

微粉末ショット耐酸化表面処理法の開発

川浦宏之, 川原 博, 西野和彰, 斎藤 卓

Development of New Surface Treatment Using Shot Blast for Improving Oxidation Resistance

Hiroyuki Kawaura, Hiroshi Kawahara, Kazuaki Nishino, Takashi Saito

要 旨

低密度で高温強度に優れているTiAl基合金は、自動車エンジン用動弁系、排気系部品への適用の期待が大きい。しかし、800℃以上での耐酸化性が耐熱鋼やNi基超合金に比べ劣っていることが、その実用化を阻む理由の一つとなっている。本稿では、TiAl基合金にWO₃粉末を用いた微粉末ショット処理を行うことにより、950℃での耐酸化性をNi基超合金（Inconel 713C）と同等レベルまで向上できる表面処理法を報告する。

本開発処理は、鋳物の砂落とし、スケール落としなどに汎用されている高圧エア式のブラスト装置を用いて、高圧空気で加速された微粉末を室温で吹付ける簡便な手法である。TiAl基合金にWO₃粉末を用いた微粉末ショット処理（SB；Shot Blast処理）を施すことにより、TiAl表面がWO₃でほぼ覆われた状態となる。酸化雰囲気

気中では、WO₃がTiAl中のAlと優先的に酸化還元反応を起こして、緻密なAl₂O₃皮膜が連続的に形成される。このAl₂O₃皮膜の形成によって、TiO₂とAl₂O₃とからなるポーラスな複合酸化層の形成と酸化スケールの剥離が抑制されるため、TiAl基合金の耐酸化性が著しく向上する。

開発表面処理法による耐酸化性の向上効果は、大気中のみならず排気ガス中でも有効であり、ターボチャージャー・ホイールのような鋳肌のままの複雑形状部品においても、十分な耐酸化性を付与することが可能である。さらに、本開発処理を耐熱Ti合金およびステンレス鋼に適用した場合においても耐酸化性の著しい改善効果があることが明らかとなった。

キーワード

耐酸化性, 金属間化合物, ショットブラスト, 表面処理, 粉末, TiAl基合金, Ti合金, ステンレス鋼

Abstract

A new surface treatment using shot blast with WO₃ powder has been developed. This has been very effective for improving the cyclic oxidation resistance of TiAl-base alloy in air and in an exhaust gas atmosphere of a diesel engine up to 1223K.

This effect is due to the formation of an Al₂O₃ layer in the oxidation atmosphere. The above layer is supposed to be formed as follows: Since the WO₃ powder is repeatedly shot during the surface treatment, a WO₃ layer adhering to the substrate is formed on the surface. This layer causes

the preferential oxidation of aluminum during the early stage of oxidation, resulting in the formation of a sound and continuous Al₂O₃ layer.

The developed surface treatment provides the same oxidation resistance as that of the nickel-base superalloy Inconel 713C up to 1223K, and is applicable for complex-shape parts with as-cast skin surfaces, such as turbocharger wheels. Furthermore, the developed surface treatment is extremely effective for its application to other alloys such as titanium alloys and stainless steels.

Keywords

Oxidation resistance, Intermetallic compound, Surface treatment, Shot blast, Powder, TiAl-base alloy, Titanium alloy, Stainless steel

1. はじめに

近年の自動車は、高出力化とともに地球環境問題からの低エミッション化、低燃費化が強く求められており、これらの課題を達成する上で、エンジン部品の軽量化と高耐熱化の両立が特に有効であり、低密度で高温強度に優れているTiAl基合金は、動弁系、排気系部品への適用の期待が大きい¹⁻³⁾。しかし、1073K以上の耐酸化性は耐熱鋼やNi基超合金に比べ劣っていることが、その実用化を阻む理由の一つとなっている。

TiAlの高温での耐酸化性を改善する方法として、Mo, Nb, Si, W, P, Clなどの第3元素の添加が知られている^{4, 5)}。しかし、Ni基超合金と同等レベルにまで耐酸化性を改善するためには、これらの元素を多量に添加する必要があり、このことはTiAlのもう一つの弱点である、常温での延性をさらに低下させることになる。したがって、合金化のみによるのではなく、表面処理による改善が不可欠である。

TiAlの表面処理法としては、低酸素分圧中での加熱処理⁶⁾、WO₃パック処理⁷⁾など、TiAl中のAlを優先酸化させてAl₂O₃保護被膜を形成させる方法が知られている。しかし、いずれの手法においても、900 以上の繰り返し酸化に対する耐久性は不十分である。一方、プラズマ溶射⁸⁾により、TiAl表面に耐酸化性コーティングを施す方法が報告されている。しかし、(1) 複雑形状部品への均一な被膜の形成、(2) 熱疲労環境下での信頼性、(3) 処理による部品の寸法変化、(4) 処理コスト、などの点で多くの問題がある。以上のように、TiAlに高温耐酸化性を付与できる、信頼性かつ実用性の高い表面処理法はまだ確立されていない。

そこで、筆者らは熱処理を必要とせず、最終仕上げ加工後の部品へ適用可能な手法として、鋳物の砂落とし、スケール落としなどに汎用されているショットブラスト装置を利用した表面処理法 [微粉末ショット処理 (SB処理)] を検討した。その結果、WO₃粉末を用いたSB処理を施すと、TiAl基合金の耐酸化性が飛躍的に向上することを見いだした。本稿では、開発SB処理法をTiAl基合金へ適用した場合の、耐酸化性向上効果とそのメカニズムを述べるとともに、SB処理が耐熱Ti合金、オーステナイト系ステンレス鋼など他の金属材料の耐酸化表面処理法としても有用であることを報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、Table 1に示すTi-47Al (mol%) 合金であり、カルシウムつぼを用いて高周波溶解をした後、金型に

鋳込んで作製した。インゴットから15 × 10 × 3mmの寸法の試験片を切り出し、エメリー紙で1500番まで研磨しアセトンで脱脂洗浄を行った後、以下の表面処理を施した。また、比較材として、Ni基超合金Inconel 713C (Table 2) を用いた。

2.2 微粉末ショット処理 (SB処理)

本研究で紹介する微粉末ショット処理は、鋳物の砂落とし、スケール落としなどに汎用されているショットブラスト装置を利用して、粒径数 μm の微粒子を圧縮空気で加速した粉末を室温で試料表面に衝突させることを特徴とする表面改質法である。Fig. 1に処理方法の概略図を示す。用いた処理粉末は、金属W粉末 (粒径5 μm , 純度99.9%)、およびWO₃粉末 (粒径5 ~ 20 μm , 純度99.9%) である。径6mmのノズルから処理粉末を圧力0.2 ~ 0.6MPaで噴射した。このときの試料とノズルの距離は50mmとし、投射時間は10sec/cm²である。

2.3 耐酸化性の評価

大気中、1173Kおよび1223Kでの繰り返し酸化試験を行った。サイクル時間は、短時間および長時間の2種類とした。短時間サイクルは、Fig. 2に示すように

Table 1 Chemical composition of Ti-47Al specimen.

Al (mol%)	Ti	O	Si (mass%)	Ca
47.4	Balance	0.16	0.01	0.04

Table 2 Chemical composition of Inconel 713C specimen.

(mass%)								
Cr	Mo	Al	Nb	Ti	Zr	C	B	Ni
12.5	4.2	6.1	2.0	0.8	0.1	0.12	0.012	Balance

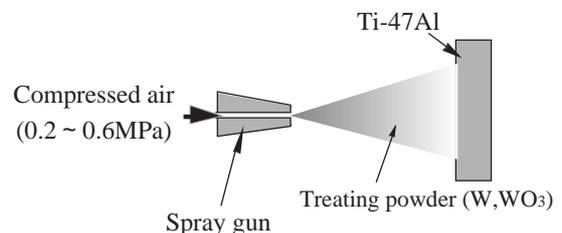


Fig. 1 Schematic drawing of surface treatment using shot-blast equipment.

1.8ksの加熱時間で、長時間サイクルは始めの2サイクルを90ks、以降は180ksの加熱時間で行った。また、排気ガス中酸化試験は、ディーゼルエンジンの排気ガス組成を模擬した混合ガス (Table 3) を導入した透明石英管中で、1223K、18ks加熱のサイクルで行った。一定時間経過後、試料を取り出し、剥離したスケールを含めて重量変化を測定した。

表面処理後および酸化試験後の試料について、X線回折による表面生成物の同定、表面および断面のSEM観察を行った。また、電界放射型オージェ電子分光分析 (AES) を行って、表面および深さ方向の元素分布を調べた。

3. 結果および考察

3.1 SB処理によるTiAl合金の耐酸化性向上

3.1.1 SB処理条件の影響

金属W、あるいはWO₃粉末を用いてSB処理を施したTi-47Al合金の、1173K、大気中での長時間サイクル試験における酸化増量をFig. 3に示す。いずれの粉末を用いたSB処理でも、無処理材に比べて酸化速度が小さくなる。特に、WO₃粉末を用いた処理は、酸化増量が720ksでも2g/m²と極めて少ない値となり、1173Kにおける耐酸化性を著しく改善できることが明らかで

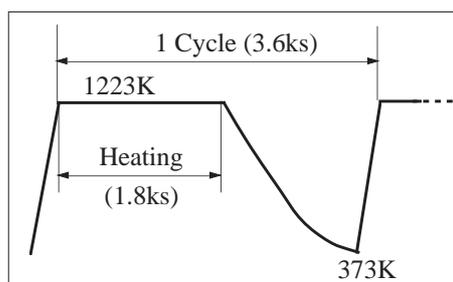


Fig. 2 Temperature versus time curve of short-term oxidation test.

Table 3 Composition of model exhaust gas for oxidation tests.

O ₂	11.2 vol.%
CO ₂	7.4 vol.%
NO	1000 ppm
CO	760 ppm
C ₃ H ₆	600 ppm
SO ₂	300 ppm
H ₂ O	3.5 vol.%
N ₂	Balance

ある。

次に、WO₃粉末を用いてSB処理した場合の、噴射圧力と1223K、大気中での酸化増量との関係をFig. 4に示す。酸化試験は長時間サイクルで、360ks後の酸化増量で整理した。酸化増量は噴射圧力が高くなるに従って減少し、0.4MPaで最少となりさらに圧力を高くしても変わらなかった。そこで、以下では噴射圧力0.4MPaでSB処理を行い (以後、WO₃-SB処理と称す)、種々の試験条件での耐酸化性の改善効果を調べた。

3.1.2 高温酸化特性

Ti-47Al合金にWO₃-SB処理を施した試料の、1223K、大気中短時間サイクル試験での酸化増量を、Inconel 713Cと比較してFig. 5に示す。WO₃-SB処理を施した試料の酸化増量は、Inconel 713Cとほぼ同じ値である。

1223Kでの酸化試験後の外観をFig. 6に示す。無処理の場合では、90ksですでに酸化スケールの剥離が観

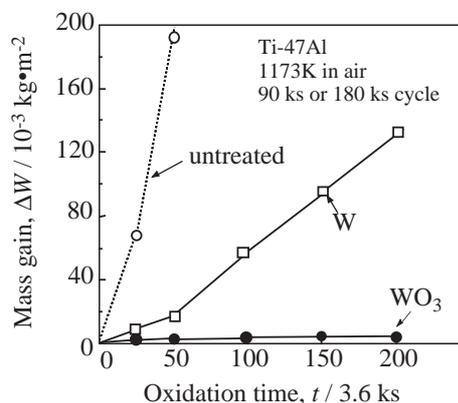


Fig. 3 Mass gain due to cyclic oxidation of Ti-47Al specimens by SB treatment with W or WO₃ powder.

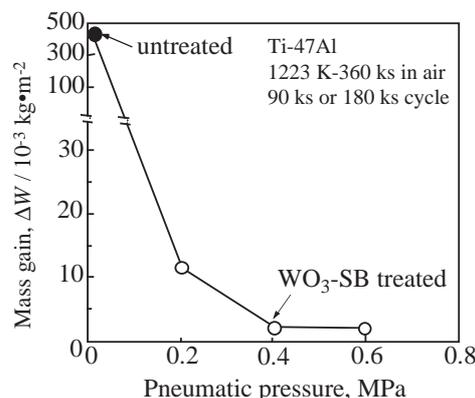


Fig. 4 Relation between pneumatic pressure in shot blast and mass gain of the WO₃-SB treated specimen oxidized at 1223K for 360ks in air.

察された。これに対して、 WO_3 -SB処理を施した場合には、1800ks後でも酸化スケールの剥離はまったく認められなかった。

このように、 WO_3 粉末を用いたSB処理を施すことにより、Ti-47Al合金の1223Kでの耐酸化性をInconel 713Cと同等レベルまで向上できることがわかった。

3.1.3 表面性状解析

Ti-47Al合金に WO_3 -SB処理を施した試料について、1223Kでの酸化試験前後に、表面側からと試料を破断させて断面から観察したSEM写真をFig. 7に示す。酸化後の試料については、酸化時間を7.2ks、180ks、および720ksと変化させたときの酸化皮膜の成長過程を観察した。SB処理後の試料では、 WO_3 粒子が衝突したことによる凹凸のある表面であり (Fig. 7(a))、最表面には明瞭な皮膜は観察されなかった (Fig. 7(b))。

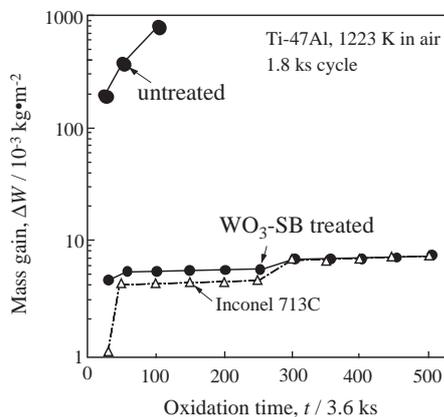
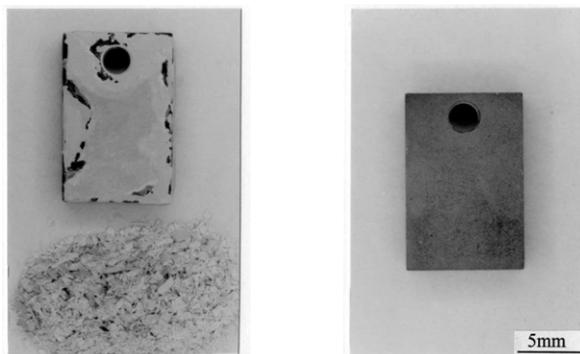


Fig. 5 Mass gain due to cyclic oxidation of Ti-47Al specimens by WO_3 -SB treatment at 1223K.



(a) untreated (after 180 ks) (b) WO_3 -SB treated (after 1800 ks)

Fig. 6 Appearance of untreated (a) and WO_3 -SB treated (b) Ti-47Al specimens oxidized at 1223K in air after the short-term cyclic oxidation tests.

7.2ksの酸化初期には、最表面に粒状の酸化物が生成しており (Fig. 7(c))、 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ の酸化皮膜が形成されていた (Fig. 7(d), 矢印部分)。180ksの酸化試験後には、最表面に粒状の酸化物が存在しており (Fig. 7(e))、また、最表面には約 $5\mu\text{m}$ の粒状の酸化物層、その内側には連続した約 $1\mu\text{m}$ の酸化物層が形成されている (Fig. 7(f), 矢印部分)。酸化時間が720ksと増加しても、最表面に形成される酸化物の粒径、および層の厚さはほとんど変化しない (Fig. 7(g) (h))。その内側には約 $1\mu\text{m}$ の緻密な皮膜が均一に形成されており、皮膜と基材との界面には空隙、クラックなどは観察されなかった (Fig. 7(h), 矢印部分)。

Ti-47Al合金に WO_3 -SB処理を施した試料について、1223Kでの酸化試験前後の表面のX線回折結果を、ピークの強度比でまとめてTable 4に示す。SB処理後には、基材のTiAl、 Ti_3Al の他に、 WO_3 の回折線が認められた。 WO_3 のピーク強度は酸化時間とともに弱くなり、720ks後には検出されなくなる。一方、1.8ksの酸化初期には $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{WO}_3$ 、 Al_2O_3 および TiO_2 が検出され、このうち $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{WO}_3$ のピークは、36ksまでは酸化時間が長くなるとともに強くなるが、36ksを超えると消滅してしまう。逆に、 Al_2O_3 と TiO_2 のピークは、いずれも酸化時間が長くなると強くなるのがわかる。

次に、SB処理後のAESによる深さ方向の分析結果をFig. 8に示す。最表面にはWとOの濃度がともに高い領域が認められる。一方、Fig. 9に示す酸化試験720ks後の試料表面では、Wがほとんど検出されなくなり、最表面側から、(1) O、Al、Tiの濃度がともに高い領域、(2) O濃度が高いままAl濃度が高くなり、Ti濃度が低下する領域、(3) Ti濃度が再び高くなるとともに、Al濃度、O濃度が低下する領域、以上三つの領域が認められる。

このような、SEM観察、X線回折およびAES分析結果から、(1) WO_3 -SB処理によってTiAl表面が WO_3 でほぼ覆われた状態となり、(2) 酸化初期に、 WO_3 がTiAl中のAlと優先的に酸化還元反応を起こして、 WO_3 とTiAlの界面に $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{WO}_3$ および Al_2O_3 が形成され、(3) 酸化が進行すると、 WO_3 は不安定な酸化物なので、時間とともに昇華して消滅していくが、その間に緻密な Al_2O_3 皮膜が連続的に形成されることがわかる。この Al_2O_3 皮膜の形成によって、高温耐酸化性が著しく向上したと考えられる。

3.1.4 タービンホイールへの実用性

WO_3 -SB処理による耐酸化性の向上効果を、ディーゼルエンジンの排気ガスを模擬した雰囲気

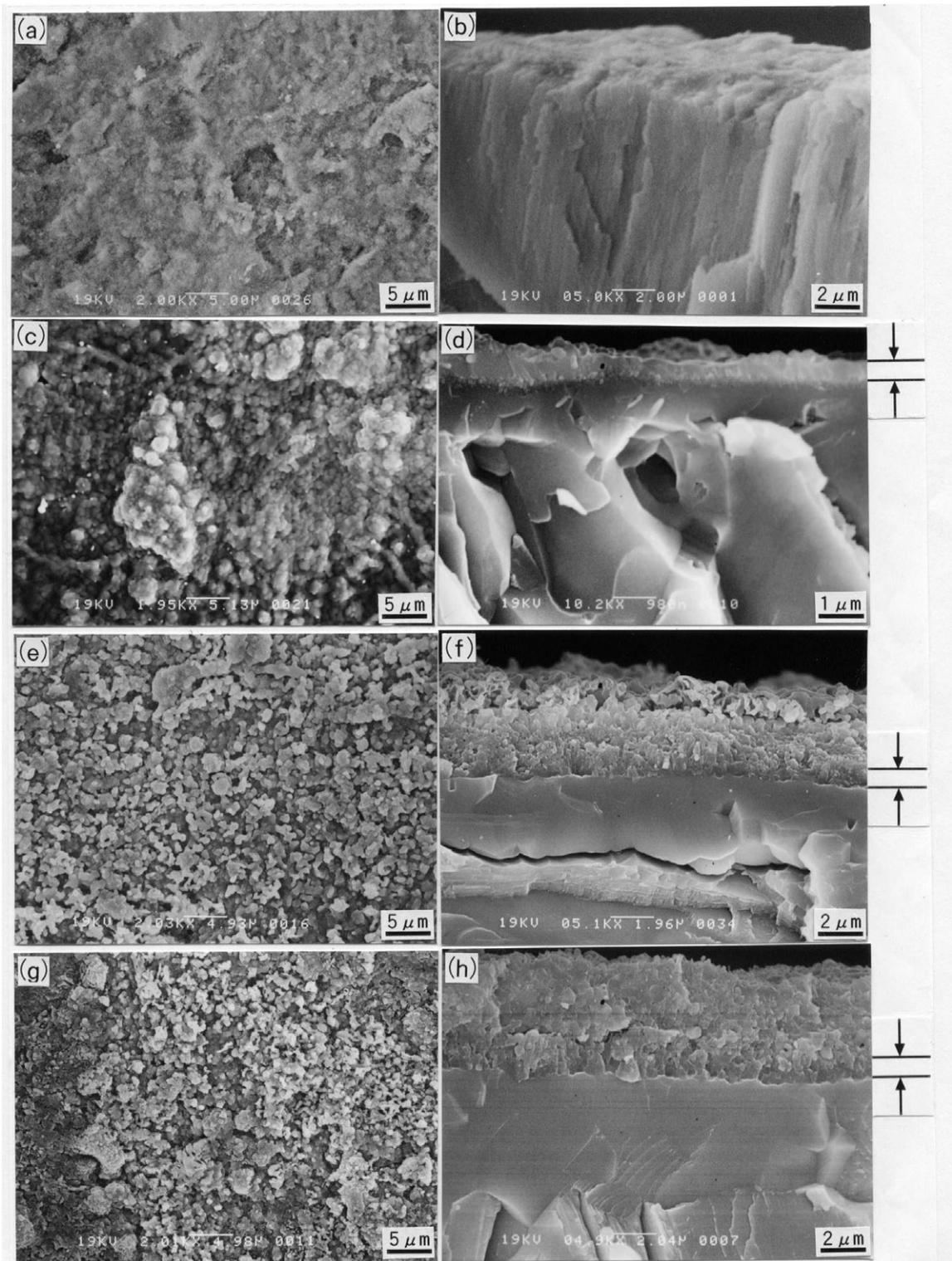


Fig. 7 SEMs of the outer surface and the fractured section of Ti-47Al specimens by WO_3 -SB treatment, before oxidation (a and b), after oxidation at 1223K for 7.2ks (c and d), after oxidation at 1223K for 180ks (e and f), and after oxidation at 1223K for 720ks (g and h).

気中で評価した。Ti-47Al合金にWO₃-SB処理を施した試料の、1223Kでの繰り返し酸化曲線を、Inconel 713Cと比較してFig. 10に示す。SB処理を施した試料の酸化増量は、無処理材に比べて二桁少なく、Inconel 713Cと比べても一桁少くなっている。このことから、SB処理による耐酸化性の向上は、大気中のみならず排気ガス中でも有効であると判断される。

さらに、実部品へ適用可能な表面処理法の条件としては、(1) 複雑形状部品に均一に耐酸化性を付与できること、(2) 鋳肌のままの鋳物部品に適用できること、などが求められる。そこで、Ti-47Al合金の精密鋳造製ターボチャージャ・ホイール（鋳放しのまま）にWO₃-SB処理を適用し、1223K、排気ガス中での繰り返し酸化試験を行った。Fig. 11に示すように、処理を施さない場合にはわずか180ks後で酸化スケールの剥離が生じていた。これに対して、WO₃-SB処理を施すと、

Table 4 Summary of XRD data for WO₃-SB treated Ti-47Al specimens oxidized at 1223K.

Oxidation time	Intensity of detected peak					
	TiAl	Ti ₃ Al	WO ₃	2Al ₂ O ₃ ·5WO ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂
After SB treatment	s	m	s	—	—	—
1223K-1.8ks	s	m	s	w	w	w
1223K-3.6ks	s	m	s	m	m	w
1223K-7.2ks	s	m	s	s	m	m
1223K-36ks	m	s	m	s	m	m
1223K-180ks	m	s	w	—	s	s
1223K-720ks	w	m	—	—	s	s

s=strong, m=medium, w=weak, —=nothing

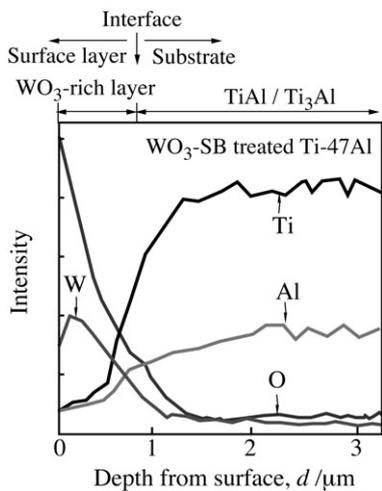


Fig. 8 AES depth profile near the surface of the WO₃-SB treated Ti-47Al specimen.

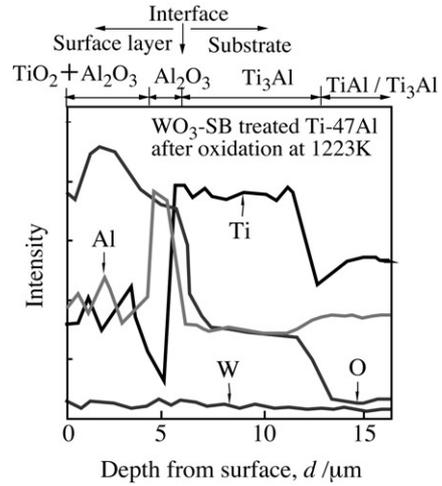


Fig. 9 AES depth profile near the surface of the WO₃-SB treated Ti-47Al specimen after oxidation at 1223K for 720ks.

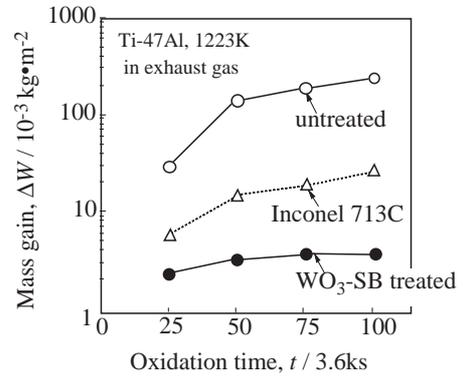
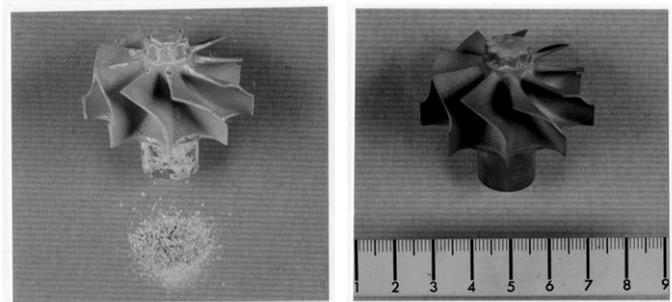


Fig. 10 Mass gain due to cyclic oxidation in exhaust gas of Ti-47Al specimens WO₃-SB treated at 1173K.



(a) untreated (after 180ks) (b) WO₃-SB treated (after 720ks)

Fig. 11 Appearance of untreated (a) and WO₃-SB treated (b) Ti-47Al turbine wheels oxidized at 1223K in exhaust gas atmosphere.

720ks後でもスケールの剥離が認められず、酸化増量も微量であった。この結果から、 WO_3 -SB処理は、鋳肌のままの複雑形状部品に対しても、十分に耐酸化性を付与できることが明らかである。

3.2 開発SB処理の耐熱チタン合金、ステンレス鋼への応用性

他の金属材料に対するSB処理による耐酸化性向上の可能性を検討した。 $MoSi_2$ 、 $NbSi_2$ あるいは WSi_2 粉末を用いてSB処理を施した耐熱Ti合金 (Timetal 1100) の、1073K、大気中での長時間サイクル試験における酸化増量をFig. 12に示す。いずれの粉末を用いてもSB処理を施すと、無処理材に比べて酸化の進行が抑制される。中でも、 $MoSi_2$ 粉末を用いた処理は、酸化増量が720ksで $15g/m^2$ と少ない値となり、1073Kにおける耐酸化性を改善できることがわかった。

$MoSi_2$ 、 $CrSi_2$ あるいは $ZrSi_2$ 粉末を用いてSB処理を施したオーステナイト系ステンレス鋼SUS304の、1223K、大気中での長時間サイクル試験における酸化増量をFig. 13に、酸化試験後の外観をFig. 14に示す。 $CrSi_2$ および $ZrSi_2$ 粉末を用いたSB処理は、無処理材に比べて酸化速度が小さくなり、SUS310Sと同等レベルの耐酸化性に改善できることがわかった。

以上の結果から、本開発処理を耐熱Ti合金およびステンレス鋼に適用した場合にも、耐酸化性の著しい改善効果があることが明らかになった。

4. 結言

TiAl基合金の耐酸化性改善を目的として、ショットプラスト装置を利用した新しい表面処理法を開発

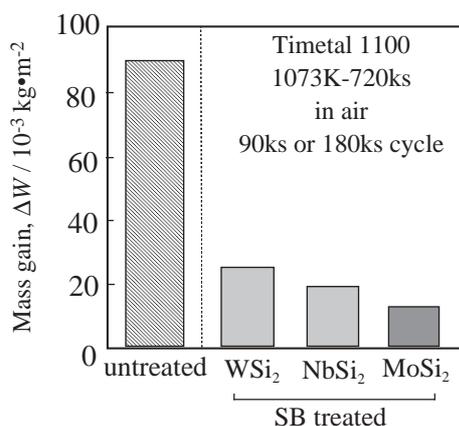


Fig. 12 Mass gain due to cyclic oxidation of Ti alloys by SB treatment with WSi_2 , $NbSi_2$ or $MoSi_2$ powder.

した。得られた結果を以下に要約する。

(1) Wあるいは WO_3 粉末を用いて微粉末ショット処理を施すことにより、Ti-47Al合金の耐酸化性が改善される。中でも、 WO_3 粉末を用いた微粉末ショット処理 (WO_3 -SB処理) は、耐酸化性を飛躍的に向上させ、1223Kの大気中および排気ガス中での繰り返し耐酸化性をInconel 713Cと同等レベルまで向上させうる。

(2) WO_3 -SB処理では、 WO_3 粉末が表面に繰り返し衝突し、 WO_3 とTiAlとが密着した表面状態を形成する。高温酸化雰囲気中には、 WO_3 はTiAl中のAlを優先酸化

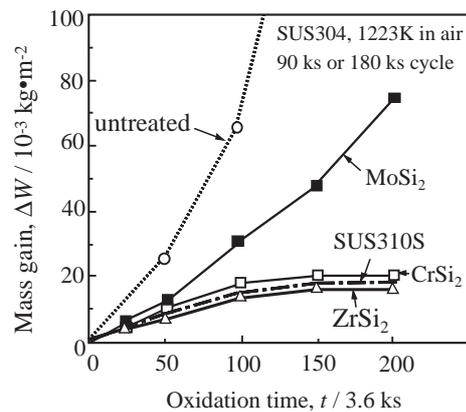
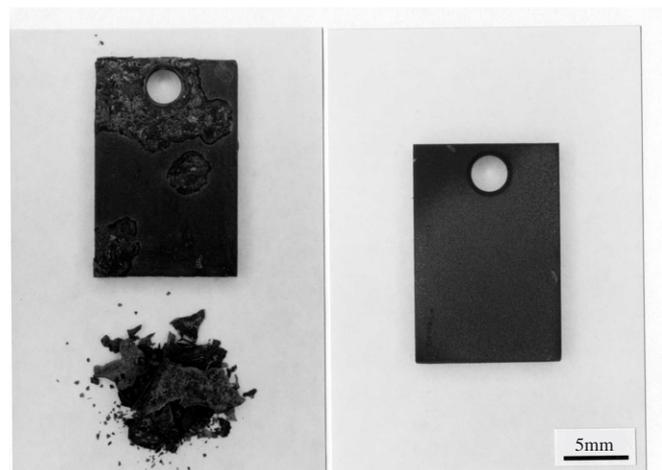


Fig. 13 Mass gain due to cyclic oxidation of SUS304 specimens by SB treatment with $ZrSi_2$, $CrSi_2$ or $MoSi_2$ powder.



(a) untreated (after 180ks) (b) $ZrSi_2$ -SB treated (after 720ks)

Fig. 14 Appearance of untreated (a) and $ZrSi_2$ -SB treated (b) SUS304 specimens after the cyclic oxidation tests at 1223K.

させるための酸素供給源として働くので、酸化還元反応が促進され、 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{WO}_3$ の中間生成物を形成しながら、緻密な Al_2O_3 皮膜が形成されたと推定される。この Al_2O_3 皮膜の形成により、高温耐酸化性が著しく向上したと考えられる。

(3) WO_3 -SB処理をタービンホイールのような鋳肌のままの自動車エンジン部品へ適用した場合でも、耐酸化性の著しい改善効果がある。

(4) SB処理は、耐熱Ti合金およびステンレス鋼での耐酸化性の改善に有効である。

参考文献

- 1) Nishiyama, Y., Miyashita, T., Isobe, S. and Noda, T. : "Development of Titanium Aluminide Turbocharger Rotors", High Temperature Aluminides and Intermetallics, Ed. by Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., and Stiegler, J. O., (1990), 557, The Minerals, Metals & Materials Society
- 2) Dowling, W. E. Jr., Allison, J. E., Swank, L. R., Sherman, A. M. : "TiAl-Based Alloys for Exhaust Valve Applications", SAE Tech. Pap. Ser., No.930620, (1993)
- 3) Maki, K., Ehira, A., Sayashi, M., Sasaki, T., Noda, T., Okabe, M. and Isobe, S. : "Development of a High-Performance TiAl Exhaust Valve", SAE Tech. Pap. Ser., No.960303, (1996)
- 4) Taniguchi, S. and Shibata, T. : "Influence of Additional Elements on the Oxidation Behaviour of TiAl", Intermetallics, 4(1996), S85
- 5) 志田善明, 上月康裕, 永田辰夫 : "1023Kおよび1073KにおけるTiAlの耐酸化性に及ぼす添加元素の影響", 日本金属学会誌, 61-12(1997), 1365
- 6) 吉原美知子, 鈴木徹也, 田中良平 : "TiAlの低酸素分圧熱処理およびアルミニウム拡散浸透による耐酸化表面処理", 鉄と鋼, 77(1991), 274
- 7) 穴田博之 : "WO₃/パック処理によるTiAlの耐酸化性改善", 第101回腐食防食シンポジウム, (1994), 28
- 8) Brady, M. P., Brindley, W. J., Smialek, J. L. and Locci, I. E. : "The Oxidation and Protection of Gamma Titanium Aluminides", JOM, 48-12(1996), 46

(2000年8月30日原稿受付)

著者紹介



川浦宏之 Hiroyuki Kawaura

生年：1961年。

所属：構造用材料研究室。

分野：金属材料，表面改質技術の開発。

学会等：日本金属学会会員。

1998年日本金属学会技術開発賞受賞。



川原 博 Hiroshi Kawahara

生年：1959年。

所属：軽量化・環境材料研究室。

分野：軽金属材料の研究開発。

学会等：日本金属学会，日本鑄造工学会，軽金属学会会員。

1996年日本鑄造工学会東海支部堤賞受賞。

1998年日本金属学会技術開発賞受賞。



西野和彰 Kazuaki Nishino

生年：1951年。

所属：構造用材料研究室。

分野：金属材料の合金設計・開発。

学会等：日本金属学会，日本鑄造工学会会員。

1998年日本鑄造工学会技術賞受賞。

1998年R&D100選受賞。

1998年日本金属学会技術開発賞受賞。

1999年日本鑄造工学会小林賞受賞。



斎藤 卓 Takashi Saito

生年：1950年。

所属：材料1部。

分野：金属材料の合金設計・開発。

学会等：日本金属学会，日本鉄鋼協会，英国 Institute Materials会員。

1994, 1995, 1996, 1998年日本金属学会技術開発賞受賞。

1996年, 1998年R&D100選受賞。

1999年日本材料学会技術賞受賞。

1999年素形材産業技術賞受賞。

工学博士。