

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560749

研究課題名（和文） 爆発エネルギーを利用した金属箔の転写型コーティング技術の確立と工業材料への展開

研究課題名（英文） Transfer coating technique of metal foil using explosive energy and its application to industrial materials

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

研究成果の概要（和文）：爆薬を金属加工のエネルギー源として利用する様々な試みの中で、金属同士を接合する技術（爆発圧着）は最も工業化が進んでいる。本研究では、この爆発エネルギーを利用して、チタンや鉄鋼の表面を厚さ0.1mmのアルミニウムなどの異種金属箔で被覆する技術を検討した。さらに、母材表面部で金属間化合物を合成して、その諸特性を工業的に活用するため、得られた複合材を熱処理し、固相状態または固液状態における界面反応を調査した。

研究成果の概要（英文）：Explosive energy attracts much interest as an energy source for material processing. In particular, it is industrially useful for bonding of various metals, and this process is well known as “explosive welding”. In the present study, explosive energy was applied to the fabrication of titanium and steel substrates coated with a metal foil, such as aluminum with a thickness of 0.1 mm. The obtained specimens were also heat-treated to investigate solid- and liquid-solid reactions between the metal foil and the substrate from the viewpoint of diffusion coating.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料工学，材料加工・処理

キーワード：衝撃加工，爆発エネルギー，コーティング，熱処理，反応拡散

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会を構築する上で注目すべきキーワードは「環境」と「エネルギー」である。これらにとって「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、ガスタービンなどの高温機器にとって高効率化，高出力化，軽量化，低コスト化，環境調和性が喫緊の課題であり，そこに使用される

材料には軽量・高強度，耐熱性，信頼性が常に求められるからである。このような状況はごみ焼却炉などの高温プラント設備の場合においても同様である。今後，使用温度がさらに上昇することは必定であり，耐熱材料に関する研究開発のさらなる進展が望まれている。

耐熱材料には高温域での優れた機械的性

質とともに、腐食反応や酸化損耗などに対する抵抗性能の向上が必要とされる。しかしながら、これらを単一の材料で担うことは大変難しい。このため、母材 (base metal) 表面を別の材料で被覆し、表面部と母材側で役割を個別に分担することが推奨されている。現在の耐熱・耐食コーティングには、金属拡散浸透法、物理蒸着法、溶射法などが用いられ、またこれらを組み合わせた手法も試みられている。いずれの方法でも特殊な反応容器や大規模な周辺設備が不可欠であり、さらにコーティング層の気密性や母材との密着性などに制約がある。

ところで、我々のグループではこれまで、爆薬の爆轟による衝撃エネルギーを利用して、複合材料の作製や金属・合金粉末の高密度成形に関する研究に取り組み、技術ノウハウや材料データを蓄積してきた。爆薬を金属加工のエネルギー源として利用することは、実施場所に制限を受けるといった点でマイナスである。しかしながら、大規模な設備を必要とせず、短時間で一連のプロセスを完了できるというメリットもある。特に「爆発圧着」は、材料の組合せに関係なく強固な接合界面の形成が可能であり、実作業において畳数枚分の大きさのクラディングが行われるなど、最も工業化が進んだ、ユニークな加工プロセスとして知られている。

この爆発圧着において、母材に対する合せ材 (cladding metal) の厚さを薄くしていくと、一種のコーティングとみなせる。そこで本研究課題では、爆薬の爆発エネルギーによる接合技術を耐熱・耐食コーティングや高温構造用部材の製造に活用することを目指して研究を開始した。

2. 研究の目的

爆薬を工業的に金属加工のエネルギー源として利用する試みは 1870 年代から行われてきた。その中でも爆薬により金属を接合する技術、いわゆる「爆発圧着」は最も工業化が進んでおり、チタンクラッド鋼などが化学プラント・発電プラント用に製造されている。この爆発圧着の最大のメリットは、材料同士を強固に結びつけることができるため、その後曲げ加工などを行っても接合界面での剥離が生じにくく、また接合可能な材料の組合せが幅広いことである。さらに、母材に対する合せ材の厚さを薄くしていくと、一種のコーティングと見なせるため、さらなる用途の拡大を見込むことができる。この場合、耐食性や耐摩耗性などが求められる合せ材の厚さが薄いほど、素材の節減に繋がることになるが、爆薬の爆轟により合せ材が破損して接合そのものが達成できなくなるという問題点も存在する。

本研究では、金属板 (支持板, supporting

plate) に箔材を貼り付けて一体化したものを合せ材として用い、これを従来の爆発圧着と同様に母材に高速で衝突させて接合し、その後支持板を取り外して、箔材と母材の接合を完了する「転写型コーティング技術」の確立を目指した。さらに、母材表面部でアルミナドのような金属間化合物を合成し、耐熱・耐食コーティングとして工業的に役立つため、本技術によって得られた試料を熱処理し、固相状態または固液状態における界面反応を調査した。

3. 研究の方法

熊本大学には爆薬を利用した各種実験が行える施設として「衝撃・極限環境研究センター」が設置されている。爆発圧着の延長上にある「転写型コーティング技術」に関する実験は本センターにて実施した。

図1は、コーティング装置の模式図である。上部より爆薬、支持板、箔材、母材をそれぞれ平行に配置した構造になっている。箔材はあらかじめ支持板に貼り付け一体化する。また、箔材と母材の間には5mmの間隙を設けている。組み立てた装置を軟鋼製のアンビルの上に固定後、電気雷管を使って最上部の爆薬を起爆し、それに伴い発生する爆発エネルギーによって箔材を貼り付けた支持板を飛翔させ、母材に高速で衝突させる。その後、支持板を取り外すと、母材表面が箔材で覆われた試料が得られる。すなわち、「箔材と母材の接合」と「箔材と支持板の分離」により、一連のプロセスが完了することになる。なお、爆薬には硝酸アンモニウムを主成分とする爆速約 2400m/s の PAVEX (旭化成ケミカルズ (株) 製) を使用した。

コーティングの実施にあたり最も重要となる点は、支持板と箔材の (爆発圧着前の) 接合と (爆発圧着後の) 分離を如何に実現するかということである。予備実験の結果から、今回はスプレー式のクロロプレンゴム系接着剤を利用することで接合・分離を両立させた。

得られた試料から所定の大きさの試片を

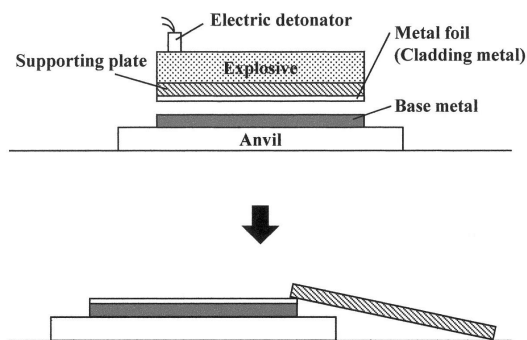


図1 コーティング装置の模式図

切り出し、大気中 (Ti/ステンレス鋼系は Ar 雰囲気中)、873~1273K の温度域に所定時間保持する熱処理を施した。その後、光学顕微鏡観察、SEM-EDX 分析、EPMA 分析、SIM 観察、XRD、硬度試験等に供した。

4. 研究成果

(1) Al/Ti 系

構造材として幅広く利用されている Ti 板と軟質材である Al 箔の組合せを使って、「転写型コーティング技術」を確立し、その後の熱処理に伴う Al/Ti 界面での組織変化、さらには組織制御による Ti 板の表面改質を行うことを目的とした。この Al/Ti 界面における反応については、 Al_3Ti の成長が放物線則に従わないこと (F. J. J. van Loo et al., *Acta Metall.* 21 (1973) 61-71) や、熱処理時に多数のボイドが形成されること (H. Fukutomi et al., *Mater. Trans. JIM* 41 (2000) 1244-1246) などが報告されている。爆発エネルギーを利用した接合は、清浄な面同士が圧着され、また界面付近での熱影響が極めて小さいことから、固相 Al/固相 Ti あるいは液相 Al/固相 Ti における反応相形成過程について有益な情報が得られるものと期待した。

図 2 は、爆発圧着により厚さ 0.1mm の Al 箔を被覆した、厚さ 5mm の Ti 試料の外観写真および接合界面の組織写真である。爆発エ

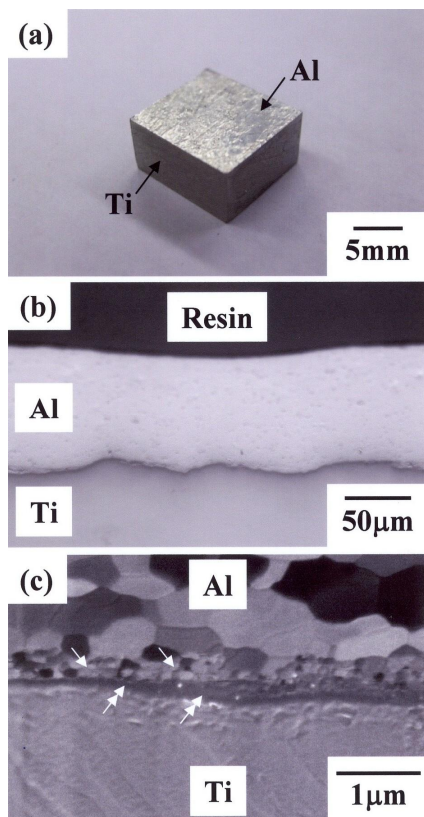


図 2 (a)爆着後の試料外観 (b), (c)Al/Ti 界面の光顕写真と SIM 像

ネルギーを利用して 90mm×40mm の大きさの Ti 板のほぼ全面を Al 箔で被覆することができた。接合界面にはボイドのような欠陥は認められず、図 2(c)に白矢印で示すように、Al と Ti の溶融・急冷を経て生じたと思われる領域を介して密着していた。

圧着後の試料を Al の融点以下の 898K に保持した場合、 Al_3Ti 相が接合界面に沿って層状に形成された。32.4ks 経過後には Al 部分のほとんどが Al_3Ti となったが、クラックなどの欠陥の発生が認められた。このため、この Al_3Ti をコーティング層としてそのまま利用することは困難と思われる。このような Al と Ti の固相反応によって生じた Al_3Ti の層厚と保持時間の関係を調査した。層厚は保持時間に比例して増加した後、ある時点から急激に成長するという特徴的な挙動を示した。急激な変化の後には保持時間の平方根に比例した層成長、すなわち放物線則に従った層成長となることを確認した。したがって、この Al_3Ti は、層成長の律速過程が界面反応律速から拡散律速へ途中で変化したものと推察され、これによって van Loo らの研究結果を説明できると考えられる。

一方、Al の融点以上で熱処理した場合、ポーラス化した Al_3Ti が Ti 表面に生じた。 Al_3Ti /Ti 界面は初期界面の位置より Ti 側に移動していたことから、ポーラス状の Al_3Ti は溶融 Al 中に Ti が拡散し反応することで形成されたと考えられる。このポーラス化の過程において、粒状の Al_3Ti が Al 中に分散する中間段階が存在することを見出した。この Al と Al_3Ti から成る 2 相組織がより広範囲に生じるように、1073K と 1023K の 2 つの温度域にそれぞれ 0.6ks 保持する連続的な熱処理を施した結果が図 3 である。 Al_3Ti の割合は Ti

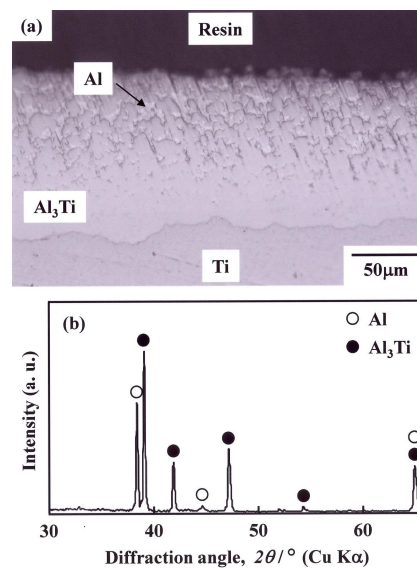


図 3 Ti 板表面に形成した Al/ Al_3Ti 複合層の (a)断面組織と (b)表面の XRD 結果

側に向かうにつれて増加し、硬さ分布もそれに伴い変化した。界面付近では母材である Ti の約 3 倍の硬さが得られ、表面硬化に役立つことを確認した。

(2) Al/炭素鋼系

鉄鋼に対する表面処理法の一つである溶融 Al めっきは、めっき後の外観が美しく、耐食性・耐酸化性・耐摩耗性などに優れることから、焼却炉や海洋構造物などの幅広い用途に使われている。しかし、鉄鋼表面に供給される Al 量の制御が難しいため、Al と鉄鋼をあらかじめ接合し、その後の熱処理によって固液反応させるプロセスが検討されている。そこで、爆発圧着法により炭素鋼表面を Al 箔で被覆し、その後の熱処理に伴う反応相の形成過程を詳細に調査した。

供試材として、厚さ 2mm の炭素鋼板 (0.87 mass% C) と厚さ 0.05mm, 0.1mm の Al 箔を使用した。

0.1mm 厚さの Al 箔で被覆した鋼を 973~1273K の温度域で 3.6ks 加熱した場合、試料表面から順に Fe_2Al_5 , $FeAl$, Fe_3Al , $\alpha Fe(Al)$ の 4 種類の反応相が形成された。特に 1273K では、 Fe_3Al が塊状となって $\alpha Fe(Al)$ 中に散在し、その結果生じた $FeAl$ と $\alpha Fe(Al)$ の界面付近にはクラックやポイドが観察された。なお、この領域では Al 濃度、Fe 濃度ともに連続的に変化しており、明瞭な相境界は認められなかった。

次に、鋼を焼入れ・焼戻しした場合におけるアルミナイズング層への影響について調査した。図 4 は、0.05mm 厚さの Al 箔で被覆した鋼を 1173K に 3.6ks 保持した後、1073K まで一端炉冷・保持してから水冷し、その後 473K, 3.6ks の条件で焼戻した試料の顕微鏡写真である。最表面には Fe_2Al_5 が $10\mu m$ 程度存在するが、大部分は Fe_2Al_5 より靱性に優れる $FeAl$, Fe_3Al , $\alpha Fe(Al)$ で構成されていた。また、1173K からそのまま炉冷した場合と比較して、組織的な変化はほとんど見られなかった。試料の一部には表面から鋼側に向かってクラックが生じていたが、 Fe_3Al 付近で進展

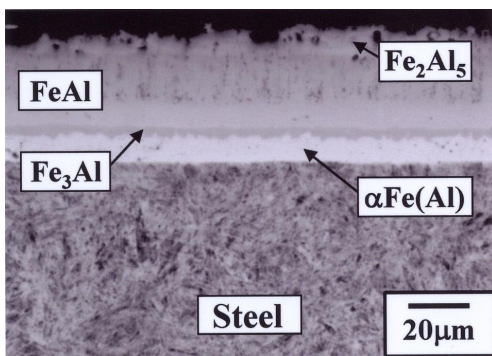


図 4 焼入れ・焼戻し後の Al を被覆した炭素鋼表面部

が止まっていることを確認した。さらに硬度試験において、表面付近と鋼母材で $Hv=$ 約 800, $\alpha Fe(Al)$ 相で最小となる $Hv=$ 約 400 と、特徴的な硬さ分布を有することがわかった。このような試料を 973K での酸化試験に供した結果、その耐酸化性は未処理の鋼に比べて著しく改善され、汎用耐酸化鋼として知られる SUS304 鋼に匹敵した。また、1mol/L 濃度の NaCl 水溶液中における腐食試験においても、表面に存在するアルミナイドによって耐食性が向上することを確認した。

(3) Ti/ステンレス鋼系

チタンクラッド鋼板は、Ti と鋼を積層・接合した複合材料であり、Ti の耐食性を活かしつつも構造材料として必要な強度を兼ね備え、さらに Ti 単体での製造よりも安価であるなどの利点を有している。このため、化学プラントや海洋構造物等で幅広く使用されている。このような Ti/鋼界面の組織や強度についてはこれまでに様々な調査がなされているが、多くの場合はバルク材 (半無限固体) 同士を組み合わせたものに対して行われている。今後、材料節約の観点から、Ti を箔材 (有限系) にすることが想定されるため、それに伴う接合部への影響を明らかにしておく必要がある。本研究では、爆発圧着法により厚さの異なる Ti 材をフェライト系ステンレス鋼 SUS430 に接合し、その後の熱処理に伴う接合部の組織と Ti 厚さの関係を調査した。

供試材として、厚さ 5mm のフェライト系ステンレス鋼 SUS430 (16.44mass% Cr, 0.06 mass% C) と厚さ 0.1~5mm の Ti 箔・Ti 板を使用した。

厚さ 0.1mm の Ti 箔を使用した場合、図 5(a)

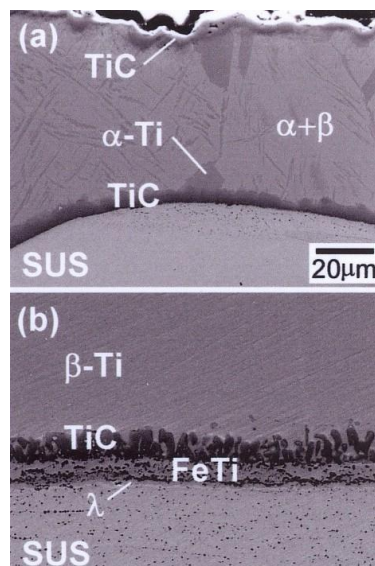


図 5 Ti/SUS430 界面の SEM 像 (1273K, 36ks) Ti 厚さ: (a) 0.1mm, (b) 0.5mm

に示すように、1073K, 1173K, 1273K のいずれの熱処理温度でも TiC が接合界面に沿って層状に形成され、Fe-Ti 金属間化合物相は観察されなかった。また、鋼側からの Fe や C などの拡散によって、Ti 内部には Widmanstätten 状の領域に α -Ti 相が点在した組織、あるいは α -Ti 相と β -Ti 相の各領域が混在した組織が認められた。さらに、1273K の温度域に 36ks 保持することによって、図 5(a) に示すように、試料最表面に厚さ約 5 μ m の TiC が形成されることがわかった。

一方、Ti 厚さを 0.5mm とした場合、1073K や 1173K においては 0.1mm 厚さの場合と同様に TiC 層が接合界面に形成された。しかしながら、1273K での熱処理においては、図 5(b) のように塊状の TiC と複数の金属間化合物相が生成し、Ti 厚さの違いによる組織変化が認められた。これは厚さ 5mm の Ti 板を使用した場合にも確認された。このような接合界面における組織変化は、鋼側から Fe や C などが拡散することによって Ti 箔内の組成が変化したことが影響したと思われる。

図 5(a) の場合、試料最表面での TiC の形成や α -Ti 相中への C の拡散による固溶強化によって、硬度が著しく上昇し、耐摩耗性の向上が期待できる。また、腐食試験 (HCl : HNO₃ : HF = 3 : 3 : 1) の結果、Ti 側表面に TiC が形成された試料で最も質量減少が小さく、耐食性に優れることも確認した。

(4) まとめ

本研究課題における主たるテーマである「転写型コーティング技術」については、技術的ノウハウを蓄積することができた。また、得られた試料を熱処理することで母材表面部にアルミナイドのような金属間化合物を合成し、耐熱・耐食コーティングとして工業的に役立てることを目的とした「固相状態または固液状態における界面反応」の調査については、今回取り組んだ Al/Ti 系、Al/炭素鋼系、Ti/ステンレス鋼系のみならず、さらに多くの系についてデータの収集が必要であると考えている。

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 3 件)

① Y. Morizono, T. Fukuyama, M. Matsuda and S. Tsurekawa, Solid- and Liquid-Solid Reactions in Aluminum-Coated Titanium Substrate Fabricated by Using Explosive Energy, Materials Transactions, Vol. 52, No. 12, pp. 2178-2183 (2011), 査読有

② 渡邊英二, 森園靖浩, 連川貞弘, 山室賢輝, Bi-rich Bi-Sn 合金と純銅の界面組織と接合

強度, 銅と銅合金, Vol. 50, No. 1, pp. 253-258 (2011), 査読有

③ Y. Morizono and A. Mizobata, Explosive Coating of Ag-Cu Filler Alloy on Metal Substrates and its Effect on Subsequent Brazing Process, ISIJ International, Vol. 50, No. 8, pp. 1200-1204 (2010), 査読有

[学会発表] (計 10 件)

① 塚本遼太, 森園靖浩, 連川貞弘, チタン・ステンレスクラッド鋼板の接合界面組織に及ぼすチタン厚さの影響, 日本金属学会 2012 年春期 (第 150 回) 大会, 2012. 3. 30, 横浜国立大学 (神奈川)

② 森園靖浩, 山口拓哉, 連川貞弘, 山室賢輝, 箔材の爆着技術を利用した炭素鋼のアルミニウム処理, 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会, 2011. 11. 8, 沖縄コンベンションセンター (沖縄)

③ Y. Morizono, T. Fukuyama and S. Tsurekawa, Solid- and Liquid-Solid Reactions on Ti Substrate Coated with Al Foil by using Explosive Energy, 3rd ESHP Symposium, 2010. 9. 3, ソウル大学 (韓国)

④ 山口拓哉, 森園靖浩, 連川貞弘, 山室賢輝, アルミニウムを衝撃被覆した炭素鋼表面における反応拡散, 日本金属学会 2010 年春期 (第 146 回) 大会, 2010. 3. 28, 筑波大学 (茨城)

⑤ 森園靖浩, 福山智史, 松田光弘, 連川貞弘, 山室賢輝, 固液界面反応を利用した Ti 基板表面への Al/Al₃Ti 複合層の形成, 日本金属学会 2009 年秋期 (第 145 回) 大会, 2009. 9. 17, 京都大学 (京都)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 金属の表面処理法及び表面改質された金属製品

発明者: 森園靖浩, 連川貞弘, 迫達也, 根本洋之, 河野友香

権利者: 熊本大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2010/073825

出願年月日: 2010. 12. 29

国内外の別: 国外

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