

# AlおよびTi素粉末を用いた鉄鋼材料の耐酸化被覆

鈴木 徹也\*・寺田 真一\*<sup>2</sup>・友田 陽\*<sup>3</sup>

High Oxidation-resistance Coating for Steel by Using Aluminum and Titanium Powders

Tetsuya SUZUKI, Shinichi TERADA and Yo TOMOTA

**Synopsis** : A coating method for steel using a mixture of Al and Ti powders has been developed. Pure iron and a carbon steel (JIS-S45C) were successfully coated by the new method, where the coated layer consisted of iron aluminate  $Al_2TiFe$ ,  $FeAl$ , etc. The thickness and chemical composition of the layer were influenced by heating history and mixing weight ratio of Al and Ti powder. The coated specimen showed neither cracking nor peeling after cyclic heating test between 293 and 973K in air, revealing high oxidation resistance.

**Key words** : alumining, oxidation resistance, powder eutectic coating, steel, thermal stress

## 1. 緒言

低公害化や資源のリサイクルそしてエネルギーの高効率使用など、環境負荷の低減を念頭においた材料開発が期待されている。しかし現在は開発時にリサイクル性を考慮して設計された材料は少ない。このことが製品の回収、分離そしてリサイクルを困難にしている。

鉄は比較的にリサイクルしやすい材料であり、以前より電気炉を用いて鉄スクラップからのリサイクルが行われてきた。しかしながらZn, Cr, Niなどを添加した鉄鋼材料や製品の高機能化に伴いリサイクル時に問題も発生してきた。今後リサイクルをさらに押し進める場合、循環型元素（トランプエレメント）の問題があると予測される。循環型元素は有害で除去が難しく、鉄の性質を劣化させるため、スクラップへの混入を極力さける必要がある。これらの問題を考慮した結果、我々は鉄鋼材料へアルミナ化を施した場合に形成されるFe-Al系金属間化合物に注目した。Al元素選択の理由は、Fe-Al系金属間化合物の被覆がスクラップにまわされてもAlはスラグとして分離することが比較的容易なためである。

我々は構造材料の耐酸化・耐食性向上のため耐高温酸化性に優れる金属間化合物を用いて、金属基材表面に被覆を施す研究を行ってきた。その結果、被覆を必要とする部分に金属間化合物粉末を塗布して加熱するという簡便な手法で被覆が可能であることを発見した。土田らは金属間化合物として $FeAl_3$ を用いて、鉄鋼材料の表面にAl濃化層を形成させることに成功した<sup>1)</sup>。しかし複雑形状部品への適用に難点があった。加福らは三元状態図を調べ、Fe- $Al_3Ti$ 系

に共晶が存在することを利用して、純鉄および炭素鋼に $Al_3Ti$ の粉末を塗布し、加熱することにより耐酸化、耐熱性に富んだコーティングを施した<sup>2)</sup>。しかし、一度金属間化合物を溶製した後に粉末化することはプロセスが複雑になりコスト的に問題があると考えられる。

一方、鉄鋼材料を硬化させる手法の一つに窒化処理があるが、鉄鋼中のAl濃度が高いほど窒化が有効である。村上らはこの鉄鋼材料の窒化処理効果の向上をねらって、鉄鋼材料の基材表面にAlおよびTiの混合素粉末のスラリーを塗布し、1273K、3.6ksの熱処理を施すことでAl濃化層を形成させることに成功している<sup>3,4)</sup>。そこで本研究では村上らの結果を元に、熱処理条件、粉末の混合条件などを変化させて耐熱・耐酸化コーティングを主眼とした要素金属粉末による鉄鋼材料の表面処理法の可能性を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作製方法

素材として用いたAl粉末は純度99.9%で100~200 mesh、Ti粉末は純度99.3%で325 meshである。これらの粉末を重量比でAl:Ti=9:1, 7:3, 1:1, 3:7, 1:9になるように秤量し混合した。混合粉末はエチレングリコールでスラリー状にして、純度99.8%の純鉄もしくはS45Cの基材上に均一に塗布した。この際、エチレングリコールは混合粉末10gに対して5ccの割合で加えた。また、基材はあらかじめ600番のエメリー紙で表面を研磨し、さらに付着している粉末を落とすためエタノールで超音波洗浄を行った。基材の寸法は5mm×20mm×20mmである。この混合粉末を塗布し

平成16年4月23日受付 平成16年7月16日受理 (Received on Apr 23, 2004, Accepted on Jul 16, 2004)

\* 茨城大学工学部超塑性工学研究センター (Research Center of Superplasticity, Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa Hitachi 316-8511)

\* 2 茨城大学大学院 (現: (株) ニフコ) (Graduate Student, Ibaraki University, now Nifco Inc)

\* 3 茨城大学大学院理工学研究科 (Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University)

た基材を、Ni薄板を折り曲げて作製したボートにのせて熱処理を行った。バインダーとして用いたエチレングリコールを除去するために前処理として、523Kで3.6ksの熱処理を行った。被覆のための加熱は、前処理を施した試料を対象にシリコニット電気炉を用いてアルゴンフローしながら行った。

## 2.2 熱処理条件および試料の温度変化について

熱処理温度は村上らの1273Kを考慮したうえで、より低温での処理も視野に入れて、1223~1323Kとした。炉の設定温度を一定に保ち、その中に混合粉末を塗布した試料を挿入することで熱処理を行った。試料挿入から取出しまでの時間は3.6ksとした。試料挿入時には試料の温度と炉の設定温度は一致しない。そこで、同じ大きさの鉄基材を用いて試料挿入時の温度変化を測定した。白金線と白金ロジウム線を試料の鉄基材にスポット溶接して熱処理することで試料の正確な温度を測定した。炉の設定を1223Kとした場合の試料の300sまでの温度変化をFig 1(a)に示す。まず試料を炉の中心部に挿入すると、30sで試料の温度は1100Kに達する。その間の昇温速度は約27K/sである。1100Kを超えると温度上昇は緩やかになりそのまま炉の設定温度である1223Kへ近づく。炉の中心に試料を挿入してから約60sで1220Kに達することがわかった。

また、本研究では前記の熱処理に加えて、一度高温で熱処理を施した後に試料を炉の均熱域から引き出し、継続し

て低温の熱処理を施す手法を試みた。この熱処理は先に加福らによって開発された熱処理法<sup>2)</sup>であり、 $Al_3Ti$ 金属化合物粉末を用いた場合に有効であったものである。この熱処理を二段階熱処理と呼ぶこととする。炉の設定温度は1473Kにしておいて中心部に試料を挿入し、120s経過した時点で試料を炉の中心から50mm引き出し、さらに180s経過後に試料を取り出した。二段階熱処理時の試料温度の変化をFig 1(b)に示す。これより、40sで試料の温度は1440Kに達することがわかった。その間の昇温速度は約27K/sである。80s程度で炉の設定温度である1473Kに達する。試料挿入後120s経過した時点で試料を引き出すと試料の温度は約1270Kで恒温状態になることがわかる。また1473Kから1270Kまでの降温速度は約10K/sであった。

## 2.3 被覆層の評価

熱処理により得られた被覆層を観察するため電導性樹脂に埋め込み、切断後、機械研磨を行った。断面観察はSEM (JEOL JSM-T20)の反射電子像を中心に行った。また、被覆層の組成を検討するにあたりEDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer: Hitachi S-4000 FE-SEM+EDAX9900I)を使用した。

## 3. 実験結果

### 3.1 種々の条件におけるAl濃化層の形成状態

各混合粉末において熱処理温度1223K、熱処理時間3.6ksで試料を作製したところ、そのすべての試料において被覆層最外層の大部分が、はく離した。その様子をFig 2に示す。このはく離現象は村上らによっても報告<sup>3)</sup>されており、主に粉末Tiが余剰な液体アルミニウムと反応することにより形成されたものと考えられている。このはく離層をX線回折により調べたところ、 $Al_3Ti$ などのAl-Ti系金属化合物が検出された。Feは検出されなかった。

Fig. 3に処理後の試料断面SEM像を示す。Fig 3(a)はAl:Ti=9:1の混合比で粉末を塗布した試料の熱処理後組織であるが、得られた被覆層は厚さが不均一で薄いところは100 $\mu m$ 程度、厚いところは500 $\mu m$ にも及んだ。これは熱処理時に生成する融液が、表面張力によって球状になり、基材と不均一に反応したためであると考えられる。Fig.

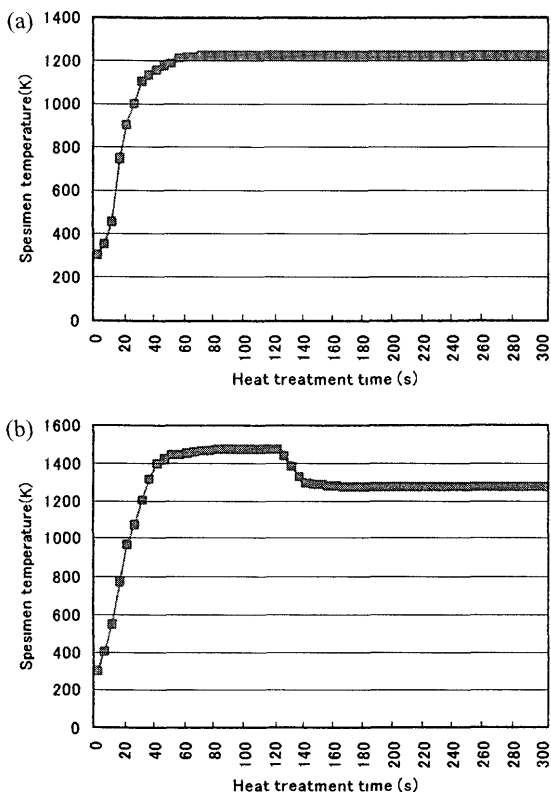


Fig 1. Specimen temperature (K) as a function of the heat treatment time until 300 s for (a) simple heat treatment method and (b) two-step heat treatment method

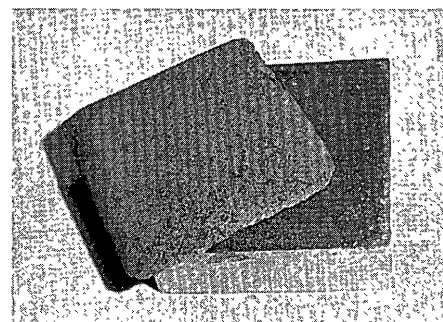


Fig 2. View of a heat treated sample

3(b)はAl:Ti=1.1の試料であるが、表面に均一に被覆層が形成されているのがわかる。次にEDXを用いて被覆層断面のTi, FeおよびAl濃度を調査した。その結果、村上らの報告同様、被覆層にはTiは認められなかった。FeおよびAl濃度の結果をFig. 4に示す。Fig. 4(a)はAl:Ti=1:1で処理を行った試料の断面である。Al組成が表面に向かうにつれて上昇しており、Al濃化層が形成されていることがわかる。Al濃化層の厚さは約125 $\mu\text{m}$ であった。また表面近傍50 $\mu\text{m}$ 程度まで、微細なクラックが認められる。Fig.

4(b)はAl:Ti=3:7としたものである。Al:Ti=1:1の場合と同様に表面にAl濃化層が認められるが厚さは約65 $\mu\text{m}$ と半分程度となっている。これより処理粉末のAl濃度が処理後材のAl濃化層の厚さに影響を与えることが明らかとなった。Fig 4(c)はAl:Ti=1:1で、処理温度を1323K、処理時間を3.6ksした試料の断面である。Al濃化層の浸透深さは約187 $\mu\text{m}$ と厚くなっているが、組成の傾斜が緩やかとなっており表面のAl濃度は1223Kの場合と比較して低いようである。また、表面近傍のポイドおよびクラックは減少しており、良好な処理層が得られている。いずれの場合もAl濃度は表面に向かって傾斜組成的に分布しており、熱応力による被覆層のクラック発生、はく離を防ぐ効果が期待できる。Table 1に各種処理条件で処理後のAl濃化層の浸透深さについてまとめたものを示す。比較的均一な処理層が得られた、Al:Ti=7:3, 1:1および3:7のものについて、Al浸透深さは混合粉末のAl濃度が大きいほど、また処理温度が高いほど大きくなることがわかった。

3.2 二段階熱処理

1223K 3.6ks等の熱処理を行うことにより鉄基材表面にAl濃化層を形成することができた。しかし、高温雰囲気

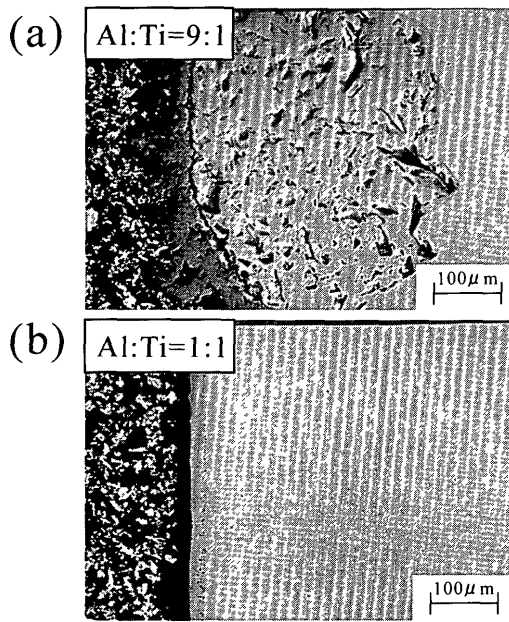


Fig 3 SEM micrographs of coated layer after heating at 1223K for 3.6 ks (a) Al:Ti=9:1 and (b) Al:Ti=1:1.

Table 1. Thickness of aluminum coated layer.

condition	Al Ti				
	9 1	7 3	1 1	3 7	1 9
1223K, 3.6ks	100~500 $\mu\text{m}$	130 $\mu\text{m}$	125 $\mu\text{m}$	65 $\mu\text{m}$	0 $\mu\text{m}$
1273K, 3.6ks	—	250 $\mu\text{m}$	154 $\mu\text{m}$	88 $\mu\text{m}$	—
1323K, 3.6ks	—	250 $\mu\text{m}$	187 $\mu\text{m}$	—	—

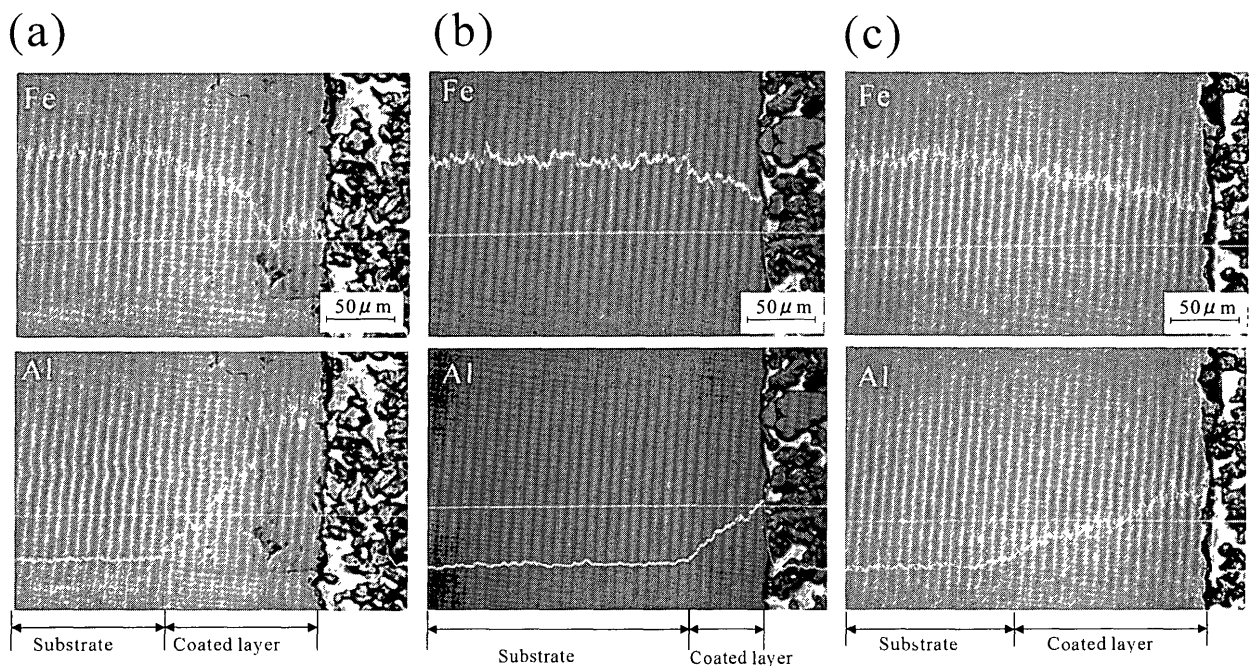


Fig. 4. Concentration profiles of Fe and Al obtained by SEM-EDX line analysis for coating using mixed powder (a) Al:Ti=1:1 made by heating at 1223K for 3.6 ks (b) Al:Ti=3:7 made by heating at 1223K for 3.6 ks (c) Al:Ti=1:1 made by heating at 1323K for 3.6 ks.

中ではAlの内方拡散が促進されて、時間の経過とともに表面のAl濃度が減少し、緻密な酸化保護皮膜を形成できない恐れがある。そこで我々は処理に用いた混合粉末中のAlをできるだけ有効に活用するために、処理時に皮膜最外層がはく離しないような処理条件を検討し、 $Al_3Ti$ 粉末を用いた場合に有効であった二段階熱処理を試みた。混合粉末は1223~1323Kの熱処理時に良好な被覆層を形成した $Al:Ti=7:3$ および $1:1$ を採用した。二段階熱処理を試みた結果、 $Al:Ti=1:1$ の試料には被覆最外層のはく離が生じたが、 $Al:Ti=7:3$ の試料でははく離が起きず、厚い被覆層を形成した。Fig 5は、この二段階熱処理法で作製した表層部の断面SEM組織写真およびEDXライン分析による元素分布測定の結果である。これより、基材近傍の傾斜組成を有するAl濃度層の上部にさらに $500\mu m$ 程度の被覆層が得られたことがわかる。被覆層中は被覆層表面までほぼ一定の組成となっている。表面におけるFe元素濃度は約50 mol%であった。Al元素、Ti元素の分布測定結果もFeと同様に被覆層と基材の界面付近で $100\mu m$ にわたって元素濃度が傾斜していることを示し、被覆層中はほぼ一定の濃度を保って被覆層表面にまで達していた。またFig 6に被覆層を高倍率で観察した結果を示す。SEMのBEI像より、濃淡の異なる2相から構成されていることがわかった。そこでEDXの点分析を行い、この相を測定した結果、 $\tau_2(Al_2FeTi)$ と $FeAl$ であることがわかった。 $\tau_2$ と $FeAl$ の混合相からなる被覆層は加福らの報告により、良好な耐酸化性を示すことが確認されている<sup>2)</sup>。

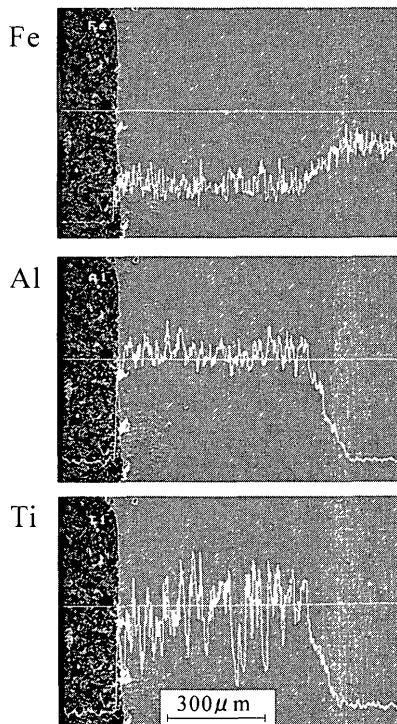


Fig 5 Concentration profiles for Fe, Al and Ti obtained by SEM-EDX line analysis for coating using mixed powder ( $Al:Ti=7:3$ ) made by heating at 1473K for 120 s and subsequently at 1273K for 180 s.

### 3.3 耐熱衝撃試験

被覆試料の耐熱衝撃性を評価するために繰返し加熱冷却試験を行った。まずArを満した石英管に被覆を施した試料を入れ、石英管ごとシリコニット炉を用いて繰返し加熱冷却試験を行った。973Kまで加熱し60s保持して水冷する作業を200回繰返した。試験後、被覆断面をSEMで観察した。試験後の被覆層断面のSEM写真をFig 7に示す。Fig. 7(a)は $Al:Ti=1:1$ の混合粉末で1223K、3.6ksで作製した試料の結果である。写真から被覆層の組織にクラックなどは見られず、変化は見られなかった。また、被覆層と基

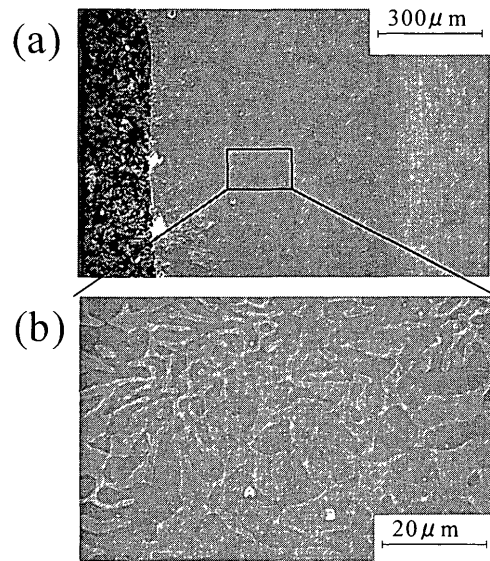


Fig. 6 (a) SEM micrograph of the coated-layer using mixed powder ( $Al:Ti=7:3$ ) made by heating at 1473K for 120 s and subsequently at 1273K for 180 s. (b) Detail of the coated layer. Compositions of A and B phases were analyzed by SEM-EDX.

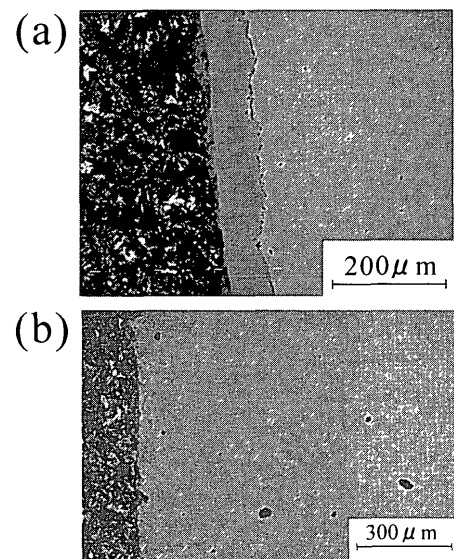


Fig 7. Microstructure of a specimen subjected to the cyclic heating and cooling test. (a) ( $Al:Ti=1:1$ ) made by heating at 1223K for 3.6ks (b) ( $Al:Ti=7:3$ ) made by heating at 1473K for 120 s and subsequently at 1273K for 180 s

材との界面においてもクラックやはく離は確認できなかった。Fig 7(b)は二段階熱処理試料の結果である。写真から被覆層および被覆層と基材との界面ではクラックやはく離は確認できなかった。よっていずれの場合も繰返し加熱冷却に耐性のある被覆がなされたことが確認された。

## 4. 考察

### 4.1 被覆層の形成機構

ここでは被覆層形成過程について考察する。Fig. 8にFe-Al-Ti 3元系液相状態図, Fig. 9に1273KにおけるFe-Al-Ti 3元系等温断面図を示す<sup>5)</sup>。基材に被覆層粉末を塗布した直後の状態では各粉末の粒径の違いから、粒径の小さいTiが大きいAlの間に隙間を満たすような形で存在している。この後、熱処理を施すことでAlは融液となりTi粒の周りを覆う。ここでその接触界面で拡散、反応しTi-Al金属間化合物を形成する。Al粒子は表面を $Al_2O_3$ 膜で覆われているので内部が溶解しても球状を保ちなかなか流れ出さないと予想される。しかし、Tiの存在により、Ti粒子と接触している部分で $Al_2O_3$ 膜が破れ、反応開始が促進されるものと推測している。形成される金属間化合物は主に $Al_3Ti$ と考えられる<sup>6)</sup>。また、その一方で熔融AlはFe基材の表面に達し、AlとFeの接触界面においてAlは基材に対して拡散、反応してFe-Al系金属間化合物の被覆層を形成する。

村上らの研究よりここに形成される被覆層は $Fe_2Al_3$ を中心とする金属間化合物と考えられる<sup>3)</sup>。1323Kまでの熱処理温度では3元系液相状態図より、 $Al_3Ti$ -Fe系には共晶は起こらず融液が生じないため、外側の $Al_3Ti$ を中心とする皮膜は、はく離するものと考えられる。

処理温度を1473Kにした場合にはFig. 8で示されるとおり、 $Al_3Ti$ -Fe間に共晶反応が生じ、多量の融液が形成される。その融液は二段階目のより低温の熱処理によって凝固する。凝固後の組織が $\tau_2+FeAl$ であることから融液の組成はFig. 9に示されるA付近と考えられる。粉末の混合比がAl:Ti=1:1の場合には被覆層の剥離が生じた。原子比で考えると重量比でAl:Ti=1:1のものは原子比はおよそAl:Ti=6.4:3.6となり、 $Al_3Ti$ を形成したと考えると余剰のAlは計算上存在しないが、重量比Al:Ti=7:3のものは原子比はおよそAl:Ti=4:1となり、 $Al_3Ti$ 形成後も余剰のAl融液が存在することになる。Fig. 8より、Feと $Al_3Ti$ を直線で結んだ線上よりも、Feに対してAlが固溶あるいはFe-Al系金属間化合物を形成した場合の方が $Al_3Ti$ を相手にした共晶の融点が高い。このため反応の初期段階ではFeにAlが拡散している方が融液形成に有利であると考えられる。反応の初期段階でFeにAlが拡散し、共晶点を下げFig. 9のA点近傍で融液が発生し、その後反応が進むとともにTiが拡散して、融液の組成がB点に移ったと考えれば説明できる。

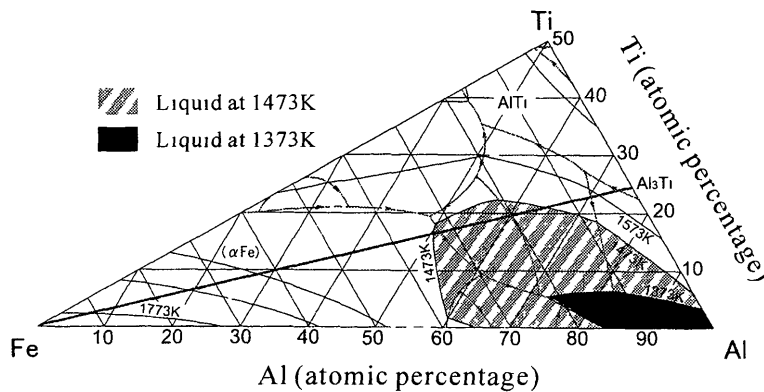


Fig. 8. Phase diagram of Fe-Al-Ti system. Liquid lines were drawn after Ref. 5).

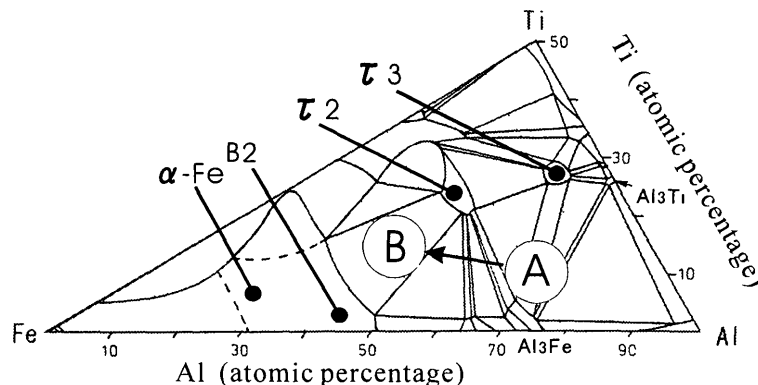


Fig. 9. The isothermal cross section of Fe-Al-Ti system at 1273K.

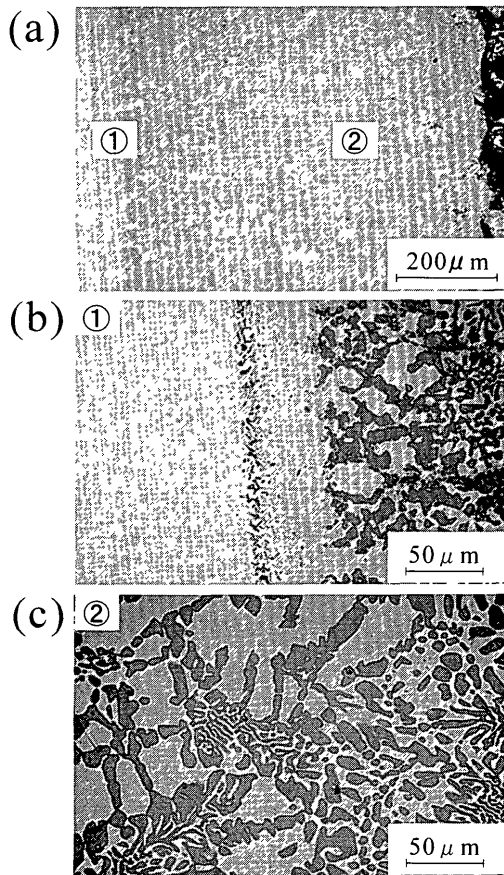


Fig. 10. (a) SEM micrographs of coated-layer applied on S45C. Heat treatment were conducted at 1473K for 120 s and subsequently at 1273K for 180 s. (b), (c) Detail of the coated layer at ① and ②, respectively.

#### 4.2 炭素鋼への応用

前節でAlおよびTi素粉末を用いて純鉄基材上に被覆層を作製できることを示した。本研究の目的は耐高温酸化性そして耐熱衝撃性を兼ね備えた機能性エコー被覆の開発である。よって純鉄以外の鉄鋼材料への被覆を試みることでこのAl, Ti素粉末を用いる被覆法の汎用性を検討した。一般的な実用鉄鋼材料である炭素鋼〔JIS-S45C (0.45C, 0.24Si, 0.76Mn, 0.018S, 0.01Cu, 0.02Ni and 0.13Cr 数字は質量%)〕への被覆を試みた。混合粉末比はAl:Ti=7:3, 熱処理は1473Kでの120s保持とそれに続く1273Kでの180s保持の条件で熱処理を行った。得られた被覆層のSEMによる組織観察結果をFig.10に示す。被覆層はボイドやクラックなどが認められず、良好に形成されたことがわかる。一方、S45C基材中に析出物が確認された。この析出物は純鉄基材を用いた場合には認められないのでTiの炭化物

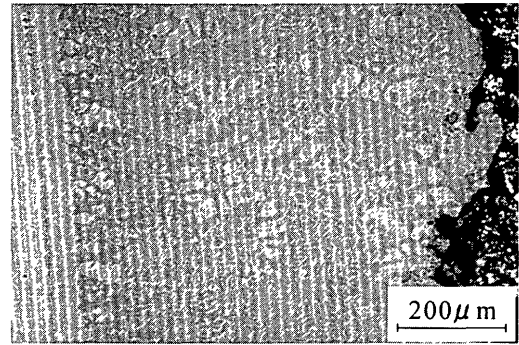


Fig. 11. Microstructure of a specimen subjected to the cyclic heating and cooling test when coating was applied on S45C.

であるTiCであると考えられる。このTiCと思われる析出物はAl<sub>3</sub>Ti粉末を鉄鋼材料に適用した場合にも認められている<sup>2)</sup>。繰返し加熱冷却試験の結果をFig.11に示す。被覆層および被覆層と基材との界面ではクラックやはく離は確認できない。すなわちこの被覆の耐熱衝撃性は良好であり耐高温酸化性も高いと考えられる。以上より二段階被覆法はS45Cに対しても有効であることが確認された。

#### 結論

(1) Al:Ti=3:7, 1:1, 7:3の重量比の混合粉末を塗布し、従来報告されている1273Kより低い、1223Kで熱処理を施すことで、鉄基材表面にAl濃化層を形成させることができた。

(2) Al:Ti=7:3の混合粉末に1473K, 0.12ks, その後1273K, 0.18ksの二段階熱処理を施すことで鉄およびJIS-S45C表面に500 μmのτ<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>FeTi)+FeAl層を形成させることに成功した。

(3) 本研究により形成されたAl濃化層は273~973K, 200サイクルの熱衝撃試験に耐えた。

#### 文 献

- 1) Y Tsuchida, S Kirihara and Y Tomota *ISIJ Int*, **40** (2000), 1030
- 2) H Kafuku, Y Tomota, M Isaka and T Suzuki *Metall Trans A*, **33A** (2002), 3235
- 3) K Murakami, N Nishida, K Osamura and Y Tomota *Acta Mater*, **52** (2004), 1271
- 4) K Murakami, N Nishida, K Osamura, Y Tomota and T Suzuki *Acta Mater*, **52** (2004), 2173
- 5) M Palm, D Inden and N Thomas *J Phase Equilibria*, **16** (1995), 209
- 6) H Fukutomi, M Ueno, M Nakamura, T Suzuki and S Kikuchi *Mater Trans JIM*, **40** (1999), 654