

燃焼合成反応を利用した鋼の高度化技術

慶應義塾大学

小茂鳥 潤

1. 研究の目的

安価な構造用鋼の信頼性を確保するためには、様々な手法が検討されている。その一つが表面処理である。鋼の表面を改質することにより、新しい特性を付与することができれば、信頼性の確保にもつながり、利用用途も拡充される。

一方、金属間化合物は高強度であり、耐酸化性や高温強度も高いことから、自動車エンジン用部品をはじめとして、様々な分野での利用が期待されている。しかしながら、この金属間化合物には加工性に劣るという致命的な欠点がある。申請者らは、機械加工により形状創製された部材に処理を施し、表面のみを金属間化合物化することができれば、大幅な用途拡充につながるものと考えている。

そこで本申請は、雰囲気制御下で高温に加熱した被処理材表面に種々の微粒子を高速で投射することにより、その表面を金属間化合物化するプロセスの提案と、被処理面の特性を評価し明らかにすることを目的とした基礎研究を実施した。

2. 実験の方法

2.1 投射粒子の作製

例えば Ni-Al 金属間化合物を創成するためには、Ni 粒子と Al 粒子とが基材に衝突した際に、適切な反応が生じるように制御する必要がある。そこで申請者らは、メカニカルミリングにより、Ni と Al が混練された粒子を作製した。Ni/Al MM 粒子の作製には、遊星型ボールミル（フリッチュ製； P-6）を用いた。ポット内に所定の量の Ni 粒子と Al 粒子（Ni:Al=1:4）に加えて粒子の混練させる目的でジルコニアボールを、また、凝集して粗大化することを抑制する目的として、界面活性剤のイソプロパノールを同時に混入して、メカニカルミリングを行った。その際ミルポットは、ステンレス製の雰囲気置換用容器に挿入し、容器内を Ar 雰囲気に置換した状態で装置を稼働した。運転条件は、公転回転数 200rpm、自転公転数 360rpm とし、5 分の稼働と 15 分の休止を 1 サイクルとし、これを 72 回繰返した。表 1 に作製条件の詳細をまとめて示す。なお、これらの条件に関しては、ここでは詳細を省くが、予備実験を複数回実施して決定した。

2.2 AIH-FPP 処理

被処理材には、直径 15mm、厚さ 4mm の円盤状に機械加工した構造用炭素鋼 S45 表 2 を用いた。一方の端面を #240~#1200 の耐水研磨紙で研磨した後、この面に対して以下のような手順で AIH-FPP 処理を施した。まず、基材を IH コイルの内側に設置した後、粒子投射ノズルから Ar ガスをおよそ 5 分間供給した。その後、高周波誘導加熱により試験片を

900℃まで昇温し、その温度を保持したまま 2.1 で準備した、Ni/Al 複合粒子または Ni/Al MM 粒子を投射した。その際、粒子供給量は 0.1g/s、噴射圧は 0.5MPa とし、投射時間は 10 秒とした。さらに粒子投射後 60 秒間処理温度を保持し、その後 Ar ガスを噴射した状態で冷却した。図 1 に処理時の熱履歴を示す。

2.3 表面改質効果の分析

被処理面の化合物同定には XRD を用いた。被処理面近傍の断面組織の観察および分析は、樹脂に埋込んだ試験片を被処理面と垂直に切断し、#240～#1200 の耐水研磨紙およびコロイダルシリカ懸濁液を用いて研磨し鏡面に仕上げた面に対して行った。分析には、SEM および EDX を用いた。また処理断面の硬さ測定には、マイクロビッカース硬さ計を用いた。その際の試験荷重は 0.49N とした。

2.4 高温連続酸化試験

高温下における耐酸化性の評価は、JIS Z 2281（金属材料の高温連続酸化試験）に基づき行った。AIH-FPP 処理を施した試験片と比較のために未処理の試験片を、大気環境で 900℃に加熱された炉内に 100 時間静置した後に炉から取り出し、電子天秤を用いてその質量を測定した。これを高温酸化処理前の質量と比較することにより、酸化試験による被処理面の質量変化を算出した。また、高温酸化試験後に、試験片表面近傍の断面様相の SEM 観察、EDX 分析および XRD 分析を行うことにより、酸化の状況を詳細に調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 Ni/Al MM 粒子を用いた AIH-FPP 処理

耐食性や耐摩耗性の向上を目指す場合には、改質層は均質なものとする必要がある。そこで申請者らは、粒子の形態を工夫して同様の処理を行い、その効果を検討することとした。具体的には、メカニカルミリングの条件を検討することにより、圧着のみならず Ni と Al の粒子が混練された投射粒子（Ni/Al MM 粒子）を作製し、その効果を検討した。その際、粒子混合比率（mol）は前項の結果を踏まえ、Ni:Al=1:4 とした。

図 2 に作製した Ni/Al MM 粒子の外観および断面の SEM 観察および EDX 分析結果を示す。同図より、複合粒子と同様に、単一の粒子から Ni と Al が検出されており、断面の観察結果からは、MM 粒子内の Ni 粒子と Al 粒子は個々の原型を留めておらず、両者が混練されていることがわかる。これはミリングを行う際にポット内にジルコニアボールを混入させたことが要因と考えられる。具体的には、ボールが粒子同士の圧着のみならず、粒子の圧延と破碎を促進し、それを繰り返すことで混練されたものと考えられる。

この MM 粒子を用いて AIH-FPP 処理を施した試験片に対して、これまでと同様の観察を行った結果を図 3 に示す。同図より、表面近傍の改質層では Ni と Al が満遍なく分散した改質層が形成されていることがわかる。また、この被処理面の XRD 分析結果（図 4）から、改質層は NiAl_3 および Ni_2Al_3 で構成されていることが明らかとなった。このことより、Ni:Al=1:4 MM 粒子を用いることで Ni-Al 金属間化合物のみからなる均一な改質層が作

製可能であることが明らかとなった。これは、2種の粒子がより混練した状態で投射されたことに起因すると考えられる。すなわち、粒子が基材に衝突時し低融点粒子であるAlが溶融する際、近接するNiとより反応しやすい状態であったものと考えられる。それにより、Alが過度に溶融し偏析を引き起こす前にNiと反応することが可能となり、均一な改質層が得られたものと考えられる。またピッカーズ硬さ試験結果(図5)から、改質層は高硬さ(約700Hv)で安定していることがわかる。このこともより均一な改質層が形成されたことを示す結果である。

3.2 金属間化合物の創成メカニズム

前節においては、Ni粒子とAl粒子の比率(mol)が1:4のMM粒子を用いた場合にNi-Al金属間化合物から成る均一な改質層が形成されることを示した。表面改質を行う場合には、基材の変形や組織変化を抑制するために、可能な限り低温で処理することが望ましい。一方、処理中に改質層での反応を促進させるためには、局所的には高温になることが望ましい。本研究で提案する表面改質処理は、これらの相反する事柄を両立させるために、反応部位が短時間で高温になる燃焼合成反応を利用することを試みた。具体的には、投射粒子成分であるNiとAlとの間で局所的に燃焼合成反応を発生させ、それを連鎖的に生じさせることで、改質層のみが高温に保持される効果を利用している。

図6は、AIH-FPP処理により金属間化合物が創成される過程を模式的に示したものである。まず、Fe基材に対してNi/Al MM粒子を投射すると(図6(a))、衝突の際にその一部が被処理面に移着する(図6(b))。その際、融点が660℃程度のAl部分がFe基材に溶融すると、その部位で基材の融点が局所的に低下し半溶融状態となり、その結果NiおよびAl粒子と基材成分のFeとの反応性が向上する(図6(c))。さらにその部位では、NiとAlの燃焼合成反応が生じ局所的に発熱する(図6(d))。その結果、連続的な反応が発生し、Ni-Al金属間化合物から成る改質層が形成される(図6(e))。

このように考えることにより、AIH-FPP処理により、短時間で金属間化合物が形成されるメカニズムを矛盾なく説明することができる。

3.3 改質層形成による耐酸化性向上効果の検討

図7に高温連続酸化試験後の未処理材およびAIH-FPP処理材の質量変化を測定し、その結果から、被処理面における質量増加量を算出した結果を示す。同図より、未処理材では酸化スケールの形成により、質量が大幅に増加しているのに対し、AIH-FPP処理を施した試験片では、質量増加はほとんど認められないことがわかる。

これらの試験片のマクロ観察を行ったところ、未処理の試験片は側面を含み酸化スケールで覆われているのに対し、AIH-FPP処理を施した試験片の被処理面には、酸化スケールは全く存在せず、色彩の変化も目視の範囲では認められなかった。そこで次にAIH-FPP処理を施した試験片を切断し、断面上において表面近傍における酸化状態をEDXにより調べた。その結果、被処理面から基材に酸素が侵入している様子は確認されなかった。

図8に、AIH-FPPを施した面のXRD分析結果を示す。同図から、酸化試験後にはNi-Al

金属間化合物のほかに Al の酸化物 (Al_2O_3) が検出されることがわかる。一般に、アルミナイド系金属間化合物は、酸化環境において緻密な酸化被膜 (Al_2O_3) を連続的に生成し、その結果、耐酸化性に優れたものとなることが知られている。したがって本研究の場合にも、緻密な Al の酸化被膜が高温連続酸化試験中に Ni-Al 金属間化合物層の最表面に形成されたために、基材への酸素の侵入が抑制されたものと考えられる。

以上の結果は、900℃、100 時間という高温酸化条件下において、AIH-FPP 処理により形成された Ni-Al 金属間化合物層が炭素鋼の耐酸化性を大幅に向上させることが可能なことを示すものである。

4. まとめ

本研究は、雰囲気制御高周波誘導加熱微粒子ピーニング (AIH-FPP) システムを用いて、炭素鋼表面に Ni-Al 金属間化合物層を創成することを試みた。具体的には、900℃に加熱した炭素鋼の表面に、Ni と Al の粒子を所定の条件で粉体混合装置により混練した粒子を高速で投射した表面の分析を行い、AIH-FPP による表面改質効果を調べた。その結果に基づき、金属間化合物創成メカニズムについて、粉末冶金学的観点から検討・考察を加えた。さらに、高温連続酸化試験を行い、被処理面の耐酸化性を評価した。得られた結論を以下に示す。

(1) 粉体混合装置を用いて、Ni 粒子と Al 粒子を 1:4 (mol 比) の割合で十分に混練した粒子を用いて AIH-FPP を施すと、被処理面には、Ni 粒子の融点以下の温度での処理にも関わらず、Ni-Al 金属間化合物層が形成される。

(2) Ni 粒子の融点以下の処理温度においても金属間化合物が形成される理由は、(i) 投射粒子に含まれる Al がフラックスとして作用することにより局所的に Ni と Fe の融点が低下すること、また、(ii) Ni と Al の燃焼合成反応により、局所的な温度上昇が引き起こされることの 2 点が挙げられる。

(3) 高温連続酸化試験を未処理材および AIH-FPP 処理を施した試験片に実施したところ、AIH-FPP 処理を施した部位は優れた耐酸化性を持つことが明らかとなった。これは、Ni-Al 金属間化合物層が高温酸化雰囲気の下で Al_2O_3 を連続的に生成し、それが保護被膜となるためである。

5. 図表

表 1 メカニカルミリングの処理条件

| | |
|---|--------|
| Powders mixture device | P-6 |
| Total powder amount | 20 g |
| Ni to Al ratio (Ni:Al), mol | 1:4 |
| Ball to powder ratio (ball:powder), wt% | 10:1 |
| Isopropanol, wt% | 1 % |
| Milling time of 1 cycle, min | 5 |
| Pausing time of 1 cycle, min | 15 |
| Cycle numbers | 72 |
| Total milling time | 6 h |
| Rotation speed | 360rpm |
| Revolution speed | 200rpm |
| Atmosphere | Ar |

表 2 S45C 鋼の化学成分 (mass%)

| C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | Cu | Fe |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0.45 | 0.20 | 0.71 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.13 | 0.01 | 0.09 | Bal. |

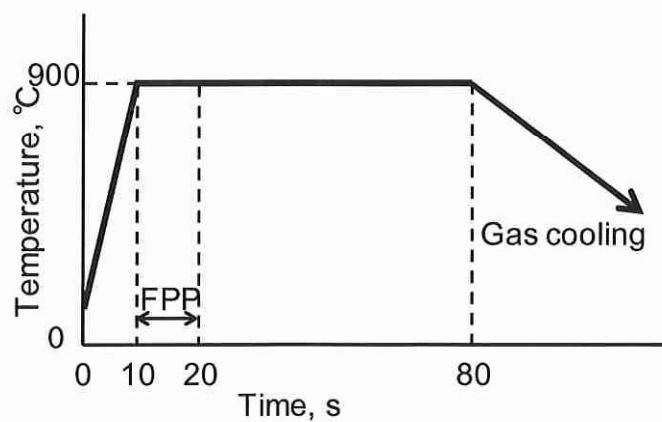


図 1 AIH-FPP 処理の熱履歴

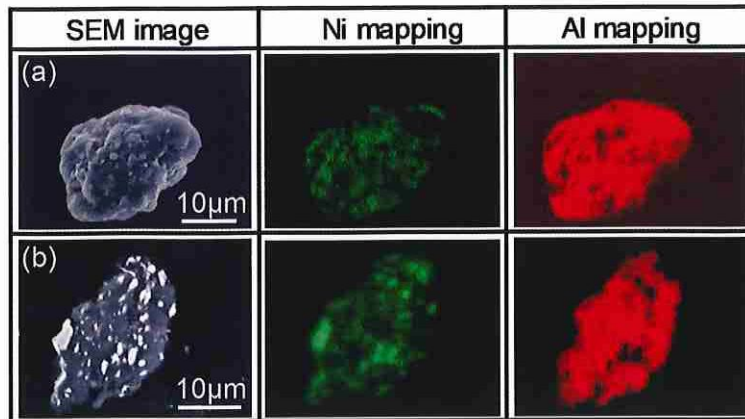


図 2 SEM と EDX による投射粒子の分析
(a) 表面, (b) 断面

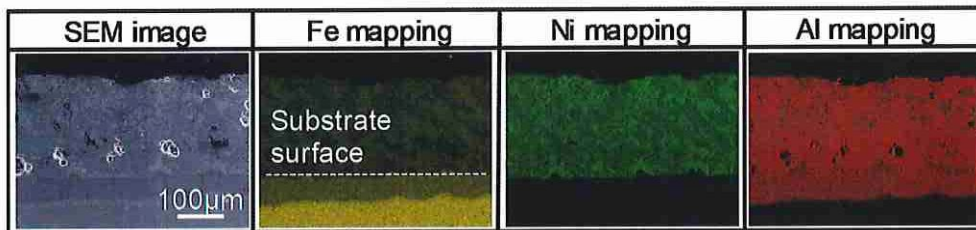


図 3 SEM と EDX による被処理面縦断面の分析
(Ni:Al=1:4 の粒子投射)

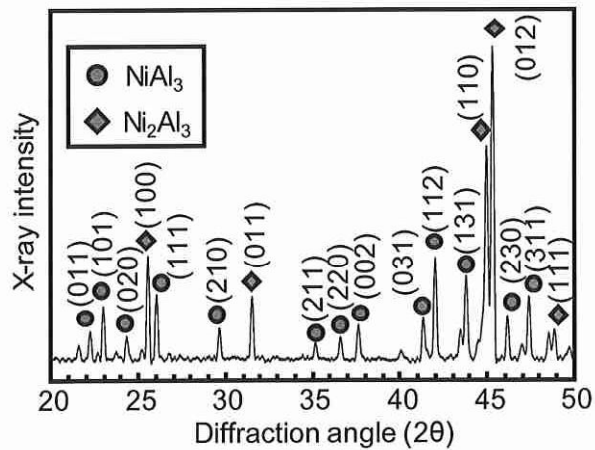


図 4 被処理面の XRD 分析 (Ni:Al=1:4 の粒子投射)

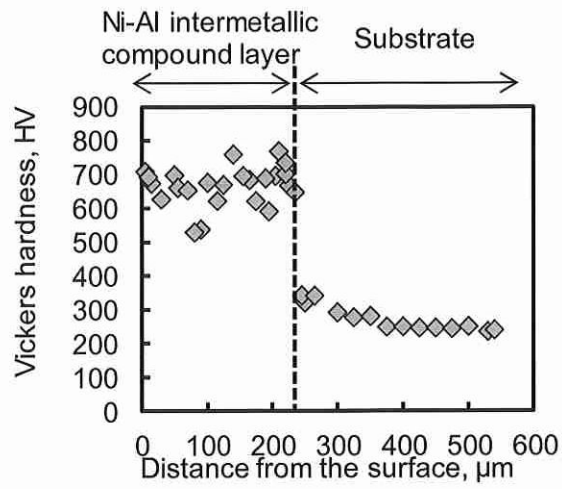


図 5 深さ方向の硬さ分布 (Ni:Al=1:4 の粒子投射)

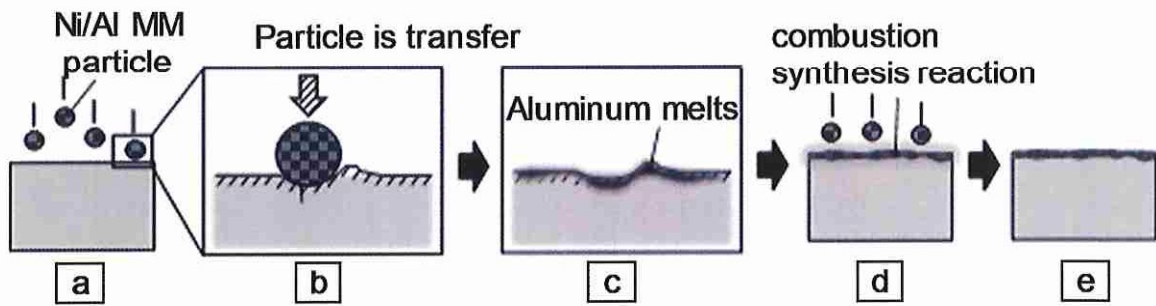


図 6 金属間化合物層の創成メカニズムの説明図

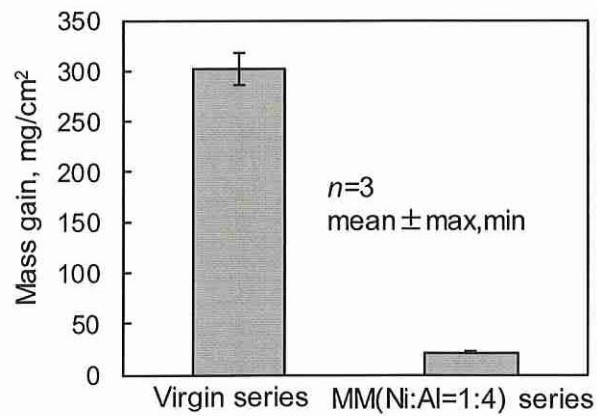


図 7 高温酸化試験の結果

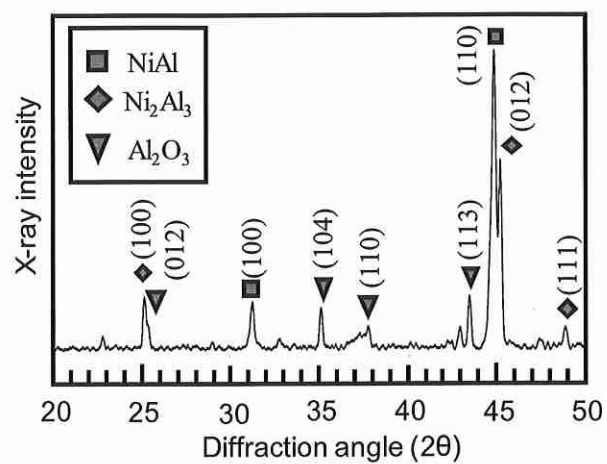


図 8 高温酸化試験後の XRD 分析結果

以上