

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22 年 6 月 9 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760486

研究課題名 (和文) 熔融塩を媒体とした Zr と Al および Hf と Al の同時電析法の確立

研究課題名 (英文) Formation of Synchronous Electrodeposition of Al-Zr and Al-Hf from molten salt

研究代表者 福本倫久 (FUKUMOTO MICHIHISA)

秋田大学・工学資源学部・材料工学専攻・講師

研究者番号：20343064

研究成果の概要 (和文)：

Al と Zr および Al と Hf の同時電析により金属 Ni 上に Zr または Hf を含む Ni アルミナイド層の形成を試み、この層で被覆された Ni の耐サイクル酸化性を調べた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) NaCl-KCl に 3.5 mol% の AlF_3 と 0.05 mol% の ZrF_4 を添加した浴で Al と Zr の同時電析を試みると、基板 Ni 側から Ni_2Al_3 、 NiAl_3 の順に構成される電析層が生成し、表面層の NiAl_3 中にもみ ZrAl_3 粒子が均一に生成していた。一方、NaCl-KCl に 3.5 mol% の AlF_3 と 0.05 mol% の HfF_4 を添加した浴で Al と Hf の同時電析を試みると、基板 Ni 側から Ni_2Al_3 、 NiAl_3 の順に構成される電析層が生成し、表面層の NiAl_3 中にもみ HfAl_3 粒子が均一に生成していた

(2) NaCl-KCl に 3.5 mol% の AlF_3 と 0.05 mol% の ZrF_4 を添加した熔融塩中で -1.5～-1.8 V で Zr と Al の同時電析を行った試料は、1423 K のサイクル酸化試験において、ほとんど質量変化を示さず、極めて高い耐サイクル酸化性を示した。さらに、NaCl-KCl に 3.5 mol% の AlF_3 と 0.05 mol% の HfF_4 を添加した熔融塩中で -1.6～-1.8 V で Hf と Al の同時電析を行った試料においても、1423 K のサイクル酸化試験において、ほとんど質量変化を示さず、極めて高い耐サイクル酸化性を示した。

(3) きわめて高い耐サイクル酸化性を示した、試料では ZrO_2 および HfO_2 は楔状に下地金属に入り込んでおり、下地との密着性の高いスケール形態となった。

研究成果の概要 (英文)：

A Ni aluminide layer containing Zr and Hf was formed on a Ni specimen by the synchronous electrodeposition of Al-Zr and Al-Hf using a molten-salt bath. An electrodeposited layer consisting of Ni_2Al_3 and NiAl_3 layers, for which the ZrAl_3 particles were formed on the surface region, was formed, when the simultaneous electrodeposition of Al and Zr was carried out using the molten NaCl-KCl containing 3.5 mol% AlF_3 and 0.05 mol% ZrF_4 . An electrodeposited layer consisting of Ni_2Al_3 and NiAl_3 layers, for which the HfAl_3 particles were formed on the surface region, was formed, when the simultaneous electrodeposition of Al and Hf was carried out using the molten NaCl-KCl containing 3.5 mol% AlF_3 and 0.05 mol% HfF_4 . The cyclic-oxidation resistance of the Ni specimens covered by the Ni aluminide layer containing the ZrAl_3 and HfAl_3 particles was evaluated in air at 1423 K. The sample covered with the Ni aluminide containing the ZrAl_3 and HfAl_3 particles, which was formed using the melt containing 3.5 mol% AlF_3 -0.05 mol% HfF_4 and 3.5 mol% AlF_3 -0.05 mol% HfF_4 , showed a high cyclic-oxidation resistance. On this sample after the oxidation test, an adhesive scale having a spiked shape, which consisted of Al_2O_3 as the outer layer and ZrO_2 or HfO_2 as the inner layer, was formed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	2,100,000	630,000	2,730,000
21年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：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：*synchronous electrodeposition, molten salt, hafnium, zirconium, aluminum, cyclic oxidation, nickel aluminide, coating*

1. 研究開始当初の背景

これまでAlの熔融塩電析法により各種金属材料の耐酸化性を最善してきた。例えば、基板をNiとしてAlを熔融塩から電析することによって基板Ni表面にはAl濃度の高いNiアルミナイドが生成しコーティングされ、耐酸化性は著しく改善した。しかしながら、NiアルミナイドをコーティングしたNi試料に加熱・冷却の熱サイクルを与えるとNiアルミナイド表面に生成した酸化物、すなわち Al_2O_3 と基板Niとの熱膨張係数の違いにより Al_2O_3 がはく離し、耐サイクル酸化性に乏しいことが明らかになった。Niアルミナイド上に生成する Al_2O_3 のはく離を抑制するためにNi上にAlの電析とともにLa, ZrおよびHfなどを電析することによって耐サイクル酸化性の改善を試みた。その結果、熔融塩を媒体とした電析法によりZrまたはHfを電析し、Niめっきを施し、最後に熔融塩を媒体とした電析法によりAlを電析することによって、ZrまたはHfを少量含むNiアルミナイドが形成され、この試料の耐サイクル酸化性が改善されることが明らかとなった。酸化後の試料の断面を観察すると外部スケールとして Al_2O_3 が生成し、内部酸化物として ZrO_2 または HfO_2 が生成して Al_2O_3 の外部スケールがkey in effectにより下地金属との密着性を高くしていることが認められた。しかしながら、この手法は、ZrまたはHfを電析した後にAlの電析を行うため、熔融塩電析を二回行っている。

2. 研究の目的

本研究では、コーティングプロセスの簡略化を目的に、熔融塩電析を1プロセスでAlとZrまたはAlとHfの電析できる同時電析法の可能性を検討することにした。本研究では、Niを基材として、NaCl-KClベース浴に AlF_3 と ZrF_4 または HfF_4 を添加してAlとZrまたはAlとHfの同時電析を行うことでZrまたはHfを含むNiアルミナイドのコーティングを試みた。AlとZrまたはAlとHfの同時電析を施した試料については、耐サイクル酸化性を1423 Kの大気中で評価した。

3. 研究の方法

カソード基板試料には厚さ1 mmの金属Ni板を約10 mm×10 mmの面積に切断したものを使用した。試料表面はエメリー紙800番まで研磨した後、アセトン中で超音波洗浄することにより調整した。Ni試料の上端部には、リード線として直径 $\phi 0.5$ mmの白金線をつないだものを試料極とした。この場合、白金線が熔融塩と接する部分に被覆材の被覆は行わなかった。また、Ni試料にも被覆材を被覆せず、試料全体が熔融塩と接するようにした。対極のアノード電極には、直径 $\phi 6$ mm、長さ約50 mmの黒鉛棒を使用した。電解浴には、AlとZrの同時電析では3.5 mol%の AlF_3 と0.05 mol%の ZrF_4 を添加した等モル組成のNaCl-KCl混合塩を使用した。一方、AlとHfの同時電析は3.5 mol%の AlF_3 と0.05 mol%の HfF_4 を用いて電析を行った。NaCl, KCl, AlF_3 , ZrF_4 および HfF_4 には市

販の特級試薬を使用し、NaClおよびKClについては混合する前に543 Kで86.4 ksの真空乾燥処理を行った。

セル容器には内径φ35 mm、高さ158 mmのアルミナ製のつぼを使用した。このセルをさらに外径φ63 mm、高さ300 mmの石英製の管に入れ、縦型電気炉中に設置した。照合電極、熱電対用保護管を設置したセル容器中に混合塩を入れ、これを昇温した。塩が熔融し、浴温度が1023 Kに達した後、実験直前に基板の試料極ならびに対極を浴中に浸漬した。電気化学測定に際しては、混合塩の昇温前に、高純度 Ar ガスをセル中に導入し、セル中を Ar 雰囲気にした。混合塩の昇温中ならびに電析実験中には Ar ガスを流速 $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ でセル中に流し込んだ。照合電極には、外径φ6 mm、長さ500 mmのムライト管（株）ニッカトー、NC 保護管）の中に NaCl-KCl-AgCl(45:45:10 mol%)混合塩を入れ、この中に Ag 線を浸漬したものを使用した。

Al と Zr および Al と Hf の同時電析は-1.5 ~ -1.8 Vで行い、さらに時間は1.2 ksとした。

電析実験後、電解浴から試料を取り出し、試料表面に付着した塩を水洗いにより除去した後、試料表面、断面を走査型電子顕微鏡(SEM)ならびに電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)により観察、分析した。さらに電析物の同定を、X線回折法により行った。X線源にはCuKα線を使用した。

電析処理後の試料の耐サイクル酸化性を評価するため、電析処理した Ni 試料と未処理の Ni 試料について大気中、1423 Kで1サイクル、3.6 ksのサイクル酸化試験を行った。

4. 研究成果

3.1 コーティング層の形態および組成

Fig.1 に NaCl-KCl-3.5 mol%AlF₃-0.05 mol%ZrF₄ 熔融塩中で Zr と Al の同時電析を行ったときの試料断面を示す。これより、全ての電位において基板 Ni 側から Ni₂Al₃、NiAl₃ の順に生成し、NiAl₃ 中に ZrAl₃ が生成した。なお、ノジュール状に部分的に電着した。

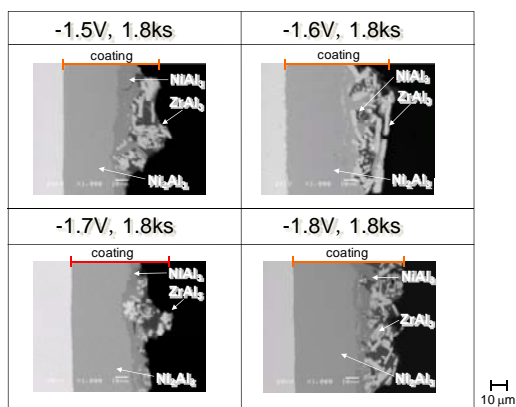


Fig.1 Cross-sectional micrograph of Ni specimen with Al and Zr deposits in the NaCl-KCl containing 3.5 mol%AlF₃ and 0.05 mol%ZrF₄.

ていることがわかる。

一方、Fig.2 に NaCl-KCl-3.5 mol%AlF₃-0.05 mol%HfF₄ 熔融塩中で Hf と Al の同時電析を行ったときの試料断面の SEM 写真を示す。これより、-1.5 V では基板表面に Ni₂Al₃ が生成しているが、-1.6 ~ -1.8 V と電位を低くすると Ni₂Al₃、NiAl₃ の順に生成し、NiAl₃ 中に HfAl₃ が生成した。なお、HfAl₃ は均一に分散して電着していた。

3.2 コーティング試料の耐サイクル酸化性

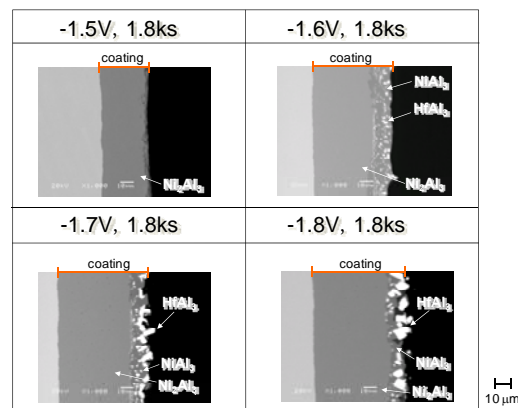


Fig.2 Cross-sectional micrograph of Ni specimen with Al and Hf deposits in the NaCl-KCl containing 3.5 mol%AlF₃ and 0.05 mol%HfF₄.

Fig.3 に Al と Zr の同時電析処理を施した試料の 1423 K、大気中におけるサイクル酸化試験の結果を示す。比較のために未処理材および Al のみの電析処理を施した試料の結果についても示す。未処理試料では、時間の経過とともに酸化増量が大きく増加した。また、Al のみの処理では、30 サイクル付近から徐々に酸化増量が減少した。一方、Al と Zr の同時電析を施した試料では酸化増量の大きな変化は観察されなかった。

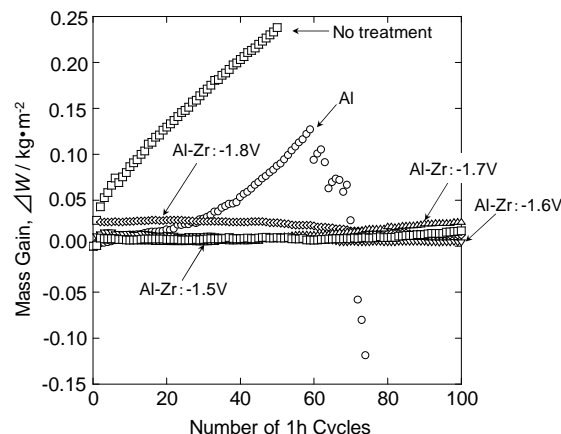


Fig.3 Mass change-time curves of Ni specimens with and without Al-Zr deposit during cyclic oxidation at 1423 K in air.

Fig.4 に Al と Hf の同時電析処理を施した試料の 1423 K、大気中におけるサイクル酸化試験の結果を示す。-1.5 V では Al のみの電析処理よりも酸化増量は小さいが、サイクル数の増加に従い、徐々に酸化増量が増加する。一方、-1.6 ~ -1.8 V では酸化増量に大き

な変化は観察されなかった。

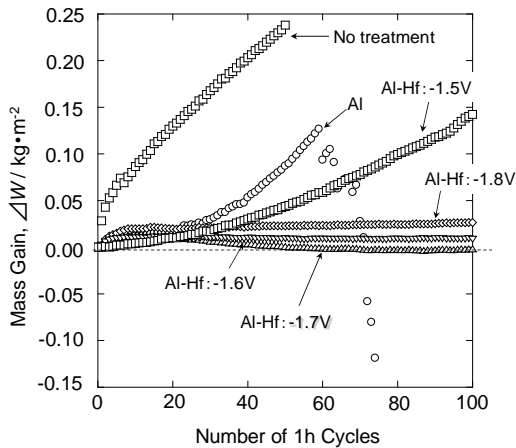


Fig.4 Mass change-time curves of Ni specimens with and without Al-Hf deposit during cyclic oxidation at 1423 K in air.

Fig.5 に、Al と Zr の同時電析を施した試料のサイクル酸化後の断面組織を示す。すべての試料において薄い Al_2O_3 皮膜が生成していることがわかる。さらに、 $-1.6 \sim -1.8 \text{ V}$ では Al_2O_3 皮膜中に少量の ZrO_2 が観察された。この ZrO_2 により耐サイクル酸化性が完全なと考えられる。

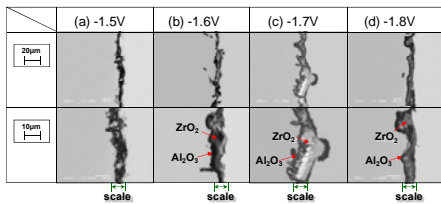


Fig.5 Cross-sectional micrographs of Ni specimens with Al-Zr deposits in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol%AlF₃-0.05 mol%ZrF₄ at (a) -1.5 V, (b) -1.6 V, (c) -1.7 V and (d) -1.8 V after cyclic oxidation test of 100 cycles at 1423 K in air.

Fig.6 に、Al と Hf の同時電析を施した試料のサイクル酸化後の試料断面を示す。これより、 -1.5 V では厚い NiO が生成しているため耐サイクル酸化性は悪いと考えられる。一方、 $-1.6 \sim -1.8 \text{ V}$ では薄い Al_2O_3 皮膜が生成し、 Al_2O_3 皮膜中には HfO_2 が生成していた。この HfO_2 により Al_2O_3 の剥離が抑制されたと考える。

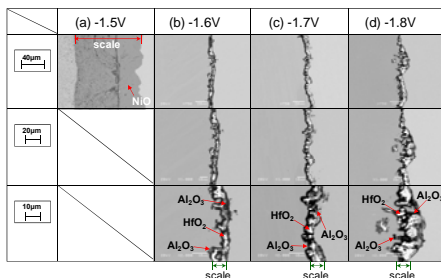


Fig.6 Cross-sectional micrographs of Ni specimens with Al-Hf deposits in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol%AlF₃-0.5 mol%HfF₄ at (a) -1.5 V, (b) -1.6 V, (c) -1.7 V and (d) -1.8 V after cyclic oxidation test of 100 cycles at 1423 K in air.

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 1 件)

Michihisa Fukumoto, Toru Ono, Takeshi Meguro,

Motoi Hara and Toshio Narita,
Formation of Ni Aluminide Containing Hf by Synchronous Electrodeposition of Al and Hf and Cyclic-oxidation Resistance Mater. Trans., 2010, Vol.51, No.4 , pp.720-726.

[学会発表] (計 1 件)

Tsuyoshi Yokota, Michihisa Fukumoto and Motoi Hara,
Formation of Ni-Aluminide Coating Containing Zr by Synchronous Electrodeposition of Al and Zr and Cyclic-Oxidation Resistance, The Sixth International Conference on Materials Engineering for Resources, Akita, Japan, 2009. 10, p.452-455.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者 福本 倫久

(FUKUMOTO MICHIHISA)

秋田大学・工学資源学部・材料工学専攻・講師

研究者番号：20343064

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：