研究ノート

チタンの耐熱ホウロウ被覆について

山 田 敏 夫*・増 井 寛 二*

Heat-resistant Enamel Coating of Titanium

Toshio YAMADA and Kanji MASUI

1. 目 的

Ti は耐食性にすぐれ、軽量でかつ強度があるため構造用材料、化学工業材料、海洋工業材料などとして多方面に用いられている。Ti は 400°C 以下では保護性酸化皮膜を形成するが、600°C 以上になると酸化皮膜のポーリングにより酸化速度が大きく、耐酸化性が劣化する欠点がある。この Ti の酸化防止のためのホウロウ被覆に関する文献は、ここ15年間ソ連の報文およびパテントが若干みられる程度である^{1)~4)}。

本実験では Ti のホウロウ被覆による耐酸化性向上を目的として、まず Ti 地金との密着性良好なフリットの開発を試みた。SiO₂ を net work former の基本成分とする各種フリット 51 種を製造して検討した結果^{注)}、Ti 地金と密着性の良好なフリットを得たので、このフリットの密着性および耐酸化性について報告する。

2. 方 法

試料は純 Ti 板(神戸製鋼所製造)を用い、その大きさは 5×1cm²、厚さ 1mm とした。試料の前処理としてはパーコクリーナーの水溶液(浴温 60~65°C、30分間)で脱脂、水洗した。なお、基板表面処理法として他にクロメート処理、陽極酸化処理、大気酸化処理、水ガラス処理についても検討を行なったが、その密着性は大差がなかった。フリットの組成を表 1 に示す。フリットは 1 級試薬を表の組成に調合しルツボに入れ、1300°C で熔融後 1400°C で清澄し、水中に投入して製造した。フリットと水を 1 対 1 の割合で混合、粉碎(-200メッシュ)

したものスリップとし、これを Ti 板に塗布 50°C で乾燥した。焼成温度は 900°C、1000°C および 1080°C で、焼成時間をそれぞれ 1 分~20 分の範囲で変化させて焼成し試料とした。

ホウロウの密着性は各試料を 700°C に保持した電気炉中で 30 分間保った後、15°C の水中に投入しその熱衝撃によるはく離の有無で判定する熱衝撃試験を用いた。また、Ti 地金とガラスの界面での状態を調べるため、EPMA を用いて Ti 地金→ガラスの方向に Ti、Si の線分析を行なった。

耐酸化性試験には、Ti 板の全表面にホウロウ被覆したものと Ti 板のみの二つの試料を用いた。これらの試料は 700°C に保持した電気炉中で、それぞれ 10、100、500、1000 および 1500 分と保持時間を変え、各時間ごとの単位面積当りの重量増加を測定して耐酸化性を比較した。

Table 1 Composition of the frit for titanium.

3. 結 果

熱衝撃試験では、900°C 1 分間焼成の試料は Ti 地金よりホウロウが完全にはく離する。しかし、10、20 分と焼成時間が長くなると、はく

composition	wt%
SiO ₂	60.0
Al ₂ O ₃	5.5
Na ₂ O	19.5
CaF ₂	6.0
ZrO ₂	4.0
TiO ₂	5.0

注) フリット成分を SiO₂ (43~65%), Al₂O₃ (2~15%), Na₂O (0~20%), K₂O (0~29%), Cr₂O₃ (0~5%), ZrO₂ (0~5%), Li₂O (0~9%), CaO (0~21%), CaF₂ (0~7%), B₂O₃ (0~15%), TiO₂ (0~20%), MnO₂ (0~3%), NiO (0~6%), CoO (0~3%), ZnO (0~2%) の範囲で変化させた。

* 名古屋工業大学 材料開発研究施設 (〒466 名古屋市昭和区御器所町)
Materials Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology (Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466)

離部分が1分間のものに比較して少なくなる。1000°Cで1～20分間焼成の試料は全く離しなかった。一方1080°C焼成のものは、焼成時間に関係なく黒色ガラス状物質がTiとホウロウの界面に生成しているのが観察された。用いたフリットは無色透明であるが、焼成時間が長くなるほど黒色化が進行する。この黒色化がまったく起らない焼成温度、焼成時間では密着性は不良であった。

図1は1080°C、20分間焼成した試料のTi-界面-ガラスのTiおよびSiのEPMA線分析の結果を示す。Siは界面で一つのピークを示し、かつTiもフリット中への拡散が認められる。X線回折で、界面において Ti_5Si_3 とTiOが検出される事とあわせ、フリット中の SiO_2 がTi地金と下記のように反応して Ti_5Si_3 の金属間化合物(中間層)を形成しているものと考えられる。この中間層の形成状態によって密着性の良否が大きく異なるものと推察される。

図2に耐酸化試験結果を示す。図からわかるように、Ti試料では加熱時間が増加するとほぼ直線的に酸化量が増しているが、ホウロウ被覆した試料では重量増加がみられず、この温度、この処理時間では耐酸化性の良い事を示している。(1979-10-8 受理)

文 献

- 1) A. Ya. Stsmntskoea, I. B. Bankoeskaya, I. S. Antsmoe, M. M. Ptsryumko and Y. G. Sokoloe; Mechanism of Reaction of Ti with Silicate Coatings, Zh. Prikl. Khim., **44**, 1929 (1971)
- 2) V. S. Kheifets; Interaction of Ti with Easily Fusible Vitreous Enamel, Zh. Prikl. Khim., **45**, 210 (1972)
- 3) A. A. Appen, A. Ya. Sitnikova; Heat Resisting Enamel of Ti, USSR Pt. 206024
- 4) A. I. Avgustinik, G. I. Zhuravlev; Ceramic Coating for Protecting Ti and Its Alloys from Gas Corrosion, USSR Pt. 252569

Fig. 1 X-ray intensities of Si-K α and Ti-K α , line-scanned across the boundary between the Ti plate(left) and enamel (right) by using electron probe micro-analyzer. Firing condition; 1080°C, 20min, in air.

Fig. 2 Oxidation time vs. weight gain of Ti and enameled Ti at 700°C in air.