

Title	簡易的な金属間化合物創製プロセスの提案とその実現
Sub Title	Proposal of metallic-compound creating process
Author	小茂鳥, 潤(Komotori, Jun) 村井, 一恵(Murai, Kazue)
Publisher	
Publication year	2016
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2015.)
JaLC DOI	
Abstract	雰囲気制御高周波誘導加熱微粒子ピーニングシステムを用いて、鋼表面にNi-Al金属間化合物層の創成を試みた。その結果、NiとAl粒子を1:4の割合で混練した粒子でAIH-FPPを施すと、Ni-Al金属間化合物層が形成された。これは、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、NiとAlの燃焼合成反応により、局所的に温度が上昇したためである。さらに、高温連続酸化試験の結果、処理した部位は優れた耐酸化性を持つことがわかった。これは、Ni-Al金属間化合物層が高温酸化雰囲気中でAl₂O₃を連続的に生成しそれが保護被膜となるためである。 To form a Ni-Al intermetallic compound layer on a carbon steel surface, AIH-FPP was carried out at 900°C in argon atmosphere with a Ni and Al particle milled by means of planetary ball mills. The treated surface was analyzed using SEM, EDX and an XRD. Oxidation test was carried out at 900°C for 100 hours. Results showed that the Ni-Al intermetallic compound layer with a thickness of 200 μm was formed in the case of the specimen treated by the aluminum rich shot particles; the ratio of Ni to Al was 1 to 4 at.%. This was because (i) melted Al particles reduced the melting point of Ni particles and Fe substrate, and (ii) partially melted area promoted a combustion synthesis reaction between Ni and Al, resulting in forming the Ni-Al intermetallic compound layer. The AIH-FPP treated surface showed a higher oxidation resistance than that of the un-treated specimen. This was because Al₂O₃ continually created from the Ni-Al intermetallic compound layer protected the steel substrate.
Notes	研究種目：挑戦的萌芽研究 研究期間：2014～2015 課題番号：26630013 研究分野：材料工学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_26630013seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

平成 2 8 年 5 月 2 7 日現在

機関番号：3 2 6 1 2

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：2 6 6 3 0 0 1 3

研究課題名（和文）簡易的な金属間化合物創製プロセスの提案とその実現

研究課題名（英文）Proposal of metallic-compound creating process

研究代表者

小茂鳥 潤（KOMOTORI, Jun）

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：3 0 2 2 5 5 8 6

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000 円

研究成果の概要（和文）：雰囲気制御高周波誘導加熱微粒子ピーニングシステムを用いて、鋼表面にNi-Al金属間化合物層の創成を試みた。その結果、NiとAl粒子を1:4の割合で混練した粒子でAIH-FPPを施すと、Ni-Al金属間化合物層が形成された。これは、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、NiとAlの燃焼合成反応により、局所的に温度が上昇したためである。さらに、高温連続酸化試験の結果、処理した部位は優れた耐酸化性を持つことがわかった。これは、Ni-Al金属間化合物層が高温酸化雰囲気中でAl₂O₃を連続的に生成しそれが保護被膜となるためである。

研究成果の概要（英文）： To form a Ni-Al intermetallic compound layer on a carbon steel surface, AIH-FPP was carried out at 900 °C in argon atmosphere with a Ni and Al particle milled by means of planetary ball mills. The treated surface was analyzed using SEM, EDX and an XRD. Oxidation test was carried out at 900 °C for 100 hours. Results showed that the Ni-Al intermetallic compound layer with a thickness of 200 μm was formed in the case of the specimen treated by the aluminum rich shot particles; the ratio of Ni to Al was 1 to 4 at.%. This was because (i) melted Al particles reduced the melting point of Ni particles and Fe substrate, and (ii) partially melted area promoted a combustion synthesis reaction between Ni and Al, resulting in forming the Ni-Al intermetallic compound layer. The AIH-FPP treated surface showed a higher oxidation resistance than that of the un-treated specimen. This was because Al₂O₃ continually created from the Ni-Al intermetallic compound layer protected the steel substrate.

研究分野：材料工学

キーワード：微粒子ピーニング 高周波誘導加熱 表面改質 金属間化合物

1. 研究開始当初の背景

金属間化合物は、高強度であるにも関わらず高延性であるため、次世代構造材料としての実用化が期待されている新素材である。とくに、Al ベースの金属間化合物 (Ti-Al 系、Ni-Al 系) は、耐酸化性に優れ高温強度も高いため、軽量の耐熱構造材料として注目されている。しかしながら、金属間化合物の共通の短所として加工性に劣るという点がある。これを解決するには、加工性に優れる素材を最終部品に近い形状に機械加工し、その後に必要な部位のみを表面処理により金属間化合物化することを可能とする処理プロセスを開発することが重要と考えられる。金属間化合物を創製するための処理は、とくに国内を中心に数多く提案されている。例えば、コールドスプレー法、反応性レーザーアトマイズ法あるいは圧延接合法により TiAl 系の金属間化合物を形成させようとする研究が報告されている。しかしながら、それらはいずれも大がかりな装置を必要としており、さらに、局所的に必要な部位のみを金属間化合物化しようとする試みではない。

2. 研究の目的

本研究ではまず、高周波誘導加熱した素材に微粒子を投射するプロセスを利用して、金属間化合物を簡便に創製できる手法の開発にチャレンジする。次に、その効果発現メカニズムの解明を学術的視点から試みる。具体的にはまず、提案した AIH-FPP 処理時の起きる反応の実態を、学術的な根拠のもとに説明できるモデルを構築する。つづいて、提案した反応モデルの適用範囲を実験により明確にする。最後に、IH 加熱と FPP の複合化により、金属間化合物化処理が可能になる理由について解明する。

3. 研究の方法

(1) 投射粒子の作製: 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) に加えて粒子を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 (14) 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。Table 2 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) AIH-FPP 処理: 被処理材には、直径 15mm × 4mm の円盤状に機械加工した構造用炭素鋼 S45C 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 °C まで昇温し、その温度を保持したまま 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。

(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、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。

(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 °C 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。

4. 研究成果

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 1 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、それを繰返すことで混練されたものと考えられる。

作製した 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 2 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 3) から、改質層は NiAl₃ および Ni₂Al₃ 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。またビッカース硬さ試験結果 (図 4) 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。

(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 との間に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 5 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 5 (a)), 衝突の際にその一部が被処理面に移着する (図 5 (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 5 (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 5 (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 5 (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) 改質層形成による耐酸化性向上効果の検討: 図 6 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 7 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。

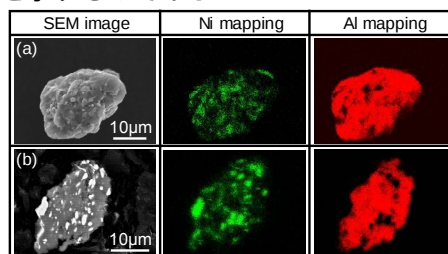


図 1 MM 粒子の分析

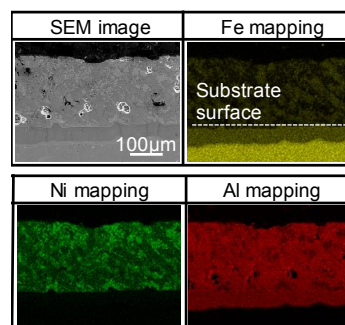


図 2 処理断面の SEM と EDX による分析

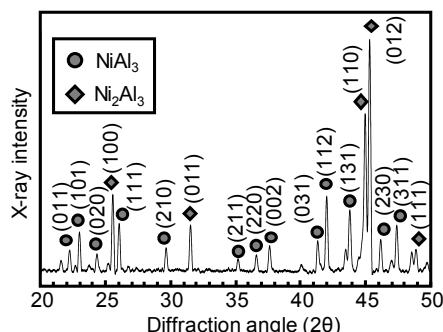


図 3 改質層の XRD 分析

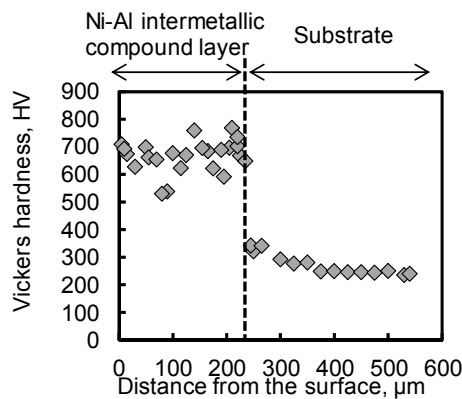


図4 改質層の断面硬さ分布

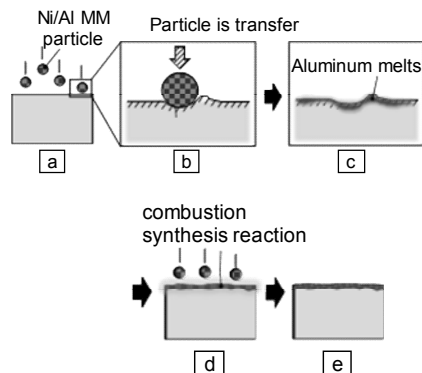


図5 改質層形成メカニズムの説明図

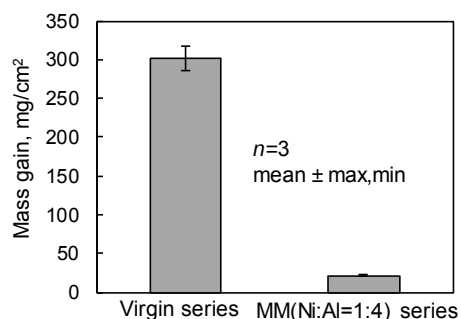


図6 高温酸化試験前後の質量変化

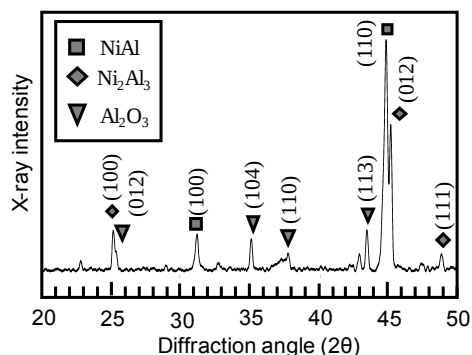


図7 酸化試験後の被処理面の分析

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

亀山雄高, 竹嶋隼人, 小茂島潤, 村澤功基, 雰囲気制御 IH-FPP(AIH-FPP)を用いた Fe-Al 金属間化合物の形成とその応用, 日本金属学会誌, 査読有, Vol.79, No.9, 2015 年, 452-460
DOI:10.2320

〔学会発表〕(計 6 件)

齋藤周也, 小茂島潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, 川寄一博, AIH-FPP 処理による炭素鋼表面の Ti-Al 金属間化合物とその性能評価, 第 158 回日本金属学会, 2016 年 3 月 24 日, 東京理科大学葛飾キャンパス (東京都・葛飾区)

Shuya Saito, Kouya Suzuki, Jun Komotori, Kengo Fukazawa, Yoshitaka Misaka, Kazuhiro Kawasaki, Evaluation of Carbon Steel Surface Treated by AIH-FPP using Ti and Al Particles,

42nd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films 2015 年 4 月 20 日 ~ 4 月 24 日

「San Diego (USA)」

太田俊平, 村井一恵, 小茂島潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, 川寄一博, Cr/高速度工具鋼混合粒子を用いた真空置換 AIH-FPP 処理による炭素鋼の表面改質, 第 156 回日本金属学会, 2015 年 3 月 18 日 ~ 3 月 20 日, 「東京大学駒場 キャンパス (東京都・目黒区)」

齋藤周也, 鈴木広野, 小茂島潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, 川寄一博, 雰囲気制御 IH-FPP 処理による Ti-Al 金属間化合物被膜創製プロセスの検討, 第 156 回日本金属学会, 2015 年 3 月 18 日 ~ 3 月 20 日, 「東京大学駒場 キャンパス (東京都・目黒区)」

鈴木広野, 齋藤周也, 小茂島潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, 川寄一博, AIH-FPP による炭素鋼表面の金属間化合物とそれによる耐酸化性向上, 第 156 回日本金属学会, 2015 年 3 月 18 日 ~ 3 月 20 日, 「東京大学駒場 キャンパス (東京都・目黒区)」
鈴木広野, 亀山雄高, 小茂島潤, AIH-FPP を利用した炭素鋼表面への Ni-Al 金属間化合物創製プロセスの検討, 第 155 回日本金属学会, 2014 年 9 月 24 日 ~ 9 月 26 日, 「名古屋大学東山キャンパス (愛知県・名古屋市)」

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○ 出願状況 (計 1 件)

名称：表面処理方法及び金属間化合物被膜付き金属製部材

発明者：鈴木広野，齋藤周也，小茂鳥潤，深沢剣吾，三阪佳孝，川寄一博

権利者：学校法人慶應義塾，高周波熱錬株式会社

種類：特許

番号：特願 2015-037046

出願年月日：2015 年 2 月 26 日

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

小茂鳥 潤（KOMOTORI, Jun）

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：3 0 2 2 5 5 8 6

(2)研究分担者

村井 一恵（MURAI, Kazue）

慶應義塾大学・理工学部・助教

研究者番号：7 0 6 4 5 9 4 4

（2015 年 3 月 31 日 退職による応募資格喪失のため削除）

(3)連携研究者

（ ）

研究者番号：