

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：12101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560872

研究課題名(和文)レーザー加熱による耐酸化表面処理法の開発

研究課題名(英文)Improvement in oxidation resistance of iron by coating using laser heating

研究代表者

鈴木 徹也 (Suzuki, Tetsuya)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：70261740

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：リサイクルに不利な元素を用いずに鉄の耐酸化性を向上させるためにはアルミナイジングが有効な手段である。本研究では純鉄基板の被覆のための処理材としてTi, AlおよびFeの粉末を用いてその混合比を変化させて表面の元素分布の制御を行った。被覆層の組成の分布を縮小させるために、素粉末を有機溶剤と混合してペースト状にし、さらにシート化することで被覆材の均一塗布を達成した。また、レーザー加熱を一度ではなく2度照射して被覆層の元素の拡散を促進させる処理を試みた。その結果、被覆層の濃度分布は改善されそれぞれプラスマイナス2%程度の広がりにとどめることができた。その結果耐酸化性に優れた鉄の被覆に成功した。

研究成果の概要(英文)：Nickel and copper are detrimental to recycling processes, due to the difficulty of removal when scrap steel is melted. Therefore, it is important to improve the corrosion and oxidation resistance of steels without the use of these elements. Aluminizing is considered to be an attractive alternative treatment in this respect.

A powder eutectic coating using Al and Ti powder on Fe substrate is performed by laser scanning method. It can be confirmed that the coating layer by using Al, Ti and Fe metal powder sheet material shows high oxidation resistance. A double heating process was effective for homogenization of the aluminum concentration over the entire coated layer.

研究分野：材料工学

キーワード：耐酸化性 表面被覆

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究に関連する国内・国外の研究動向及び位置づけ

要素成分を含む金属またはセラミックス粉末を焼結し、ニアネットシェイプを得る粉末冶金技術は多数の研究および実用的応用例がある。金属冶金的には得にくい組成あるいは組み合わせを容易に得られること、また混合比を変えることで傾斜組成を得ることも可能である。また、加熱処理に用いるレーザーは現在各種表面処理への応用研究が国内外で活発に進められており、特にその操作性が良いこと、局所的に任意の処理が可能な点および基材への熱影響が限定されるなどの利点が多い。本申請は粉末冶金とレーザー加熱のこれらの利点を組み合わせて表面処理に応用する開発である。

(2) 申請者のこれまでの研究成果を踏まえ着想に至った経緯

申請者は当初金属間化合物TiAlの組織と耐酸化性に関する研究^{1),3)}を行ってきた。また、TiとAlの反応拡散^{2),4)}についても知見を深めてきた。そこでこの耐酸化性に優れたTi-Al系金属間化合物を鉄鋼材料の被覆に応用する着想を得て、粉末共晶被覆法^{5),6),8)}を発見するに至った。また窒化処理により実用工具鋼の性能を高める研究^{7),9)}も行ってきた。一方でレーザー技術の進歩により発生装置の小型化、操作性が高まり、局所加熱装置としての実用性を兼ね備えた技術として応用可能となった。そこで従来から問題とされてきた全体加熱による鉄鋼組織の破壊を生じることなく局所的な熱処理が可能な手法として粉末共晶被覆にレーザー加熱を組み合わせるという着想に至った。AlおよびTi粉末を基材に塗布し、レーザー加熱で表面にAl-richな層が形成されることは確認している¹⁰⁾。

2. 研究の目的

(1) 研究開発当初の目的

本研究では鉄鋼材料の高温耐酸化性、耐熱性の向上に焦点を絞った。基礎技術として粉末共晶表面改質技術(Ti, Alの粉末をFe上に塗布し、それを熔融することで耐熱被覆を得る)を開発してきた経験を生かし、レーザー局所加熱法による金属粉末の熔融(選択領域の急加熱、急冷による金属熔融を実現する)を組み合わせることにより、従来その実現が困難であった自由曲面の選択的表面改質を実現する。本研究においてレーザーを用いた耐熱被覆技術の確立、被覆プロセスの解明、

評価試験を行う。特に粉末の混合比を変えることによる表面層の組成の制御およびプロセスの簡便化を狙いとする塗布粉末のペーストおよびシート化さらには、被覆層の厚さ及び形態の制御を目的としたレーザー加熱条件の最適化を行う。

(2) 研究開始当初からの研究計画の変更点

研究開始当初には被覆プロセスの解明のための手段として中性子回折を用いた内部応力の解析を計画していたが、大強度陽子加速器施設(J-PARC)の事故などによるマシンタイムの減少により予定通りの実験を行うことができなかった。そのため、被覆層の形成条件の検討および被覆層の評価としての耐酸化試験の実験を当初より拡充し、検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 基材および被覆用粉末

基材は純鉄(99.5%)を用い、寸法を10mm×10mm×2mmとした。また、基材の表面は600番のエメリー紙で湿式研磨した。被覆材には粒径約3 μ mまたは40~50 μ mのAl粉末、粒径約20 μ mまたは40~50 μ mのTi粉末および粒径約3 μ mまたは40~50 μ mのFe粉末を採用した。Al粉末とTi粉末は原子比でAl:Ti=4:1、重量比でAl:Ti=7:3になるように秤量した。また、Fe粉末を金属粉末全体の10 mol%おきに20~80 mol%となるように秤量した。表1に素粉末混合比を示す。また、研究の進行に伴い一部Tiを含まない被覆材も検討した。

表1 被覆に用いた粉末の混合比

	Al	Ti	Fe
16mol%Al	16	4	80
24mol%Al	24	6	70
32mol%Al	32	8	60
40mol%Al	40	10	50
48mol%Al	48	12	40
56mol%Al	56	14	30
64mol%Al	64	16	20

(2) 塗布粉末のペースト化およびシート化

素粉末を有機溶剤と混合し、攪拌することによって図1に示すようなペーストとした。当初本申請による予算によって振動型の粉末攪拌機を導入する予定であったが、研究の進行を早めるため別予算で購入し、予備実験

を行った。



図1 素粉末と有機溶剤を混合したペースト

素粉末ペーストを図2に示すようなマスク印刷法によりシート状に基材に塗布する。本研究ではさらにシートを単独で作製し基材に載せる形でも処理を行った。

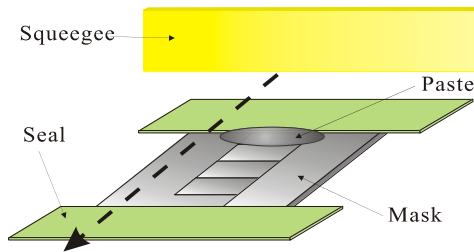


図2 マスク印刷法

(3) レーザー加熱

基材にシート材を乗せ Ar 雰囲気中でレーザー加熱処理を施した。加熱方法の模式図を図3に示す。電圧を196~202V、パルスエネルギーを0.69~0.78Jに設定した。

また、レーザー走査経路はレーザーパワー

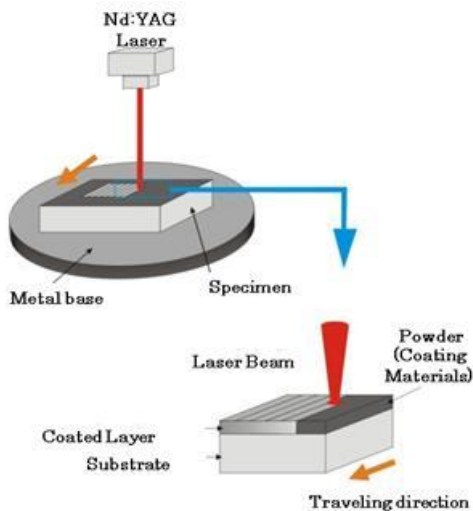


図3 レーザー加熱模式図

を安定させるための予備照射部分と 5mm×5mm の加熱部分からなる。レーザー走査間隔は 0.2~0.4 mm、レーザー速度を 20~100mm/min に変化させて条件を検討した。また、一部の試料に関してはレーザーを2度照射して作成条件を検討した。表2にレーザー照射条件をまとめたものを記す。

表2 レーザー加熱の条件

照射条件	レーザー照射条件	
	スキャンスピード(mm/min)	スキャン幅(μm)
1line	20, 40, 60, 80, 100	-
2line	60	200, 250, 300, 400
2回照射	20	300

(4) 被覆層の評価

被覆後の試料に対して 823~1223K で耐酸化試験を行った。酸化試験は連続酸化試験及び炉の中で一定時間加熱後、炉から出して空冷することを繰り返す、繰り返し酸化試験を行った。

被覆後および酸化試験後の試料に対して X線による相の解析、断面の走査型電子顕微鏡観察、EDX による組成分析を行った。

4. 研究成果

(1) ペーストのシート化

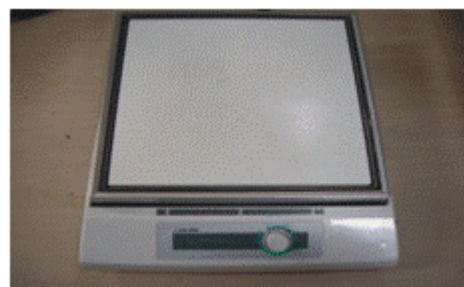


図4 ペーストのシート作製

ペーストを試料に塗布する際、マスク印刷法を用いた場合、試料が曲面であったり凸凹が大きかった場合には被覆材を均一に塗布できない。本研究では図4に示すように表面のなめらかな用紙にマスク印刷法で被覆材を均一に塗布した後にホットプレートで加熱してシート化した。作製されたシートは十分な弾力性を持ち均一な厚さを得ることができた。

(2) レーザー 2 回照射による被覆層の組成の均質化

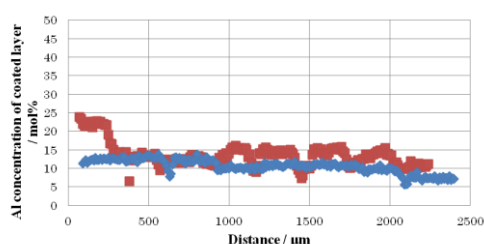


図5 40mol%Al 材を被覆材として用いた場合のレーザー 1 回照射 (赤) と 2 回照射 (青) の組成の比較

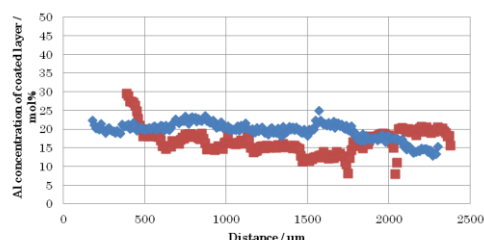


図6 64mol%Al 材を被覆材として用いた場合のレーザー 1 回照射 (赤) と 2 回照射 (青) の組成の比較

図5および図6にレーザーを1回照射した場合と2回照射した場合の組成分布を比較した結果を示す。組成はEDXによる定量分析結果である。レーザーを2回照射した場合の方が組成が均一であることが分かる。加熱量を増やすことで拡散が進行したことが原因と考えられる。これまでの研究により、形成過程においてAlがまず初めに熔融することがわかっている。よって、熔融したAlが基材方向に拡散し、その後Tiと反応し、 Al_3Ti を生成すると考えた。素粉末混合比のAlが多い場合は、熔融Alが基材方向に拡散しやすい。

同一部分にレーザーを照射することで温度が一定となり、 Al_3Ti を形成しない部分が減った。さらに長時間与えられる熱影響により、レーザー1回照射の際に Al_3Ti を形成しなかった余剰Alの拡散が促進された。したがって、レーザーを2回照射することで、水平方向の

Al濃度が均一化したと考えられる。スキャン幅は $300\mu m$ 、スキャンスピードは 20 mm/min としたものが最も均質であった。

(3) 酸化試験結果

Alの含有量を変え被覆を行った試料の耐酸化試験結果を表3に示す。試験温度は823Kから1223Kである。表中の○×は主にX線回折試験結果でFeの酸化物が確認されるか否かで判断した。ポーラスなFe酸化物が形成されればその他の場所をち密な Al_2O_3 酸化物膜が形成されていてもその後の酸化の促進は抑えられないと判断したためである。

表3 耐酸化試験結果

試験時間	被覆材の Al 濃度 (mol%)						
	56	48	40	32	24	16	
試験温度	823 K	○	○	○	○	○	○
	923 K	○	○	○	○	○	×
	1123 K	○	○	○	○	×	×
	1223 K	○	○	○	×	×	×

酸化試験結果よりAl濃度を40 mol%とした被覆材を用いた場合に1223Kにおいても良好な耐酸化性を維持することが分かった。図5によればそのときの被覆後のAl濃度は7%~10%である。また、1073Kと水冷の加熱冷却を10回繰り返した場合でもどの組成においても被覆層の剥離は見られなかった。十分な熱応力耐性を持つと考えられる。

以上により鉄基板にAlとTiおよびFe粉末の混合したものを有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものを乾燥してシート化し、レーザー加熱を行うという本手法により、122Kまでの耐酸化性を有する被覆層を形成することに成功したと結論する。

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 1 件)

Mayuko Ishino, and Tetsuya Suzuki: "Control of Aluminum Concentration on Iron Surface by Powder Eutectic Coating Using Laser-Heating", Materials Transaction, 53(2012), pp.1199-1202. (査読有)

〔学会発表〕(計 1 件)

興石祐樹、鈴木徹也、田中健佑：「レーザー加熱による鉄の耐酸化被覆」、日本機械学会「茨城大学(茨城県・日立市)」, (2012. 8. 24).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 徹也(SUZUKI TETSUYA)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：70261740

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し