

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560887

研究課題名(和文) 高融点金属に高温耐食性を付与する新しい表面改質法の開発

研究課題名(英文) Development of a New Surface Modification Technique for Improving High-temperature Corrosion Resistance of Refractory Metals

研究代表者

森園 靖浩 (MORIZONO, Yasuhiro)

熊本大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：70274694

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：4・5・6族の高融点金属は、酸素との親和力が強く、表面に酸化皮膜を形成しやすいことから、炭素や窒素の拡散浸透によって、それらの表面に炭化物層や窒化物層を形成することは難しい。一方、我々は、4族のチタン材を鉄粉やグラファイト粉を含む混合粉末に埋め込み、窒素フロー中で1273 K付近に加熱・保持することで、その表面にチタン炭窒化物層を容易に形成できることを見出した。本研究では、モリブデンやタンタルなどに対してこの新しい表面改質法を適用し、実用技術としての有効性を検討した。

研究成果の概要(英文)：Group 4 to 6 metals are known as a refractory metal. To directly coat their surfaces with their carbide and nitride layers, it is necessary to remove a thermodynamically stable oxide film on the surface before carbon and nitrogen are diffused into the metal. Therefore, surface modification for their metals is difficult. On the other hand, we have found a simplified technique for forming a titanium carbonitride layer on the surface of titanium, which belongs to group 4 in the periodic table. Specifically, a titanium plate is embedded in a mixture containing iron and graphite powders, and then heat-treated at a temperature of around 1273 K in a nitrogen flow. In the present study, this new surface modification technique was applied to the refractory metal like molybdenum and tantalum, and its effectiveness was investigated from a viewpoint of a practical technique.

研究分野：材料組織制御学

キーワード：高融点金属 鉄粉 グラファイト 窒素ガス 表面改質 炭化物 窒化物 炭窒化物

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会を構築していく上で、「環境」と「エネルギー」は最も重要なキーワードである。特に 2011 年 3 月の原発事故をきっかけに、二酸化炭素の排出抑制を考慮しながら、中長期的なエネルギー戦略を立て直す必要が生じている。このような状況の中、耐熱材料の開発は極めて重要な役割を担っている。例えば、ガスタービンやボイラーなどのエネルギー機器では、運転温度を上昇させることによって熱効率を上げることができる。熱効率の向上は、燃料の節約に繋がり、二酸化炭素の発生量低減に寄与する。したがって、運転温度のさらなる上昇に向けて、耐熱材料に関する研究開発が今後より重要性を増すことになる。

耐熱材料には高温強度と高温耐食性の両方を同時に満足することが求められるが、これらを単一の材料で担うことは大変困難になりつつある。このため、両方の性質を分担し、高温強度は基材部分で、高温耐食性は表面層でもたせようとする考えが推奨されている。後者における耐熱・耐食コーティングとしては、拡散浸透処理法、PVD 法、溶射法などが採用されており、さらにこれらを組み合わせた手法も検討されている。いずれの方法も特殊な反応容器や大規模な周辺設備が必要であり、また表面層の気密性や基材との密着性・組合せなどに制約がある。

ところで、我々の研究グループはこの 10 数年来、構造材料として大量消費される鉄鋼と純チタンや Ti-Al 合金との接合技術について様々な調査を行ってきた。この中で最近、チタン材料表面に硬質なチタン炭窒化物 (Ti(C, N)) 層を簡単に形成できる、画期的な表面改質法を見出した。具体的には、粉末冶金の分野で多用されるカーボニル鉄粉や炭素粉 (活性炭・グラファイト) を含む混合粉末にチタン板を埋め込み、窒素ガスを流しながら 1273 K に 3.6 ks 加熱・保持するという、極めてシンプルな熱処理である。処理後のチタン板は黄金色を呈し、厚さ約 10 μm の Ti(C, N) 層が均一に形成される。さらに、表面の Vickers 硬さは 1000 を超え、チタンの耐摩耗性改善に役立つことが期待される。

我々は、この表面改質法を“鉄粉パック法 (Iron-powder pack (IPP) technique)”と呼んでいる。これは、市販の鉄粉を使用していることが特徴で、それに粉末の焼結防止と炭素供給を兼ねた炭素粉、焼結防止のためのアルミナ粉をそれぞれ混ぜ、さらに酸化を防ぐために窒素を流しながら熱処理しただけである。真新しさは一切感じられないが、その効果は絶大であり、チタンの他、これまではプラズマ浸炭のような特殊な専用設備を必要としていた“ステンレス鋼の浸炭”でさえ、この IPP 処理によって可能になった。

2. 研究の目的

モリブデンは、融点が 2896 K と非常に高く、ニッケル基超合金よりも高温域で使用可能な合金の主要成分として注目されている。このモリブデンをはじめとする 4・5・6 族の高融点金属は、酸素との親和力が強く、表面に酸化皮膜を形成しやすいことから、従来のガス浸炭などによって炭素や窒素を拡散浸透させ、それらの表面に炭化物層や窒化物層を形成することは難しい。このため、プラズマ浸炭やプラズマ窒化による表面改質が検討されているが、これらは専用設備が必要であり、また処理工程が複雑になりやすいなどの問題がある。

そこで本研究では、4・5・6 族の高融点金属 9 種類に対して IPP 処理による表面改質を試みた。特に 5 族のタンタル、6 族のクロム (めっき) とモリブデンについては、実用技術の観点からも詳細な調査を実施した。

3. 研究の方法

供試材は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンの板材であり、クロムは 5 mm \times 5 mm \times 1 mm、それ以外は 10 mm \times 10 mm \times 0.1 mm の形状にそれぞれ切り出した。なお、クロムめっきの場合については別途記述する。これらの表面は受け入れままの状態とし、脱脂・乾燥した後、アルミナ製の耐熱るつぼに入れ、鉄粉 ($D_{50} = 3.9\text{--}5.2 \mu\text{m}$, 0.75–0.90 mass% C, 0.65–0.90 mass% N, 0.15–0.40 mass% O)、グラファイト粉、アルミナ粉から成る混合粉末で覆い、蓋をした。混合粉末の構成比は予備実験により決定し、鉄粉：グラファイト粉：アルミナ粉 = 4 : 6 : 2 (体積比) を基本的に使用した。これとは異なる混合粉末を用いた場合には、本文中にその都度明示する。

図 1 は、熱処理に用いた横型加熱炉の模式図である。この中心付近にるつぼを置き、真空引きと窒素置換を数回繰り返した後、窒素ガスを毎分 500 ml 流しながら、1073 - 1373 K の温度域に最大 14.4 ks 保持した。保持終了後は室温まで炉冷した。得られた試料については、光学顕微鏡観察、SEM 観察、EPMA 分析、XRD、ビッカース硬度試験 (荷重: 300gf) などによって評価した。

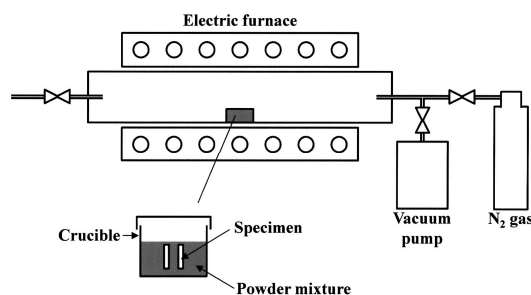


図 1 IPP 処理装置 (横型加熱炉) の模式図

4. 研究成果

(1) 4・5・6族金属に対する IPP 処理

チタン，ジルコニウム，ハフニウム，バナジウム，ニオブ，タンタル，クロム，モリブデン，タングステンの各金属片に 1273 K, 3.6 ks の同一条件にて IPP 処理を施し，各金属表面に形成される反応相や表面硬さについて調査した。

IPP 処理後の金属表面を XRD 測定し，同定された反応相を表 1 に示す。基材からの回折ピークと混在することもあったが，全てにおいて炭化物・窒化物・炭窒化物のいずれかが確認された。そこで，試料断面を組織観察した結果，全ての場合で島状または層状の反応相が生じていた。例として，IPP 処理後のモリブデンとタンタルの組織写真を図 2 に示す。モリブデンはじめ，チタン，バナジウム，タングステンなどの場合は図 2 (a) の矢印で示すような層状の反応相が形成され，その厚さはチタンの場合で Ti(C, N) が約 15 μm ，タングステンの場合で WC が約 3 μm と，基材により異なっていた。また，表面硬さにおいてもチタンの場合で HV = 約 1700，タングステンの場合で HV = 約 700 と，基材による差が認められた。しかしながら，いずれにおいても処理前の基材よりも表面硬さが増加した。

一方，ニオブやタンタルでは，図 2 (b) のように，反応相は表面部で島状に存在した。図 3 は，タンタルに対して 1273 K, 14.4 ks の IPP 処理を施した場合の断面組織である。反応相は，保持時間の増加に伴って層状を呈しつつあったが，その厚さは不均一であった。なお，反応相が島状であっても，表面硬さは処理前の基材よりも高い値を示したため，炭素や窒素の拡散により固溶硬化されていると考えられる。

以上のように，4・5・6 族金属の表面改質は IPP 処理によって実現可能であり，全てにおいて表面硬さの上昇が確認された。また，これら金属表面に形成された反応相は高融

表 1 IPP 処理によって各種金属表面に形成された反応相 [1273 K, 3.6 ks]

| Metal substrate | Formation phase |
|-----------------|--|
| Ti | Ti(C, N) |
| Zr | ZrN, Zr(C, N) |
| Hf | HfC |
| V | VC, VN |
| Nb | NbC, Nb ₂ C |
| Ta | TaC, Ta ₂ C |
| Cr | Cr ₃ C ₂ , Cr ₂ N |
| Mo | Mo ₂ C |
| W | WC |

点で，熱力学的に安定な化合物であるため，高温下における基材の表面保護層としての役割も期待できる。

なお，窒素フローのみでの熱処理や，グラファイト粉とアルミナ粉から成る混合粉末（鉄粉無添加）を使った熱処理をモリブデンに対して実施した結果，図 2 (a) のような組織は得られず，Mo₂C の生成は確認できなかった。このことは，混合粉末中での鉄粉の存在が炭化物などの反応相形成に重要な役割を果たしていることを意味する。

(2) モリブデンおよびタンタル表面への炭化物形成

前項の結果，IPP 処理によって 4・5・6 族金属の表面に形成される反応相は，処理条件

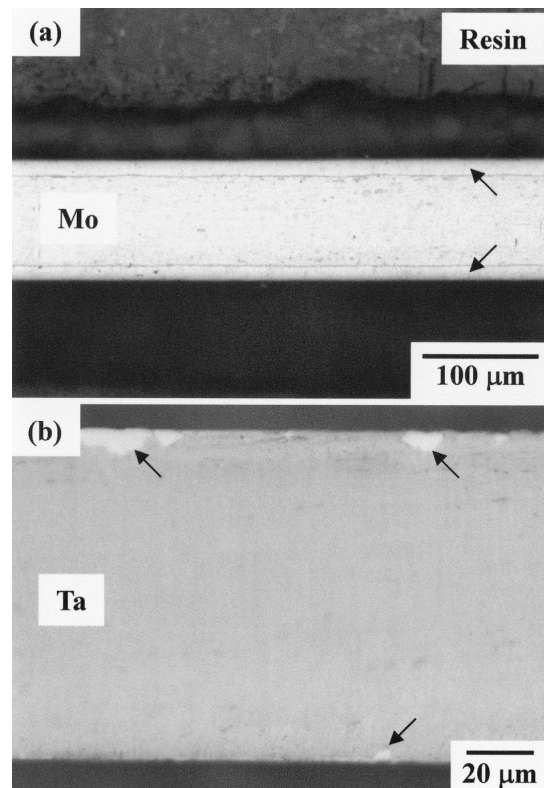


図 2 IPP 処理後の (a) モリブデンおよび (b) タンタル断面 [1273 K, 3.6 ks]

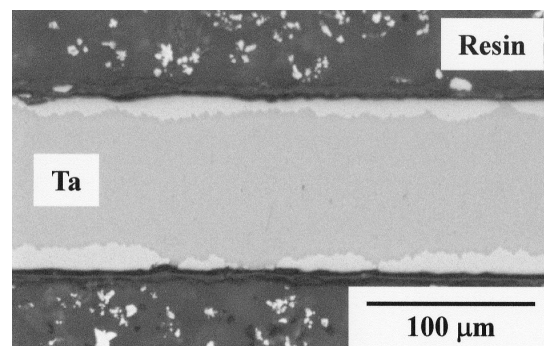


図 3 IPP 処理後のタンタル断面 [1273 K, 14.4 ks]

が同一であっても、種類（炭化物・窒化物・炭窒化物）や形態（層状・島状）が異なることが特筆すべき点として挙げられる。反応相が島状ではなく層状に形成される方が表面保護層としての観点からは望ましいため、そのように形態が異なる原因を明らかにする必要がある。そこで本研究では、炭化物が層状に形成されるモリブデン、島状に生じるタンタルの2つに着目し、炭化物相の形成過程について調査した。

モリブデンに対して 1073–1373 K に最大 14.4 ks 保持する IPP 処理を行った結果、全ての温度域で Mo_2C の形成が確認された。1073 K, 3.6 ks の処理条件では、 Mo_2C 層の厚さは 1–2 μm であったが、比較的均一に生じていた。また、加熱温度・保持時間の増加とともに Mo_2C の層厚は増加した。この場合、保持時間の平方根に比例して成長することが認められ、層成長の活性化エネルギーは 257 kJ/mol と見積もられた。この値は、Isobe らがモリブデン箔とグラファイト板から成る拡散対から求めた、炭化物層中での炭素拡散に対する活性化エネルギー（Y. Isobe *et al.*, *J. Less-Common Metals*, Vol. 147 (1989), pp. 261–268）とよい一致を示した。

一方、タンタルに対して IPP 処理を施した後の外観は、全ての熱処理条件において全面が黄金色となり、加熱温度・保持時間の増加に伴って、その色はより濃いものとなった。図 2 (b) に示すように、1273 K, 3.6 ks では島状の反応相 (TaC や Ta_2C) が観察された。これに対して、1073 K や 1173 K の場合には断面観察において反応相を確認することはできなかったが、XRD では TaC や Ta_2C に相当する回折ピークが検出された。さらに、薄膜 XRD や XPS によって最表面部を調査した結果、 TaN の存在が認められた。この TaN の形成が島状の反応相を生じる原因の一つと考えられたため、IPP 処理で使用する混合粉末を鉄粉：グラファイト粉：アルミナ粉 = 4 : 6 : 0 (体積比) に変更した。焼結防止を目的としたアルミナ粉を添加しないことで、混合粉末中を満たす窒素ガスの循環経路が減少し、炭化が促進されやすい環境が作り出されると予想した。結果として、この粉末変更により 1273 K, 3.6 ks の処理条件でも層状に近い TaC が得られるようになった。

したがって、前項に示したニオブにおいても、混合粉末を炭化が促進されやすいものに変更することで、反応相 (NbC や Nb_2C) の形態が変わるものと推測される。

(3) クロムめっき鋼板に対する IPP 処理

鋼の表面処理法の一つであるクロムめっきは、高硬度で耐摩耗性や耐食性に優れた皮膜が得られるため、自動車部品や産業機械部品などに広く用いられている。このクロムめっき皮膜を炭化あるいは窒化し、硬質な炭化物や窒化物に変換することができれば、PVD や CVD によるこれら化合物の直接的な成膜

と同等な効果が期待できるとともに、プロセスそのものが簡素化される可能性がある。しかしながら、クロム表面には安定な酸化皮膜が存在するため、クロムめっき皮膜を炭化・窒化することは一般に難しい。これに対して、表 1 に示したように、IPP 処理を適用すれば炭化・窒化の問題点が一挙に解消される。そこで、クロムめっきした低炭素鋼板に対して IPP 処理を施し、炭素や窒素の拡散による皮膜部分の変化について調査した。

供試材には 10 mm×10 mm×1 mm の低炭素鋼板 (0.04 mass% C) を用い、その表面に約 8 μm のクロムめっき皮膜を形成した。これを鉄粉：グラファイト粉：アルミナ粉を体積比で 0 : 5 : 3, 1 : 4 : 3, 2 : 3 : 3, 3 : 2 : 3, 4 : 1 : 3 の割合で混合した粉末 8 ml が入った耐熱つばに埋め込み、窒素フロー中、1273 K, 3.6 ks の条件で熱処理した。なお、混合粉末はその中の鉄粉量の割合を用いて、0 %, 12.5 %, 25 %, 37.5 %, 50 % と表記する。

クロムめっきまま材を窒素フローのみで 1273 K に加熱・保持した場合、XRD 結果にはクロムとともに Cr_2O_3 の回折ピークが認められ、炉内の残留酸素によるクロムめっき皮膜の酸化が主に起こることがわかった。また、鉄粉を加えずに、グラファイト粉とアルミナ粉だけから成る粉末 (鉄粉量 0 %) を使って同様に熱処理した場合には CrN に相当する回折ピークを確認することができた。しかしながら、その表面硬さは、図 4 に示すようにクロムめっきまま材とほとんど変わらなかった。この場合の皮膜内部には、炭素や窒素の拡散が認められたが、それらの分布は不均一であり、 CrN の形成は表面付近に限定されると思われる。

一方、IPP 処理を施した試料では、混合粉末中の鉄粉量にかかわらず M_7C_3 や $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$ の回折ピークが現れ、表面硬さも鉄粉量の増加とともに HV = 2000 程度まで上昇した。クロム炭化物の硬さは HV = 1500–2000 とされていることから、皮膜全体が炭化・窒化されていることが示唆された。実際、不均一では

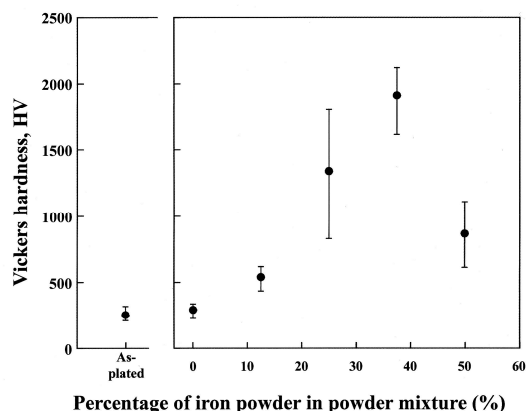


図 4 IPP 処理後のクロムめっき鋼板の表面硬さ [1273 K, 3.6 ks]

あるものの、皮膜表面側にはクロム炭化物が、低炭素鋼板側にはクロム窒化物がそれぞれ層状に生じており、クロムのバルク材に対して行った表1の結果ともよい一致が見られた。

(4) まとめ

4・5・6族の高融点金属は、酸素との親和力が強く、表面に酸化皮膜を形成しやすいことから、従来のガス浸炭等によって炭素や窒素を拡散浸透させ、それらの表面に炭化物層や窒化物層を形成することは難しかった。しかしながら、我々の見出した“鉄粉パック(IPP)法”を適用することで、高融点金属の表面改質が容易に実現できるようになり、高融点で、熱力学的に安定な化合物相を作り出すことが可能になった。

本研究期間では、高温耐食性をはじめとした高温下での特性評価を実施するまでには至らなかったが、この点については今後の研究課題としてさらに調査を進める予定である。

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6件)

Y. Morizono, T. Yamaguchi and S. Tsurekawa, Aluminizing of High-carbon Steel by Explosive Welding and Subsequent Heat Treatment, ISIJ International, 査読有, Vol. 55, No. 1 (2015), pp. 272-277

Y. Morizono and S. Nakatsukasa, Bonding and Separation between Ti-15 mol% Sn Alloy and Iron Materials, ISIJ International, 査読有, Vol. 54, No. 6, (2014), pp. 1368-1373

森園靖浩, 連川貞弘, 山室賢輝, 鉄粉を利用した新しい表面改質技術, 耐火物, 査読無(解説記事), Vol. 66, No. 11 (2014), pp. 542-546

Y. Morizono, Y. Kawano, S. Tsurekawa and T. Yamamuro, Surface Hardening of Titanium by using a Simplified Carbon and Nitrogen Diffusion Technique with Steel and Carbon Powders, Materials Transactions, 査読有, Vol. 54, No. 8 (2013), pp. 1454-1459

森園靖浩, 連川貞弘, 山室賢輝, ステンレス鋼に対する簡易浸炭処理法, 鉄と鋼, 査読有, Vol. 98, No. 9 (2012), pp. 476-481

M. Yoshimoto, Y. Morizono, S. Tsurekawa and T. Baba, Anodizing of Aluminum in Sulfuric Acid and Oxalic Acid Solutions with Percarboxylic Acid-based Additive, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 120, No. 7 (2012), pp. 276-279

[学会発表](計30件)

森園靖浩, 連川貞弘, 吉田壮志, チタンの簡易炭窒化処理における加熱温度と窒素流量の影響, 日本金属学会 2015年(第156回)

春期講演大会, 平成27年3月19日, 東京大学駒場 地区キャンパス(東京都)

上野美里, 森園靖浩, 連川貞弘, 山室賢輝, 野口正広, 炭素や窒素を拡散浸透させた SUS316L ステンレス鋼溶射皮膜の微細組織, 日本金属学会 2015年(第156回)春期講演大会, 平成27年3月19日, 東京大学駒場 地区キャンパス(東京都)

岩田大輝, 森園靖浩, 連川貞弘, 山室賢輝, グラファイト中への鉄粉添加によって起こる鋼の浸炭現象, 日本金属学会 2014年(第155回)秋期講演大会, 平成26年9月25日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知) 愛知県・名古屋大学東山キャンパス

阿川慎治, 森園靖浩, 連川貞弘, 山室賢輝, 吉本光宇, 鉄粉パック法によって還元・炭素化したチタン陽極酸化皮膜の微細組織, 日本金属学会 2014年(第155回)秋期講演大会, 平成26年9月24日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知)

[産業財産権]

出願状況(計2件)

名称: 金属材料の表面処理方法

発明者: 森園靖浩, 連川貞弘, 松田尚久, 大西昌澄

権利者: 熊本大学, 旭千代田工業(株)

種類: 特許

番号: 特願 2014-20986

出願年月日: 平成26年2月6日

国内外の別: 国内

名称: 導電性材料の製造方法及び導電性材料

発明者: 森園靖浩, 連川貞弘, 吉本光宇

権利者: 熊本大学, (株)熊防メタル

種類: 特許

番号: 特願 2012-209047

出願年月日: 平成24年9月24日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

森園 靖浩 (MORIZONO, Yasuhiro)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号: 70274694