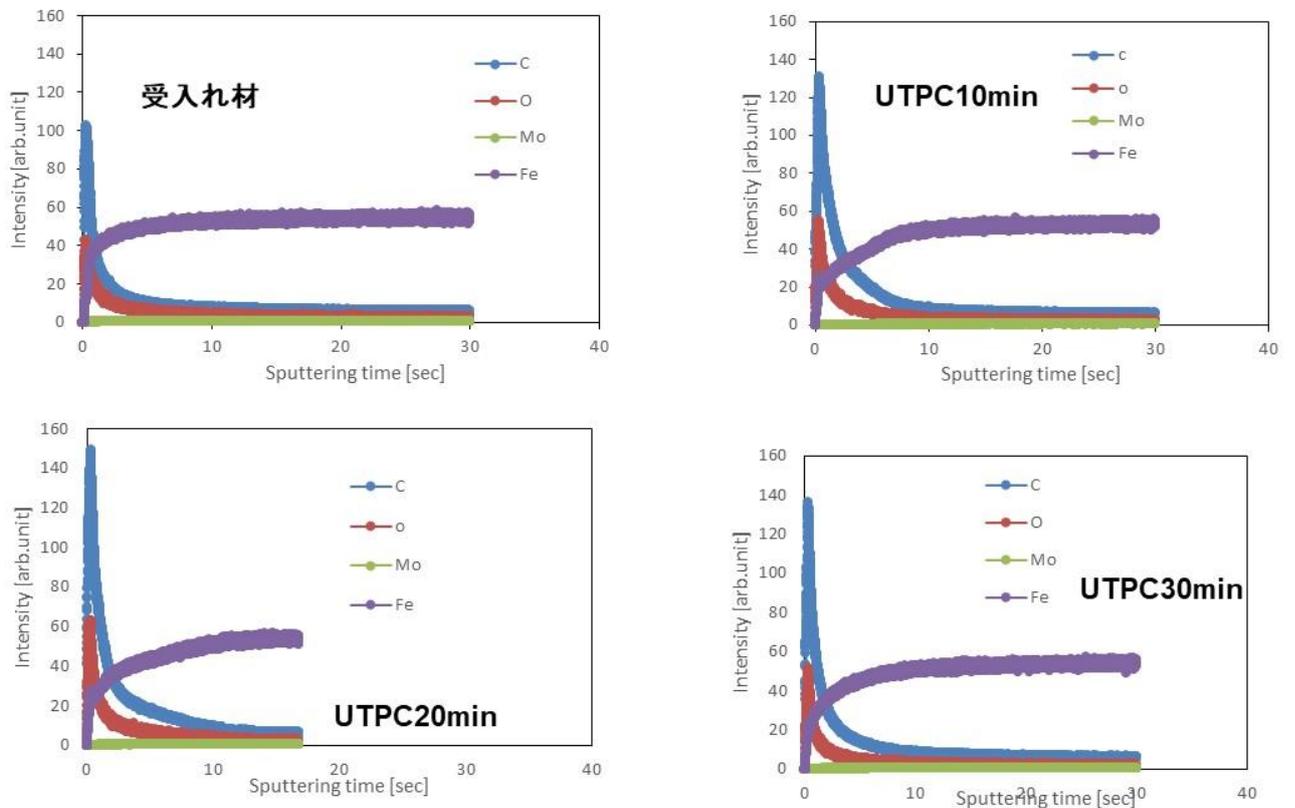


図 1 2 1 グロー放電発光表面分析装置による測定

Cr-Mo 鋼(SCM435) の焼きなまし材 10min 以降脱炭が認められたが Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM630) は長時間施工では酸化が進み炭素濃度は増加しており脱炭は起きていない。

表 1 1 WJP 加工及び UTPC 加工後の表面圧縮残留応力

	Half value breadth method	Peak top method
As received	+ 155 MPa	+ 107 MPa
WJP	-450 MPa	-483 MPa
UTPC	-481 MPa	-489 MPa

受入れ材に表面研削を行って初期引っ張り残留応力を与えた。シェークダウン効果によってキャビテーション加工後に付与される圧縮残留応力の増加を狙ったものである。WJP 材、UTPC 材には 450MPa 以上の圧縮残留応力が付与された。表面に形成される Cr 酸化膜は高温腐食中でもこの圧縮残留応力があるために剥離を防止することが出来ると考えられる。

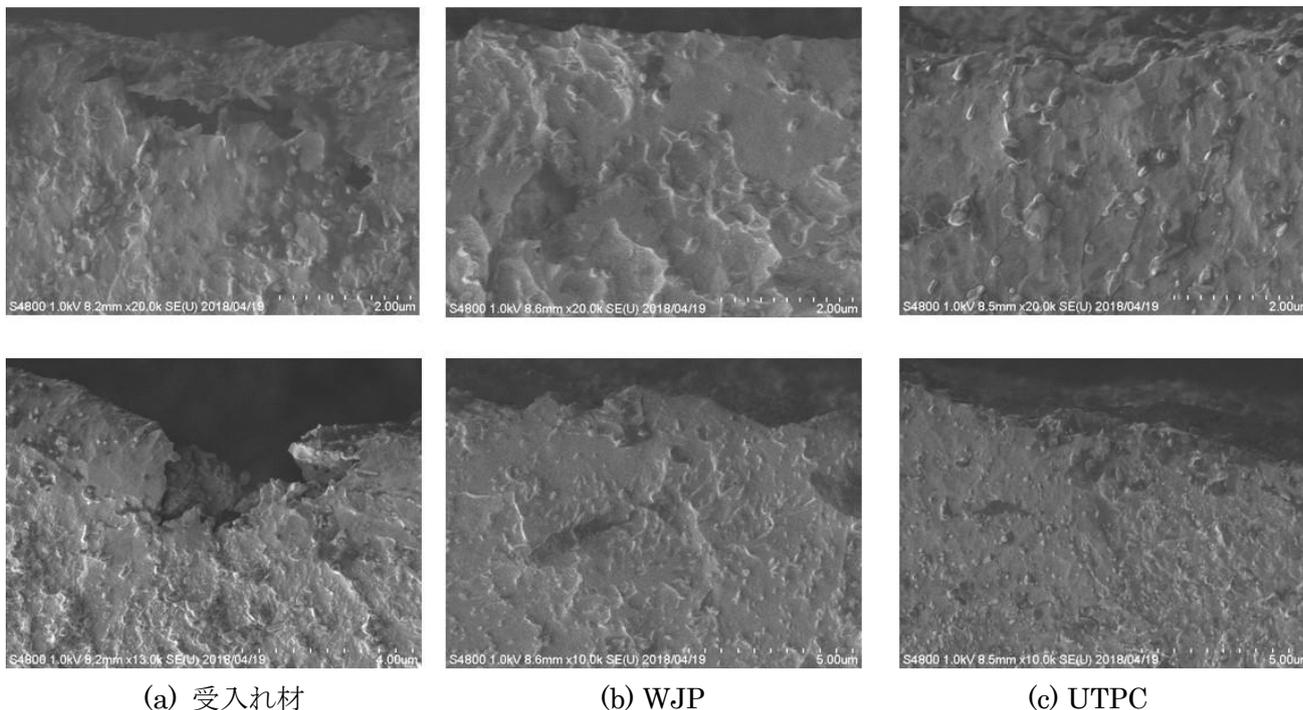


図 1 2 2 SNCM630、受入れ材、500°C×48h、高温腐食後の断面 SEM 写真（き裂有り）

受入れ材や WJP 処理材では熱応力や腐食の進行に伴う亀裂の成長が見られるが UTPC 処理材には成長した亀裂はほとんど見られなかった。

気泡温度（超音波出力）の増加により、熱衝撃強度は向上する。



受入れ材

WJP

UTPC

SNiCrMo630							
	Nossle	Ultrasonic wave	Mode	Processing time	Initial weight	After 500°C×48h(kg)	Corrosion weight loss (kg/m ²)
As received					0.02212	0.02204	0.08822
WJP	SFN-MFC			2min	0.02212	0.02206	0.06478
MFC	nozzle	800W	Dual	2min	0.02211	0.02206	0.05989

図 1 2 3 Ni-Cr-Mo 鋼の 500°C×48h 高温腐食後の腐食減量（塗付法）

○高温腐食試験結果（Ni-Cr-Mo 鋼）のまとめ

- ・高温高圧キャビテーション処理からさらに、超高温高圧キャビテーション処理を行うことによって長時間の高温腐食に耐えうる Ni-Cr-Mo 鋼の表面を得ることができた。
- ・Ni-Cr-Mo 鋼に UTPC 処理を行うことによって、WJP では断面にボイドが形成されるが UTPC ではボイドが観察されなかった。
- ・グロー放電発光表面分析装置による深さ濃度分析では受入れ材に比べて UTPC 処理材は、酸化や炭化が進み鉄が欠乏していたが脱炭傾向は見られなかった。
- ・UTPC 処理をした Ni-Cr-Mo 鋼を腐食塩中で 500°C×48h 高温腐食すると、WJP 処理材や受け入れ材に比べて腐食減量が抑制された。
- ・高温腐食後の表面近傍の断面観察より受け入れ材や、WJP 材にき裂が認められたが UTPC 材にはき裂ほとんど見られなかった。

3) Cr-Mo 鋼(SCM435) 焼入れ焼き戻し材（ソルバイト）高温腐食サイクル・高温腐食試験：500°C

Cr-Mo 鋼(SCM435) 焼入れ焼き戻し材において、腐食前の加工時間と残留応力の関係を図 1 2 4 に示す。研削方向と垂直方向のいずれも 10min 施工で残留応力は最大であった。そこで焼鈍し材では脱炭を考慮して加工時間 2min の試験片で高温腐食サイクル試験を行ったが、焼入れ焼き戻し材では脱炭が起きておらず、最も圧縮残留応力の高い 10min 加工材を使用した。高温腐食サイクル試験は、図 9 0 に示したように、硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) および硫酸カリウム (K₂SO₄) を用いた塗布法とした。脱スケールは、水酸化ナトリウム 18%・過マンガン酸カリウム 3%水溶液中で煮沸後、くえん酸水素二アンモニウム水溶液 10%中で煮沸して行った。

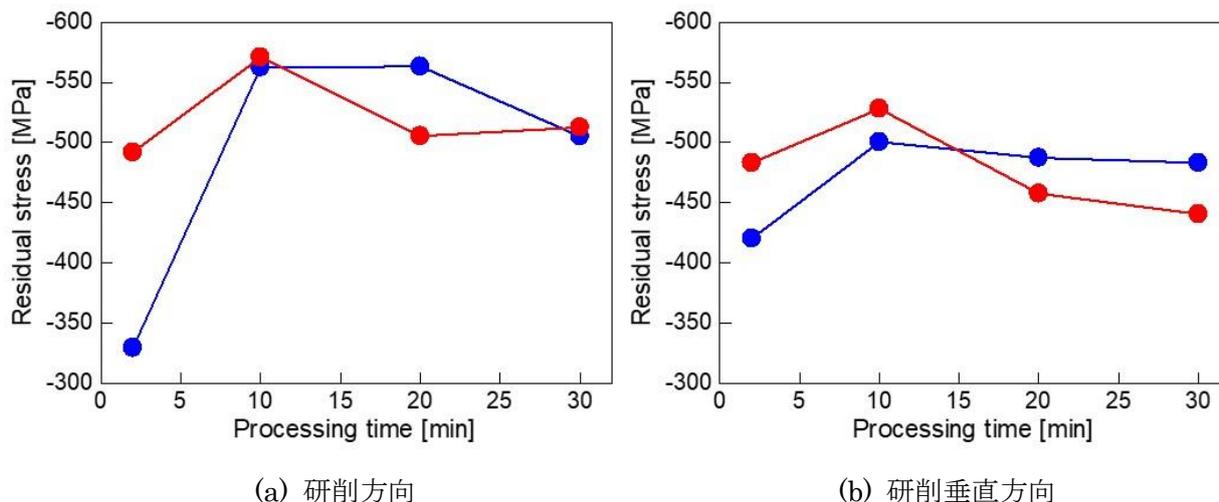


図 1 2 4 腐食前の加工時間と残留応力の関係 高温腐食試験予備実験 (500℃)
Cr-Mo 鋼(SCM435) 焼入れ焼き戻し材

図 1 2 5 に示すように、UTPC 処理材の腐食減量が最も多くなっている。焼鈍し材では UTPC の高温腐食サイクルにおける腐食減量が最も少なかったのに UTPC 処理材では逆転した理由として、焼入れ焼き戻し材の 10min 処理材で形成される熱遮断被膜の密着強度が低く、1つの試料で高温腐食後の脱スケールの繰り返しにより、剥離したものと考えた。そこで、腐食熱サイクルを繰り返して行った後、最後に1回脱スケールを実施して、腐食減量を測定した。その結果を表 1 2 にまとめた。6回の繰り返し後、未処理材に比較して、WJC 材と UTPC 材の腐食減量が少なくなった。また最も厚さの減少が少なかったのは UTPC 材であった。ただし、試験片の都合上本試験は 10mm×10mm×5mm を用い、通常の 30mm×30mm×5mm よりも小さい試験であり、塩の塗布量は面積比で少なくして実験を行ったが、試験片の側面からの腐食が大きい試料に比べて大きいため、腐食減量は図 1 2 5 における 6 回腐食サイクルの結果よりも大きくなっている。いずれにしても、焼入れ焼き戻し材の高温腐食サイクル (腐食環境中の熱衝撃) 試験も、焼鈍し材程の効果はないが UTPC 材の耐高温酸化性が示された。

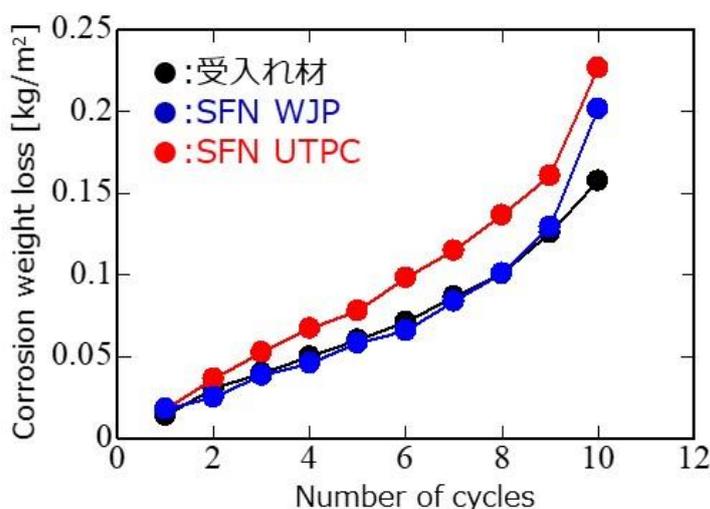


図 1 2 5 高温腐食サイクル結果 熱衝撃強度試験 (溶融塩環境中)

Cr-Mo 鋼(SCM435) 焼入れ焼戻し材、500℃

表 1 2 高温腐食サイクル試験（焼入れ焼き戻し材、500℃、脱スケール 1 回）

	加工時間	サイクル数(回)	脱スケール回数(回)	面積(m ²)	実験前質量(g)	実験後質量(g)	実験前厚さ(m)	実験後厚さ(m)	厚さ変化(mm)	腐食減量(kg/m ²)
未処理材	10min	6	1	0.000102	4.0445	4.0286	5.170	5.133	0.037	0.15596
WJC材	10min	6	1	0.000102	4.0480	4.0336	5.150	5.119	0.031	0.14180
UTPC材	10min	6	1	0.000102	4.0453	4.0305	5.136	5.110	0.026	0.14526

焼入れ焼き戻し材の高温腐食サイクルの試験結果を図 1 2 6 に示す。192 時間腐食環境中、500℃で保持しても UTPC 処理材が最も腐食減量が少なかった。ただし、60h で逆転している原因は不明であるが、高温腐食サイクルに比べて熱衝撃の回数が 1 回であり、熱応力による表面への引張残留応力の負荷回数が少ないため、熱遮断被膜が保持されたと考えられる。また、本実験では各時間毎に別試料で試験を実施しているため、脱スケールによる被膜の破壊がなかったと推定され、表 1 2 の結果とも一致する。

以上のことより、高温腐食試験(Na, K, Fe, Zn, Pb などの塩化物系溶融塩環境中(JISZ 2290)) により、高温腐食試験により腐食減量 3 0 %低減の目標達成することができた。

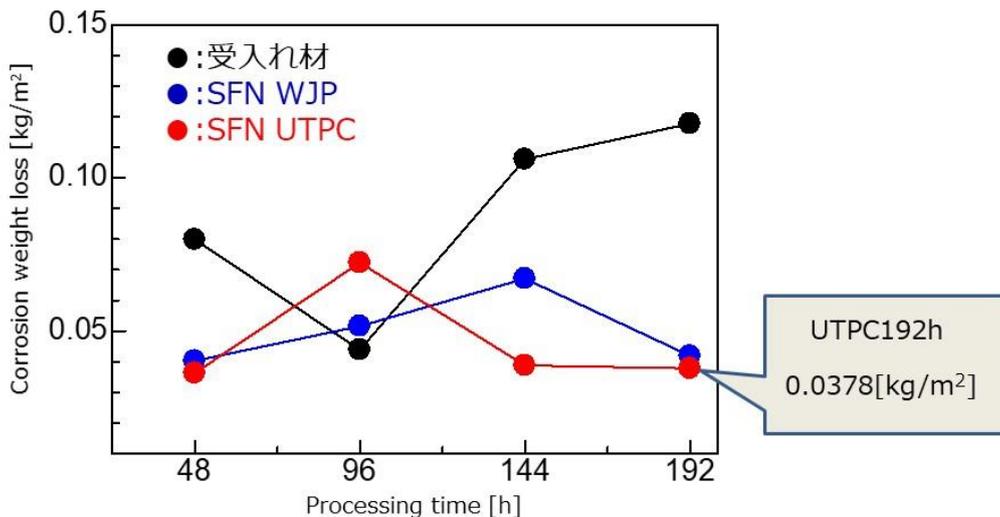


図 1 2 6 高温腐食試験結果 (500℃)

図 1 2 7 は高温腐食後の圧縮残留応力の変化を示している。高温腐食 192h 後も UTPC 材では-50MPa の残留応力が保持されており、これが被膜の破壊を防止する要因ともなっている。また、図 1 2 8 から分かるように、受入れ材では表面から多くのき裂が形成されているのに対して、UTPC 材では内部にまでき裂が進展していない。これは、熱遮断膜による熱応力の低減と高温酸化の抑制による効果を示すものである。

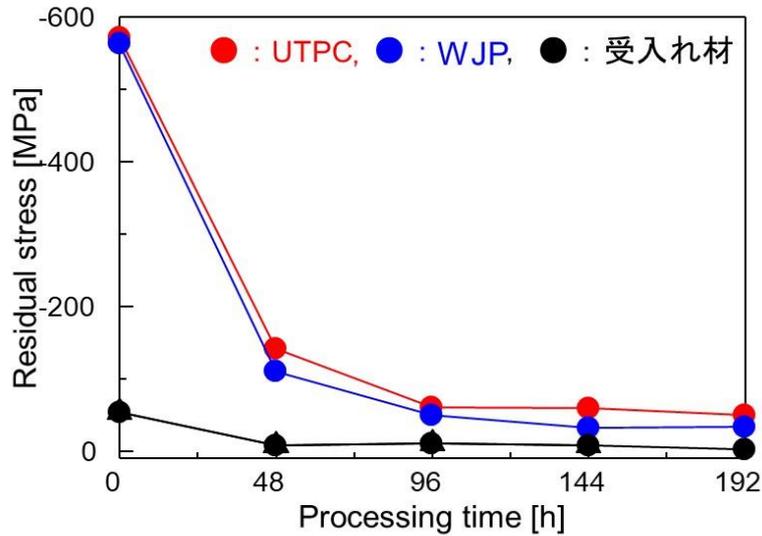


図 1 2 7 高温腐食試験後の圧縮残留応力 (500°C) SCM435(Cr-Mo 鋼:ソルバイト鋼)

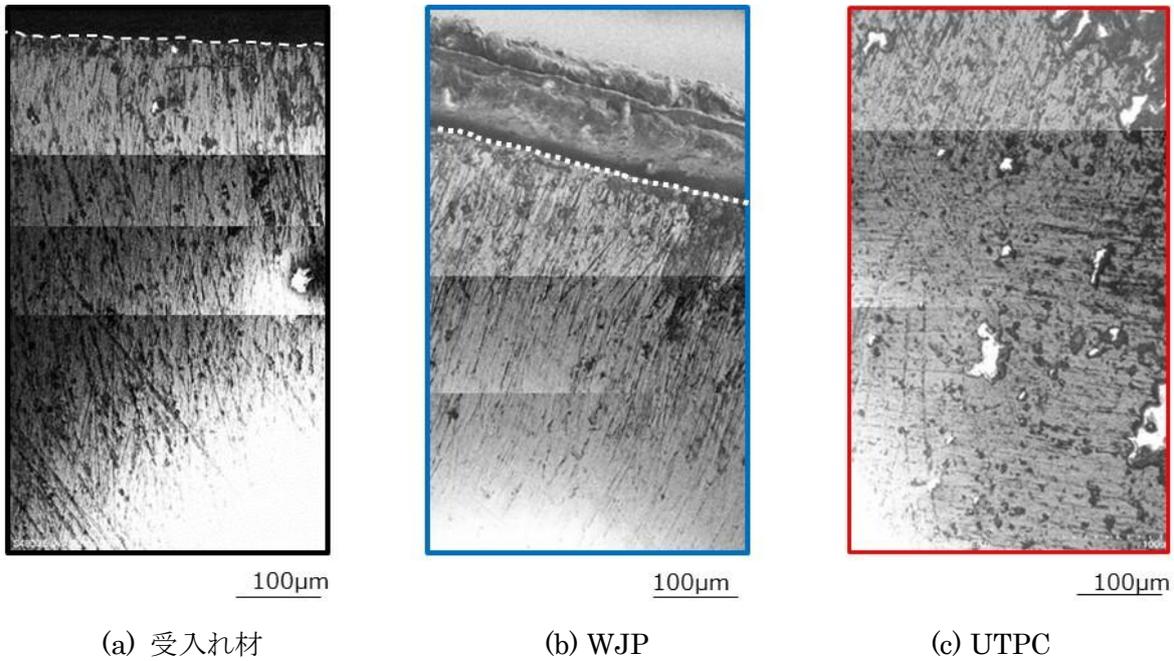


図 1 2 8 高温腐食試験結果 (500°C×192h 後) SCM435(Cr-Mo 鋼:ソルバイト鋼)

なお、1000°Cの高温腐食および高温腐食サイクルの試験も試みたが、UTPC により形成される表面でも耐酸化性が認められなかった。

4) Ni 基合金(インコネル : UNSN06601)の高温腐食試験 : 1 0 0 0 °C

インコネル (UNSN6601) 材に UTPC 処理を施すと、30min 加工で-600MPa の高い圧縮残留応力が付与される (図 1 2 9)。低合金鋼に比べて降伏応力が高いために、マイクロジェットにより表面が塑性変形後、周囲からの弾性拘束によって発生する圧縮残留応力も高くなる。

1000°C×192h 高温腐食した試験片の腐食前、脱スケール前後の外観写真と質量減少を図 1 3 0 に示す。

外観の顕著な相違は認められないが、UTPC 処理により質量減少が抑制されることが分かる。

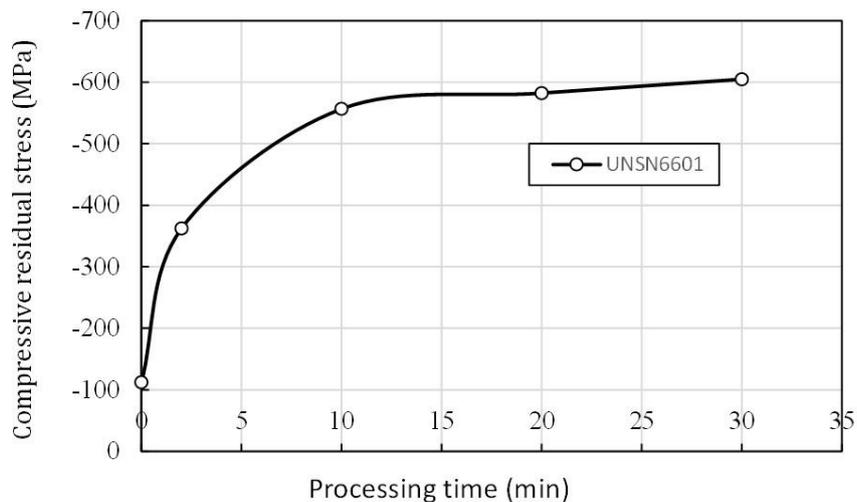


図 1 2 9 インコネル (UNSN6601) 表面に付与される圧縮残留応力

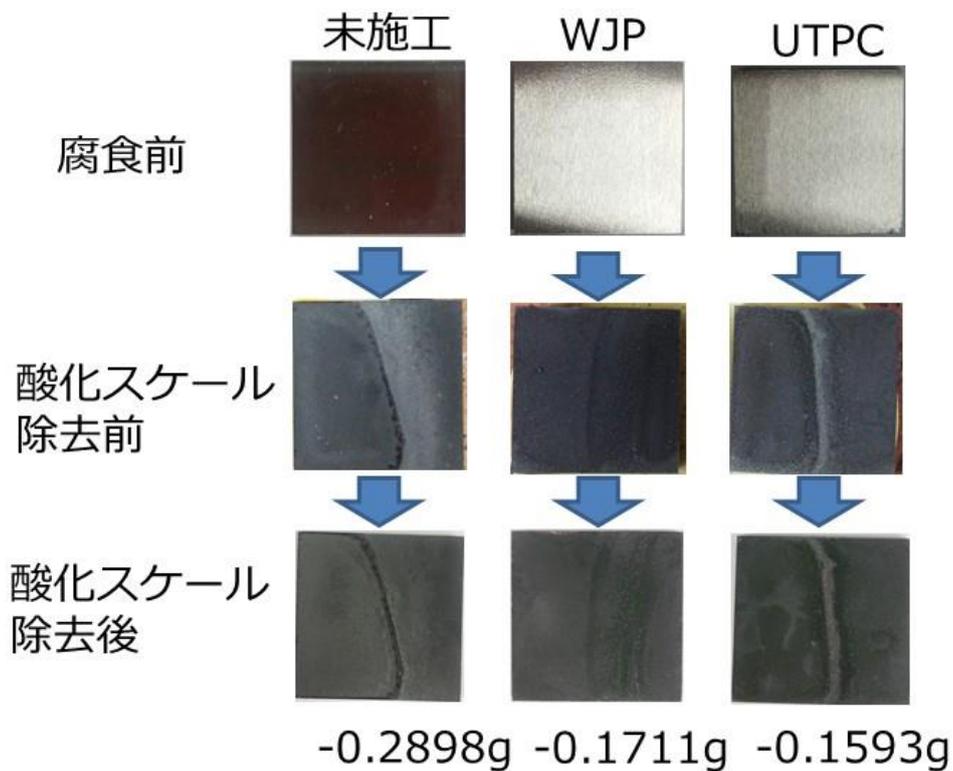


図 1 3 0 1000℃×192h 高温腐食 試料表面写真 Ni 基合金(インコネル : UNSN6601)

図 1 3 1 に示すように、1000℃においても 96h 以上の長時間腐食では UTPC 処理材の腐食減量が小さく、高温酸化が抑制されることが明らかになった。

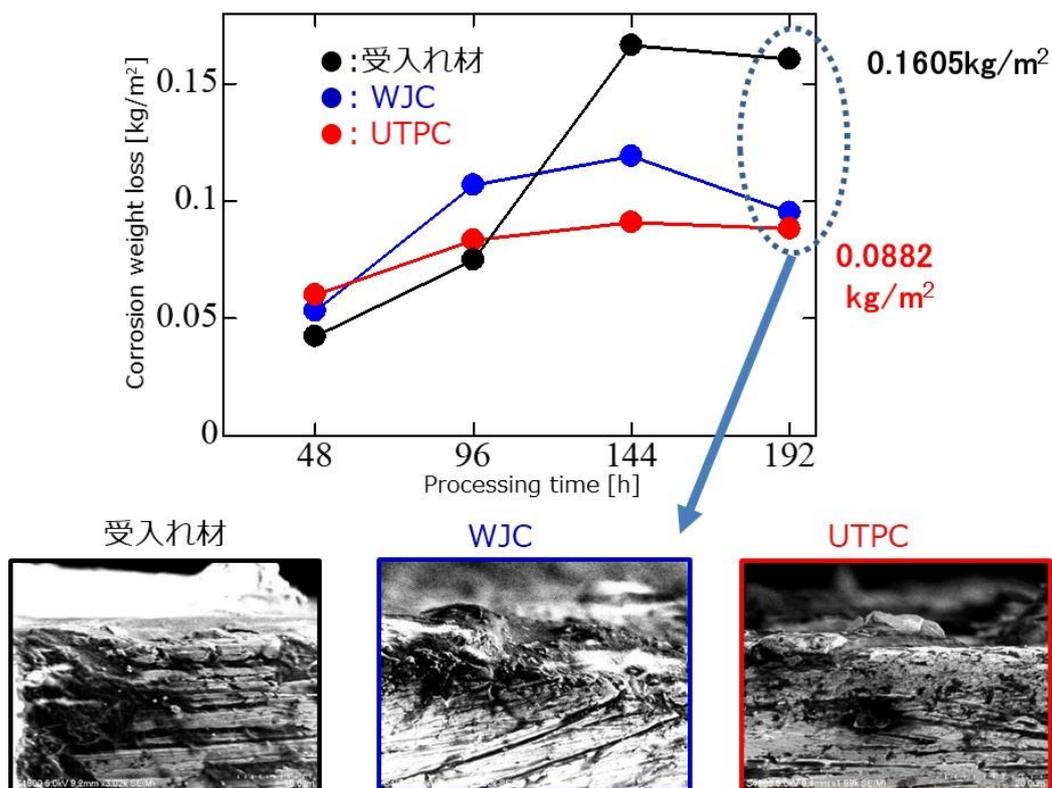


図 1 3 1 高温腐食試験結果 (1000°C) Ni 基合金(インコネル : UNSN660)

また、高温腐食後の表面近傍を SEM 観察すると、受入れ材や WJC では表面がかなり腐食されているが、UTPC ではポイドはあるものの、表面からのき裂が少ないことが分かる。以上のことより、高温腐食試験により腐食減量 20% 低減の目標達成 (腐食時間 92h: $45.0\% \equiv (0.1605 - 0.0882) / 0.1605 \times 100$) を達成することができた。

(6) 高温腐食環境強度試験結果：クリープ試験条件 (SCM435、焼鈍し材)

SCM435 の焼鈍し材を用いて 500°C のクリープ試験を行った。本学および近隣にクリープ試験機がなく、(公財) 南信州・飯田産業センターの(株)島津アクセス製 クリープ試験機 (50kN 2 重てこ式) を用いて実施した (図 1 3 2)。クリープ試験片 (JIS G0567) の形状および寸法を図 1 3 3 に示す。平行部が 30mm あるが、ピーニング面を均一にするため加工を表 2 箇所、裏 2 箇所、合計 4 箇所とした。キャビテーションには円筒形状を回り込み効果があり、表面に加工しても裏面も少なからず加工される。ウォータージェットキャビテーションは気泡を超音波照射により等温膨張断熱圧縮させる必要がないが、機能性キャビテーションは図 4 6、図 4 7 に示したように気泡の流速を小さくしないと気泡を等温膨張断熱圧縮させることができず、その結果高温高圧キャビテーションが発生しない。したがって、ノズルと対向する試験片の平行部の裏近傍に平版を配置し、一旦平板に衝突し流速が低下した WJ 気泡に超音波照射する加工を行った。ここで、WJC も UTPC も旋回ベンチュリノズル(3)を付加ノズルとして WJ ノズルに取り付けた。UTPC の加工条件は、WJ 吐出圧力 35MPa、超音波モードは Dual、超音波出力 800W、ノズル—試料間距離 65mm の最高加工条件とした。



図 1 3 2 (公財) 南信州・飯田産業センター(株)島津アクセス製 クリープ試験機 50kN 2重てこ式

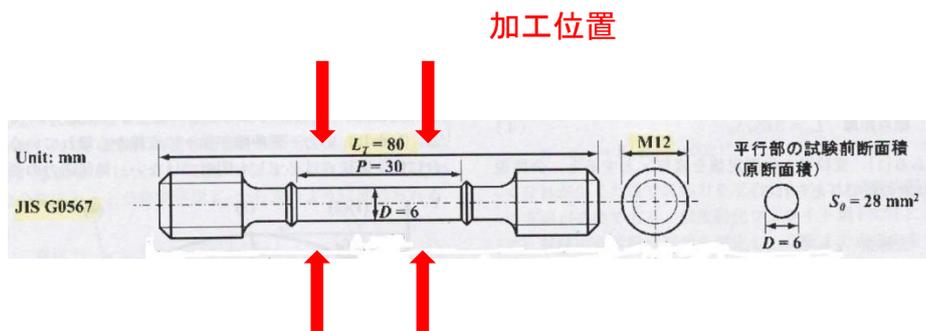


図 1 3 3 クリープ試験片と加工位置

クリープ試験は温度：500℃、応力：200MPa とし、クリープ破断する時間を測定した。クリープ破断後の WJC 試験片と UTPC 試験片の外観写真を図 1 3 4 に示す。破断伸びは UTPC の方が長くなった。



(a) WJC 処理材



(b) UTPC 処理材

図 1 3 4 クリープ破断後の試験片の外観写真

表 1 3 にクリープ破断寿命をまとめた。試験片数が少ないものの、UTPC 処理による長寿命化目標 150% を達成 (180% = 49h41min/271min × 100) することができた。

表 1 3 各種加工材のクリープ破断寿命

	未処理材	WJC 処理材	UTPC 処理材
クリープ破断時間	27h1min	18h21min 18h23min	49h41min

参考文献

- 1) Ijiri, M.; Yoshimura, T. Evolution of surface to interior microstructure of SCM435 steel after ultra-high-temperature and ultra-high-pressure cavitation processing. J. Mater. Process. Technol. 2018, 251, 160–167.
- 2) Ijiri, M.; Yoshimura, T. Improvement of corrosion resistance of low-alloy steels by resurfacing using multifunction cavitation in water. 2018 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018, 307, 012040.

5. 成果の外部への発表及び活動

(1) 学会誌・雑誌等における論文掲載

掲載した論文 (発表題目)	発表者氏名	発表した場所 (学会誌・雑誌等名)	発表した時期	国内・外の別
Evolution of Microstructure from the Surface to the Interior of Cr-Mo Steel by Water Jet Peening	Masataka Ijiri, Daichi Shimonishi, Daisuke Nakagawa, Toshihiko Yoshimura	Materials Sciences and Applications, 8 (2017) 708-715	2017 年 8 月	国外
Surface Modification of Ni-Cr-Mo steel by Multifunction cavitation	Masataka Ijiri, Daichi Shimonishi, Daisuke Nakagawa, Kumiko Tanaka, Toshihiko Yoshimura	Journal of Materials Science and Engineering, A 7 (11-12) (2017) 290-296	2017 年 11 月	国外
Evolution of surface to interior microstructure of SCM435 steel after ultrahigh-temperature and ultra-high-pressure cavitation processing	Masataka Ijiri, Toshihiko Yoshimura	Journal of Materials Processing Tech. 251 (2018) 160-167	2018 年 1 月	国外

Surface Modification of Cr-Mo Steel Using New Water Jet Cavitation Technology	Masataka Ijiri, Daichi Shimonishi, Daisuke Nakagawa, Kumiko Tanaka, Toshihiko Yoshimura	Research & Reviews: Journal of Material Science, Volume 6, Issue 1 (2018) 24-30	2018 年 1 月	国外
New water jet cavitation technology to increase number and size of cavitation bubbles and its effect on pure Al surface	Masataka Ijiri, Daichi Shimonishi, Daisuke Nakagawa, Toshihiko Yoshimura	International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, 1 (2018) 12- 20.	2018 年 3 月	国外
Sustainability of compressive residual stress on the processing time of water jet peening using ultrasonic power	Masataka Ijiri, Toshihiko Yoshimura	Heliyon 4 (2018) e00747. doi: 10.1016/j.heliyon.2018. e00747	2018 年 8 月	国外
Effect of water jet peening using ultrasonic waves on pure Al and Al-Cu alloy surfaces	Masataka Ijiri, Daichi Shimonishi, Daisuke Nakagawa, Toshihiko Yoshimura	International Journal of Lightweight Materials and Manufacture 1 (2018) 246- 251.	2018 年 8 月	国外
Thermal Stress Relaxation and High-Temperature Corrosion of Cr-Mo Steel Processed Using Multifunction Cavitation	Masataka Ijiri, Norihiko Okada, Syouta Kanetou, Masato Yamamoto, Daisuke Nakagawa, Kumiko Tanaka, Toshihiko Yoshimura	Materials 2018, 11, 2291; doi:10.3390/ma11112291	2018 年 11 月	国外
Effect of Ultrasonic Irradiation Conditions on Metal Surface during Multifunction Cavitation	Masataka Ijiri, Toshihiko Yoshimura	Materials Sciences and Applications 9 (2018) 698- 704.	2018 年 11 月	国外

(2) 学会等における口頭・ポスター発表

発表した成果（発表題目、口頭・ポスター発表の別）	発表者氏名	発表した場所（学会等名）	発表した時期	国内・外の別
Nano-Level Manufacturing by Multifunction Cavitation	Kumiko Tanaka, Masataka Ijiri, Daisuke Nakagawa, Toshihiko Yoshimura	The 9th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century (LEM21), (Japan)	2017年6月	国内
超高温高圧キャビテーションによるCr-Mo鋼の表面改質	田中公美子, 井尻政孝, 中川大典, 吉谷 裕之, 北御門 脩, 吉村敏彦	日本機械学会 2017 年度年次大会, (埼玉)	2017年9月	国内
超高温高圧キャビテーションによるNi-Cr-Mo鋼の表面改質	井尻政孝, 吉村敏彦, 田中公美子, 中川大典, 北御門脩, 吉谷 裕之	日本機械学会 2017 年度年次大会, (埼玉)	2017年9月	国内
Improvement of corrosion resistance of low-alloy steels by resurfacing using multifunction cavitation in water	Masataka Ijiri, Toshihiko Yoshimura	2017 INTERNATIONAL CONFERENCE ON MECHANICAL ENGINEERING AND APPLIED COMPOSITE MATERIALS, MEACM2017, (Hong Kong)	2017年11月	国外
Nano-Level Processing by High-temperature and High-pressure cavitation	Masataka Ijiri, Kumiko Tanaka, Toshihiko Yoshimura	The 10th Asian Workshop on Micro/Nano Forming Technology (Nano-S&T-2017) (Japan)	2017年10月	国内
Surface modification of low-alloy steels by a multifunction cavitation	Masataka Ijiri, Daisuke Nakagawa, KumikoTanaka, Toshihiko Yoshimura	13th International Conference and Exhibition on Advanced Materials and Nanotechnology, (Japan)	2017年10月	国内

Evolution of microstructure of CSM345 steel from the surface to the interior of multifunction cavitation	Daichi Shimonishi, Daisuke Nakagawa, Masataka Ijiri, KumikoTanaka and Toshihiko Yoshimura	13th International Conference and Exhibition on Advanced Materials and Nanotechnology, (Japan)	2017年10月	国内
超高温高圧キャビテーション加工による SCM435 の熱衝撃特性	篠原敏, 北野雄 大, 田中久美子, 井尻政孝, 中川大 典, 吉村敏彦	2017年材料技術研究会討 論会, (千葉)	2017年12月	国内
超高温高圧キャビテーション加工による SNCM630 の熱衝撃特性	北野雄大, 篠原 敏, 田中久美子, 井尻政孝, 中川大 典, 吉村敏彦	2017年材料技術研究会討 論会, (千葉)	2017年12月	国内
液中の気泡を利用した新しい表面改質法による鋼材の耐食性の向上	福永博基, 中川大 典, 井尻政孝, 田 中公美子, 吉村敏 彦	日本金属学会・日本鉄鋼協 会 中国四国支部 第40回 「若手フォーラム」, (岡山)	2018年2月	国内
機能性キャビテーション処理した SCM435 の表面から内部における微細組織の変化	紀藤文弥, 中川大 典, 井尻政孝, 田 中公美子, 吉村敏 彦	日本金属学会・日本鉄鋼協 会 中国四国支部 第40回 「若手フォーラム」, (岡山)	2018年2月	国内
超高温・高圧気泡生成機構の開発に向けたウォータージェットキャビテーションの最適化	下西大地, 中川大 典, 井尻政孝, 田 中公美子, 吉村敏 彦	日本金属学会・日本鉄鋼協 会 中国四国支部 第40回 「若手フォーラム」, (岡山)	2018年2月	国内
超高温高圧機能性キャビテーション処理における長時間加工された SCM435 の表面に及ぼす影響	大庭光平, 中川大 典, 井尻政孝, 田 中公美子, 吉村敏 彦	日本金属学会・日本鉄鋼協 会 中国四国支部 第40回 「若手フォーラム」, (岡山)	2018年2月	国内
新しい表面処理技術を施した Cr-Mo 鋼の表面改質とその機能特性評価	下西大地, 井尻政 孝, 田中公美子, 吉村敏彦	日本機械学会中国四国支 部第48回学生員卒業研究 発表講演会, (徳島)	2018年3月	国内
超高温高圧キャビテーション加工を施した低合金鋼の熱による応力緩和挙動	田中公美子, 北野 雄大, 篠原敏, 下 西大地, 中川大	日本機械学会中国四国支 部第56期総会講演会, (徳 島)	2018年3月	国内

	典, 井尻政孝, 吉村敏彦			
Steel processed by water jet cavitation with ultrasonic irradiation	Masataka Ijiri, Daichi Shimonishi, Kumiko Tanaka, Toshihiko Yoshimura	Proc. of The 10th International Symposium on Cavitation (CAV2018), Baltimore, USA	2018 年 5 月	国外
Surface modification of Cr-Mo steel by a new water jet cavitation technology	Masataka Ijiri, Daichi Shimonishi, Kumiko Tanaka, Toshihiko Yoshimura	Proc. of The 10th International Symposium on Cavitation (CAV2018), Baltimore, USA	2018 年 5 月	国外
Surface modification of Cr-Mo steel by new technology using high speed jet in water under ultrasonic irradiation	Masataka Ijiri, Toshihiko Yoshimura	Proc. of 2018 International Conference on Metal Material Processes and Manufacturing, Jeju Island, South Korea	2018 年 6 月	国外
機能性キャビテーション技術における圧縮残留応力に及ぼす加工時間の影響	金藤祥太, 中川大典, 井尻政孝, 田中公美子 吉村敏彦	日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 鉄鋼第 61 回・金属第 58 回 合同講演大会, 香川大学	2018 年 8 月	国内
超音波照射下の水中高速噴流を用いた新しい技術による純 Al および Al-Cu 合金の表面改質	井尻政孝, 下西大地, 中川大典, 田中公美子, 吉村敏彦	日本実験力学学会 2018 年度年次講演会	2018 年 8 月	国内
New metal surface produced by ultra-high-temperature and pressure cavitation	Toshihiko Yoshimura, Masataka Ijiri, Daichi Shimonishi, Kumiko Tanaka	Proc. of BHR Group 2018 Water Jetting (England Manchester) 37-45.	2018 年 9 月	国外
Development of water-jet nozzle for ultra-high temperature and pressure cavitation	Toshihiko Yoshimura, Masataka Ijiri, Daichi Shimonishi, Kumiko Tanaka	Proc. of BHR Group 2018 Water Jetting (England Manchester) 61-71.	2018 年 9 月	国外

超音波を利用したウォータージェットピーニング技術における超音波条件が金属表面に及ぼす影響	井尻政孝, 下西大地, 中川大典, 田中公美子, 吉村敏彦	日本機械学会 2018 年度年次大会, G0400402, 関西大学千里山キャンパス	2018 年 9 月	国内
Surface modification of Al by a new technology using high speed jet in water under ultrasonic irradiation	Masataka Ijiri, Toshihiko Yoshimura	2018 7th International Conference on Engineering and Innovative Materials (ICEIM 2018)	2018 年 9 月	国内
Stress relaxation behavior of cavitation processed low alloy steel	Kumiko Tanaka, Bin Shinohara, Yudai Kitano, Daichi Shimonishi, Daisuke Nakagawa, Masataka Ijiri, Toshihiko Yoshimura	World Congress on Micro and Nano Manufacturing 2018, Slovenia	2018 年 9 月	国外
機能性キャビテーション技術の加工時間に及ぼす SCM435 の表面への影響	古埤宙希, 井尻政孝, 吉村敏彦	鉄鋼日本協会 第 176 回 秋季講演大会	2018 年 9 月	国内
超音波照射下の水中高速噴流を用いた新しい技術による SCM435 の表面改質	荒川翔太郎, 井尻政孝, 吉村敏彦	鉄鋼日本協会 第 176 回 秋季講演大会	2018 年 9 月	国内
機能性キャビテーションを施した SCM435 における高温腐食の評価	山本将人, 井尻政孝, 田中公美子, 吉村敏彦	鉄鋼日本協会 第 176 回 秋季講演大会	2018 年 9 月	国内
機能性キャビテーションにより加工した Cr-Mo 鋼の微細組織変化	山本将人, 井尻政孝, 田中公美子, 吉村敏彦	材料技術研究協会、2018 International Student Symposium、環太平洋大学 国際科学	2018 年 8 月	国内
超高温圧キャビテーションを用いた Ti 合金の熱衝撃特性評価	竹淵直輝, 田中公美子, 村下悠行, 中川大典, 井尻政孝, 吉村敏彦	材料技術研究協会、2018 International Student Symposium、環太平洋大学 国際科学	2018 年 8 月	国内

(3) 特許出願

出願番号	発明者	発明の名称	出願日
特願 2018-013105	吉村 敏彦 田中 公美子 井尻 政孝 中川 大典	超高温高圧キャビテーションを発生させる方法、物質の表面に圧縮残留応力を付与するとともに、表面の幾何学的形状、機械的特性および耐食性を変化させる方法、及び、超高温高圧キャビテーションの発生装置	2018年 1月29日

6. まとめ

Cr-Mo 鋼、Ni-Cr-Mo 鋼、Ti-6Al-4V 合金、Ni 基合金を用い、超高温高圧キャビテーション処理 (UTPC) による耐クラック性能・耐腐食性の向上について検討した結果以下の結論を得ることができた。

(1) 超高温・超高圧キャビテーション生成技術の高度化技術の開発

超高温高圧キャビテーションを発生させるノズル構造を実験的かつ理論的に明らかにすることができた。入口が広がった流入孔を 1~2 個有する旋回ノズルをウォータージェット (WJ) ノズルに設置し高圧水を噴射することにより、旋回ノズルから排出され超音波照射される気泡サイズと気泡数は増加し、その結果超高温高圧キャビテーション気泡が生成することが明らかになった。付加ノズル設置以外の UTPC による高い圧縮残留応力を付与する条件としては、ウォータージェット吐出圧力 35MPa、超音波モード Dual、超音波出力 800W、WJ ノズルー試料間距離 65mm であった。最適加工時間については、材料や必要とされる特性に依存する。

上記最適化した超高温・超高圧キャビテーションを用いて試験片を加工することにより、Cr-Mo 鋼 (SCM435、SCM440) 及び Ni-Cr-Mo 鋼 (SCM435、SCM440) とともに目標値である 300MPa を達成することができた。また、ピーニング痕の直径 50%増、深さ 20%増を達成した。

(2) 超高温高圧キャビテーション処理による耐クラック性能・耐腐食性の向上

Cr-Mo 鋼や Ni-Cr-Mo 鋼にマイクロ鍛造を施すと、表面近傍の組織が微細化されるとともに、表面に高い圧縮残留応力と高い耐食性が付与される。また表面直下にポイドやき裂の発生しにくい靱性層が形成される。Ti-6Al-4V 合金においては、マイクロ鍛造により低合金鋼よりも高い圧縮残留応力が付与され、低合金鋼と同様に応力緩和しにくく、耐クラック性が向上する。

Cr-Mo 鋼や Ni-Cr-Mo 鋼、Ni 基合金、Ti-6Al-4V 合金において耐食性が向上する理由としては、マイクロ鍛造により高温化され選択酸化により内部から Cr や Al 等が表面に拡散し、ち密な酸化被膜が形成されるためであると考えられる。しかしながら、Cr-Mo 鋼の焼きなまし材では超音波出力を高めた長時間の施工は脱炭を起こし、逆に表面強度が低下するため、耐クラック性や耐高温腐食性の高い表面を形成させるためには、長時間施工は避けるべきである。ただし、Cr-Mo 鋼の焼入れ焼きなまし材や Ni-Cr-Mo 鋼の焼きなまし材では顕著な脱炭は起きなかった。

本研究のマイクロ鍛造は、最表面に硬化層を形成し、その直下に高靱性層を形成するという特長を有している。したがって、従来の表面処理技術のように表面硬化層のみの形成では、表面に熱衝撃等の外乱に曝されるとその直下にき裂発生する可能性が高いが、マイクロ鍛造では表面硬化層直下が高い靱性のある領域があるため、表面硬化層直下におけるき裂発生を防止することができる。以上の結果より、マイクロ鍛造は、従来の表面処理であるショットピーニングやウォータージェットピーニング、レーザピーニング、窒化、浸炭等にはない優れた能力を有していると言える。

(3) 超高温・超高压キャビテーションのマイクロ鍛造による耐食性向上技術の開発

低合金鋼の未加工材と各種キャビテーション (WJC, UTPC) 加工材の大気中における応力緩和特性及び熱衝撃特性評価を行った。応力緩和試験、熱衝撃試験ともに、500℃、1,000℃の結果では、WJP 加工材や未処理材に比べて UTPC 加工材が最も緩やかな緩和挙動を示した。気泡温度に相当する超音波出力を上げて (225 W → 800 W) 実験を行った結果、超音波出力の増加が応力緩和を抑制した。大気中での熱衝撃試験 (応力緩和試験、熱サイクル試験) において、試料表面や断面の SEM 観察を行った結果、未加工材や WJC 加工材には多くのマイクロクラックが存在した。一方、UTPC 加工材にはマイクロクラックがほとんど確認されなかった。500℃や1000℃といった高温に晒されても、応力緩和試験や熱衝撃試験において熱応力によるき裂発生を防止することができる。また、未処理材に存在する初期き裂をマイクロ鍛造によって消滅させることができるという効果もある。

Cr-Mo 鋼にクリープ試験を行った結果、UTPC 加工材のクリープ破断寿命が延長した。試験片数が少ないものの、UTPC 処理による長寿命化目標 150% を達成することができた。

Cr-Mo 鋼、Ni-Cr-Mo 鋼のみならず、Ti-6Al-4V 合金は長時間のマイクロ鍛造施工により高い圧縮残留応力が付与され、500℃における耐高温酸化性も良好なデータが得られた。ただし、Cr-Mo 鋼、Ni-Cr-Mo 鋼および Ti-6Al-4V 合金において、1000℃の高温腐食試験や高温腐食サイクル試験 (腐食環境下での熱衝撃試験) では下地母材の酸化が激しく、UTPC の優位性は認められなかった。

低合金耐熱鋼 (Cr-Mo 鋼, Ni-Cr-Mo 鋼) については、500℃の高温腐食試験における腐食減量 30% 低減、Ni 基超合金については、1000℃の高温腐食試験における腐食減量 20% 低減の目標を達成することができた。

(4) プロジェクトの総合的推進

超高温高圧キャビテーションを発生させる方法、物質の表面に圧縮残留応力を付与するとともに、表面の幾何学的形状、機械的特性および耐食性を変化させる方法について特許出願した。また、査読付き国際学会誌に 9 件論文掲載され、29 件の学会発表を行った。その内訳としては、海外での国際学会 7 件、国内での国際会議 5 件、国内学会 17 件であった。以上のように、特許出願や論文投稿、学会発表を通じて本プロジェクトの研究成果を国内外に PR することができた。