

# 高周波誘導加熱による Ti-Al 系金属間化合物の 燃焼合成コーティング

## *Combustion Synthesis Coating of Ti-Al Intermetallic Compounds Using High-frequency Induction Heating*

岡本 明\* 山川 亮\*\* 池永 明\*\*  
Akira Okamoto Ryo Yamakawa Akira Ikenaga  
曾根 匠\*\*\*  
Takumi Sone

(2008年6月11日 受理)

Using combustion synthesis with high-frequency induction heating, Ti-Al intermetallic compound layers were produced onto spheroidal graphite cast iron substrates. The heating rate was changed; then the coating layers' microstructure, adhesive strength, hardness and wear resistance were evaluated. Because the heating rate affects the combustion synthesis reaction, a large amount of Ti-Al intermetallic compounds formed in the coating layer at higher heating rates, whereas the unreacted phase abounded at a lower heating rate. Fully densified coating layers with good adherence to the substrate formed. Diffusion layers were observed at the bonding interface in all specimens. The high adhesive strength of the coating layer necessitated appropriate diffusion layer thickness, which indicated that the adhesive strength of the coating layer was closely related to the heating rate. All coating layers exhibited higher hardness and better wear resistance than the substrate. Furthermore, the coating layer's hardness and wear resistance improved at a high heating rate.

キーワード：燃焼合成法，コーティング，Ti-Al 系金属間化合物，高周波誘導加熱，接合強度，硬さ，耐摩耗性

### 1. はじめに

20 世紀後半における航空機産業の発展に伴い、また、近年の地球環境問題に配慮して、航空機の軽量化や高強度化が図られてきた。その中でも、エンジンに用いられるタービンプレードの軽量化と耐熱性の向上は特に重要な開発事項である。このような背景の下、Ti-Al 系金属間化合物は、高融点、低密度であり、高温強度と耐酸化性に優れるため、現在タービンプレードに用いられている Ni 基超合金に代わる材料として

盛んに研究が進められてきている。しかし、金属間化合物に特有な脆性の問題が未だ十分に克服できず、自動車用タービンロータ<sup>1)</sup>などのわずかな例を除き、実用化に至っていないのが現状である。

Ti-Al 系金属間化合物の高温強度や耐酸化性を最大限に生かすためには、韌性のある材料基板上にコーティングすることが有効であると考えられる。しかし、このような研究報告はプラズマ溶射<sup>2)</sup>やマグネトロンスパッタ蒸着<sup>3)</sup>を利用する場合などわずかしかない。加えて、それらは非常に高価な装置を使用しており、実用化に大きな障害となる可能性がある。他では、Ni-Al 系金属間化合物皮膜の作製でよく用いられる拡散浸透法<sup>4)</sup>も考えられるが、これは一般的に高温、長

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 元 大阪府立大学大学院工学研究科

\*\*\* 機械金属部(現 東大阪市立産業技術支援センター)

時間の処理が必要となる。

本研究では、Ti-Al 系金属間化合物のコーティングに燃焼合成法を用いた。この方法は、金属粉末を原料とし、加熱時における強発熱反応を利用して金属間化合物を作製するものである。反応は極めて短時間で進行し、融点より低い温度で高融点の金属間化合物を合成できることが大きな特長である。元来は金属間化合物のバルク材の作製および研究によく用いられる方法であるが、コーティングに応用すれば、反応熱を利用して化合物皮膜の生成と同時に基板との接合が期待でき、また、容易に膜厚の制御ができることも利点である。

これまで電気炉加熱によって Ti-Al 系金属間化合物の燃焼合成コーティング<sup>5)</sup>を行ってきた過程で、加熱速度が燃焼合成に大きな影響を及ぼしていることが示唆された。しかし、電気炉で加熱速度を高くするのは容易ではない。したがって、本研究では加熱速度を容易に高くできる高周波誘導加熱装置を用いて球状黒鉛鑄鉄基板上に Ti-Al 系金属間化合物の燃焼合成コーティングを行い、種々の加熱速度が皮膜の組織、接合性、硬さ、耐摩耗性にどのような影響を及ぼしているのか明らかにした。

## 2. 実験方法

### (1) 基板

基板には化学成分を Table 1 に示す FCD450 球状黒鉛鑄鉄を用いた。形状は円板 ( $\phi$  15 mm  $\times$  7 mm) で、コーティング面をエメリー研磨およびバフ研磨 (アルミナ懸濁液使用) で鏡面に仕上げ、アセトン中で超音波洗浄により脱脂した。

### (2) 混合圧粉体

混合圧粉体の成形には、(株)高純度科学研究所製の Ti 粉末 (純度 99.9 %, 粒径約 10  $\mu$ m) およびアトマイズ Al 粉末 (純度 99.9 %, 粒径約 10  $\mu$ m) を用いた。これら 2 種類の粉末を Ti-50at.%Al の配合比になるように秤量し、十分に混合させた後、金型を用いて上下パンチにより室温で圧縮し、円板形状の Ti-Al 混合粉末圧粉体を成形した。圧縮は 500 MPa, 300 s で行い、 $\phi$  10 mm  $\times$  1.5 mm になるように混合粉末の投入量を

Table 1 Chemical composition of spheroidal graphite cast iron substrate.

C	Si	Mn	P	S	Mg
3.50	2.56	0.28	0.021	0.006	0.039

調整した。

### (3) ホットプレス (コーティング)

成形した混合圧粉体を FCD450 球状黒鉛鑄鉄基板上に配置し、高周波誘導加熱装置を用いて大気中にてホットプレスすることにより、FCD 基板上に Ti-Al 系金属間化合物皮膜を作製した。ホットプレスでは、室温で 40 MPa を負荷後 1023 K まで加熱し、10 s 保持後炉冷した。

### (4) 評価方法

コーティングした試料をコーティング面に垂直に切断し、エメリー研磨およびバフ研磨で鏡面に仕上げ、光学顕微鏡により組織観察を行った。皮膜の相の解析は、皮膜表面からの X 線回折 (管球 Cu, 管電圧 30 kV, 管電流 30 mA) により行った。元素分析については、電子線マイクロアナライザー (EPMA) による面分析 (加速電圧 20 kV, 照射電流  $10^{-7}$  A) を行った。接合強度については、試料をコーティング面に垂直に半分に切断して試験片とし、Fig. 1 に示す治具を用いてインストロン試験機により圧縮せん断応力を測定した。硬さは、皮膜断面をマイクロビッカース硬さ計 (押し込み荷重 0.981 N, 押し込み時間 25 s) で測定した。耐摩耗性は、Fig. 2 に示す pin-on-disk 型摩耗試験機を用いて、大気中、無潤滑で測定した。この場合のみ、異

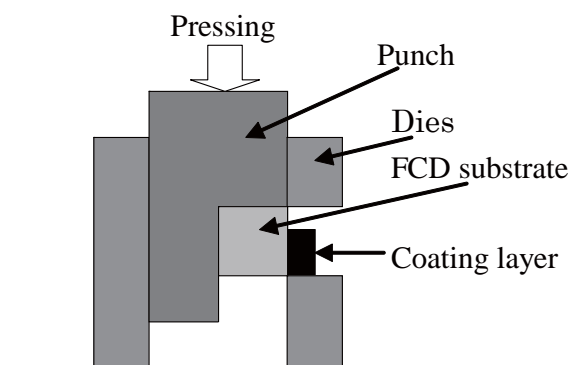


Fig. 1 Schematic illustration of shear test equipment.

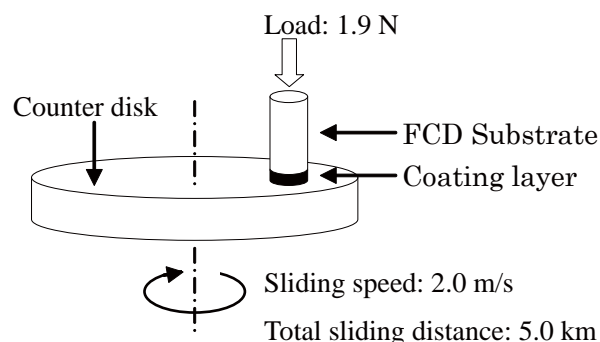


Fig. 2 Schematic illustration of the pin-on-disk type sliding wear test machine.

なる形状のFCD基板(φ 6 mm × 15 mm)と圧粉体(φ 6 mm × 1.5 mm)を用いてコーティングを行い、試験片とした。相手材には焼きなましをした硬さが約160 HVのS45C鉄鋼材料を用いた。摩耗試験前に試験片、相手材ともにエメリー研磨を行った。耐摩耗性の評価は、摩耗による重量減により行った。

### 3. 実験結果および考察

燃焼合成反応は必ず発熱を伴う。したがって、加熱速度が燃焼合成に何らかの影響を及ぼしているとすれば、発熱量の大きさの変化となって表れる。そこで、種々の加熱速度でホットプレスを行い、圧粉体の温度変化を調べた。Fig. 3にその結果を示す。図から明らかかなように、加熱速度が大きい48.3, 90.6 K/sの場合には、930 K付近から発熱による明瞭な温度上昇が認められる。しかし、加熱速度が小さい12.0, 24.2 K/sでは温度上昇はほとんど認められない。この結果より、加熱速度の増大が燃焼合成反応の促進に寄与すると推測できる。

Fig. 4に生成した皮膜表面から得られたX線回折図形を示す。比較のために、電気炉加熱によって作製した試料についても同図に記載した。Ti-Al系金属間化合物と未反応Tiのピーク強度の比に注目すると、高周波誘導加熱の方が電気炉加熱の場合よりも化合物の生成割合が高い。また、高周波誘導加熱のみで比較すると、加熱速度が大きい方が化合物の生成割合が高い。Fig. 3の結果と併せると、加熱速度の増大による燃焼合成反応の促進は、未反応相が少なく化合物相の多い皮膜の生成に寄与すると言える。したがって、高周波誘導加熱は燃焼合成コーティングに有効であることが確認できた。

Fig. 5に試料の界面近傍の光学顕微鏡組織を示す。全ての加熱速度において、皮膜に燃焼合成特有の空隙はほとんど認められず、緻密な組織が生成していることがわかる。また、界面についても亀裂等は認められず、FCD基板との接合性は良好である。

Fig. 5において、界面には数μmのFe-Al系金属間化合物からなる拡散層<sup>6,7)</sup>が認められるが、これは接合強度と深く関連している可能性が高い。そこで、種々の加熱速度における界面の接合強度と拡散層厚さについて調べた。Fig. 6にその結果を示す。拡散層厚さは、加熱速度の増大とともに減少している。これはFig. 4に示すように、加熱速度が増大すると皮膜中のTi-Al系金属間化合物の生成が促進され、基板へ拡散するAl量が小さくなったためと考えられる。一方、接合

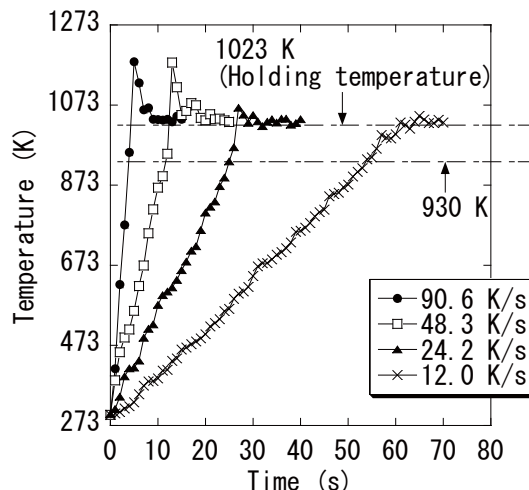


Fig. 3 Temperature variation of the powder compacts during hot-pressing.

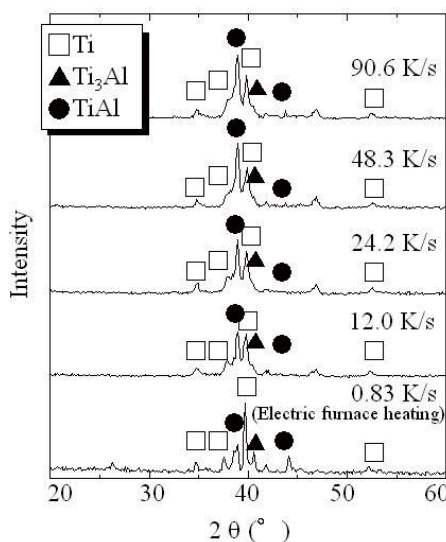


Fig. 4 X-ray diffraction patterns obtained from coating layers synthesized with various heating rates.

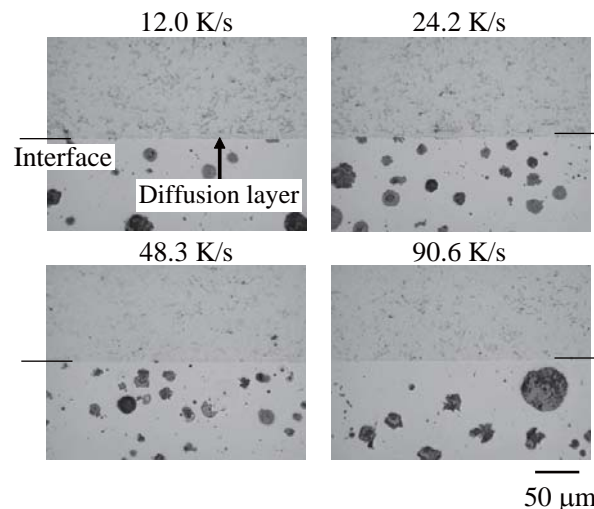


Fig. 5 Cross-sectional optical micrographs of coating layers on an FCD substrate at various heating rates.

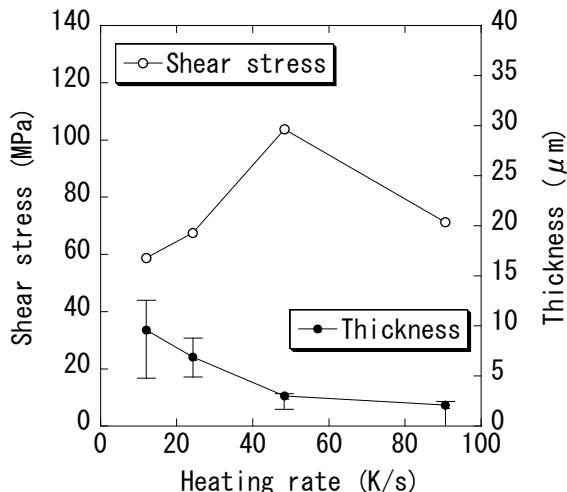


Fig. 6 Relation between thickness of diffusion layer and shear stress at various heating rates.

強度は 48.3 K/s で最大値を示しており、拡散層厚さと傾向が一致しない。この詳細については以下で考察する。

12.0, 48.3 K/s で作製した皮膜の接合強度を測定した後、破断面の X 線回折測定を行い、さらに破断面を約 1 μm ずつ研磨除去するごとに X 線回折測定を行った。Fig. 7 にその結果を示す。いずれの加熱速度においても、Al<sub>3</sub>Fe の回折ピークが基板、皮膜の両側の破断面から検出されており、界面の破断が Al<sub>3</sub>Fe 拡散層内で生じていることがわかる。Al<sub>3</sub>Fe は脆弱であることから、12.0 ~ 48.3 K/s の範囲では拡散層が薄いほど、即ち加熱速度が大きいほど接合強度は高くなると考えられる。

しかし、最大の加熱速度 90.6 K/s の場合、拡散層厚さは最小であるにもかかわらず、接合強度は 48.3 K/s の場合より低下した。この理由を明らかにするために、48.3, 90.6 K/s で作製した皮膜の拡散層近傍を電子線マイクロアナライザーを用いて元素分析した。Fig. 8 にその結果を示す。Fe の X 線像にその特徴が最もよく表れているが、90.6 K/s では拡散層が極めて薄い、または、ほとんどない箇所が認められる。しかし、48.3 K/s では厚さは一定ではないものの、拡散層は全界面で認められる。このことより、90.6 K/s では拡散層がほとんど生成していない箇所が接合強度を低下させたと考えられる。即ち、Al<sub>3</sub>Fe は脆弱な化合物であるが、良好な界面の接合性を確保するためには、ある程度の厚さの Al<sub>3</sub>Fe 拡散層が必要不可欠であると推測される。

Fig. 6, 7, 8 をまとめると、本実験では、最も高い接合強度が得られるのは界面に 1 ~ 3 μm 程度の厚さ

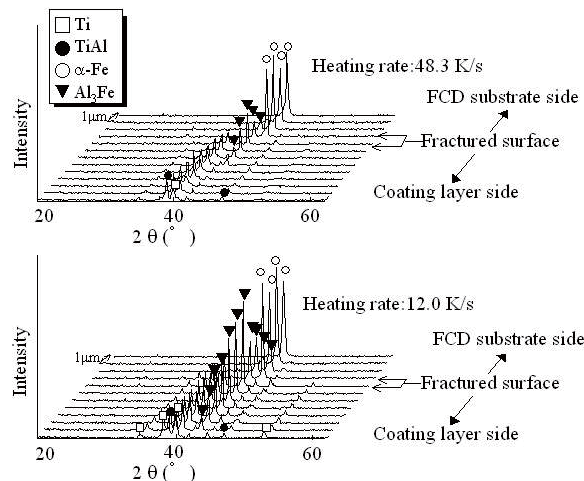


Fig. 7 X-ray diffraction patterns obtained from various locations of coating layers after shear test.

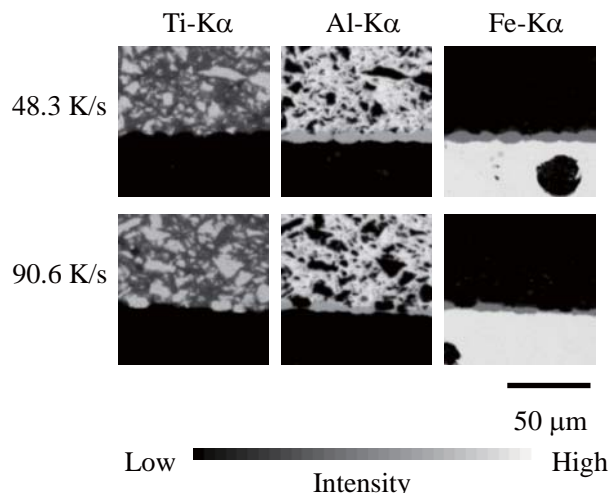


Fig. 8 EPMA analysis result of bonding interface.

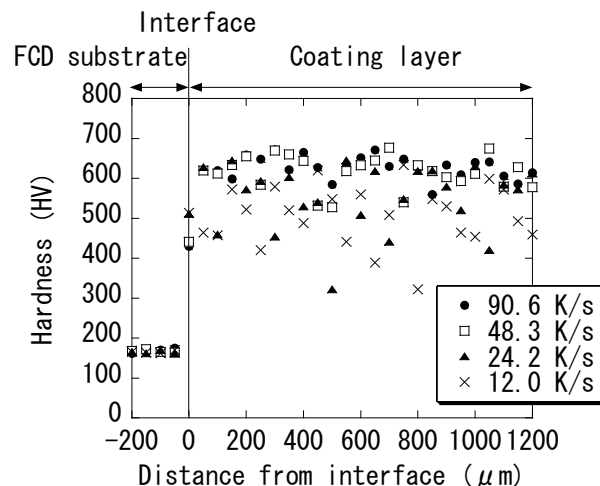


Fig. 9 Vickers hardness distribution of bonding interface.



の  $\text{Al}_3\text{Fe}$  拡散層が生成する場合であり、拡散層がそれより厚い、または、極めて薄くしか認められない場合には接合強度は低下することがわかった。

Fig. 9 に試料断面のビッカース硬度分布を示す。全ての加熱速度において、皮膜は FCD 基板よりも高い硬度を示した。これは Fig. 4 に示したように、皮膜に Ti-Al 系金属間化合物が生成したことによるものである。加熱速度で比較すると、加熱速度が大きいほど高い硬度を示し、48.3, 90.6 K/s では平均して 620 HV 程度の安定して高い硬度分布を示した。これも Fig. 4 に示したように、加熱速度が大きい場合には Ti-Al 系金属間化合物がより多く生成することによるものである。

Fig. 10 に皮膜の摩耗試験を行ったときの摩耗量と摩耗距離の関係を示す。比較として FCD 基板のみについて摩耗試験を行った結果も同図に記載した。全ての加熱速度において、皮膜は FCD 基板よりも優れた耐摩耗性を有しており、また、加熱速度が大きいほど優れた耐摩耗性を示した。このことは Fig. 9 と深く関連しており、加熱速度が大きい場合に硬度の高い Ti-Al 系金属間化合物がより多く生成することによるものである。以上より、本研究で得られた Ti-Al 系金属間化合物皮膜は FCD 基板の耐摩耗性の向上に有効であることが明らかとなった。

#### 4. まとめ

高周波誘導加熱によって FCD450 球状黒鉛鋳鉄基板上に Ti-Al 系金属間化合物の燃焼合成コーティングを行い、加熱速度が燃焼合成にどのような影響を及ぼすか調べた。得られた結果を以下に要約する。

- (1) 加熱速度が大きい場合に燃焼合成反応はより促進されることが明らかとなり、高周波誘導加熱を用いることが燃焼合成コーティングにおいて有効であることが確認できた。本実験によって、緻密で接合性の良い皮膜が得られ、加熱速度を大きくすることで、未反応相が少なく Ti-Al 系金属間化合物が相対的に多い皮膜を作製できる。
- (2) 皮膜と基板との界面には  $\text{Al}_3\text{Fe}$  拡散層が生成した。

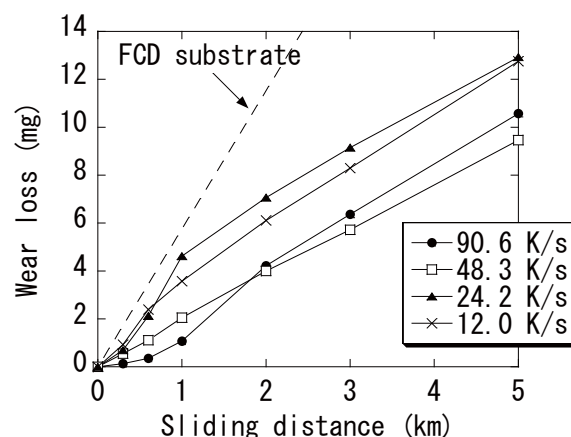


Fig. 10 Wear resistance of coating layers synthesized with various heating rates.

この拡散層は脆弱であるため、厚さが小さい方が接合強度は向上するが、良好な接合性を保持するためには最低限の厚さは必要であると推測される。本実験範囲においては、48.3 K/s で適当な厚さの拡散層が生成しており、最大の接合強度を示した。

- (3) 全ての加熱速度において皮膜は FCD 基板よりも高い硬度と優れた耐摩耗性を示した。加熱速度が大きい 48.3, 90.6 K/s で安定して高い硬度と最も優れた耐摩耗性が得られた。したがって、高周波誘導加熱を用いた Ti-Al 系金属間化合物の燃焼合成コーティングが FCD 基板の表面改質に有効であることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 恵比寿 幹, 寺川幸治, 茨木誠一: 三菱重工技報, **41**, No.1 (2004) p.40.
- 2) Y. Hoshiyama, H. Miyake, K. Murakami and H. Nakajima: Mater. Sci. Eng. A, **333** (2002) p.92.
- 3) J. Hampshire, P. J. Kelly and D. G. Teer: Thin Solid Film, **420-421** (2002) p.386.
- 4) 木村 隆, 粟根 徹, Ke Wai Gao, Lijie Qiao, 橋本建紀: 日本金属学会誌, **70** (2006) p.67.
- 5) 池永 明, 山川 亮, 中平 敦, 岡本 明, 曾根 匠: 鑄造工学, **79** (2007) p.17.
- 6) 広瀬 元, 池永 明, 鐘築律夫, 川本 信: 鑄造工学, **72** (2000) p.8.
- 7) 高川貫仁, 桃野 正, 片山 博: 鑄造工学, **68** (1996) p.975.