

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：55201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03762

研究課題名（和文）積層クラッドを用いたアルミナイドとシリサイドの形成に及ぼす異種金属箔の影響の解明

研究課題名（英文）Clarification of effects of heterogeneous metal foil on formations of aluminide and silicide using lamination cladding

研究代表者

新野邊 幸市 (Niinobe, Kouichi)

松江工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号：20342545

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では積層クラッドと熱処理を用いてアルミナイドとシリサイドの形成を試み、異種金属箔の影響を調査した。すなわち、基材となる金属の板とアルミニウム板もしくはシリコン板を積層して熱処理を施すと、金属基材の境界面にアルミナイドもしくはシリサイドが生成する。この際に、異種金属箔を追加して積層することで、アルミナイドとシリサイドの形成過程に及ぼす異種金属箔の影響を調査した。本研究では、軽量アルミナイド、高融点アルミナイドさらには高融点シリサイドの形成を試み、異種金属箔の影響を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルミニウムとシリコンを構成元素とする金属間化合物はアルミナイドおよびシリサイドと称され、軽量で高温強度と耐酸化性に優れていることから、耐熱材料や高融点材料として期待されている。しかしながら、常温はもちろんのこと高温でも塑性加工性に乏しいため、積層クラッドと熱処理を用いた製造プロセスを開発した。本手法の加熱温度は鋳造法を用いるよりも低く、あらかじめ加熱前に形状を付与すると熱処理のみにより所要の製品形状が得られることから、低環境負荷の製造プロセスとして期待できる。本研究では積層する際に異種金属箔を追加することで、異種金属が及ぼす影響を調査した。

研究成果の概要（英文）：Formations of aluminide and silicide using lamination cladding and heat treatment were studied and effects of heterogeneous metal foils were investigated. By laminating metal plates of a substrate and an aluminum or a silicon plate and heating at high temperatures, an aluminide or a silicide was formed at the boundary of the metal substrate. Additionally, by laminating a heterogeneous metal foil, effects of the foil on the formation of the aluminide or the silicide were investigated. In this study, lightweight aluminides, high melting point aluminides and silicides were formed and effects of the heterogeneous metal foils were revealed.

研究分野：機械材料

キーワード：耐熱材料 高融点材料 金属間化合物 製造プロセス 熱処理 反応拡散 固液反応 溶融

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) アルミニウムとシリコンを構成元素とする金属間化合物はアルミナイドおよびシリサイドと称され、規則構造に起因して高温で強度を保持し、 Al_2O_3 や SiO_2 などの酸化物が表面に生成することにより耐酸化性を有する。このため、低比重な金属間化合物は軽量耐熱材料として、 2000°C を超えるような高い融点を有する金属間化合物は高融点材料として期待されている。しかしながら、アルミナイドやシリサイドは塑性変形能に乏しく、常温における冷間加工はもちろんのこと、鉄鋼材料や Ni 基超合金、Ti 合金などの構造用金属材料に適用される熱間加工が適用できないことから、精密鑄造や粉末焼結などに製造プロセスが限定されている。

(2) 研究代表者は図 1 に示す積層クラッドと熱処理を組み合わせた製造プロセスにより、アルミナイド系金属間化合物の製造を試み、Fe-Al 系アルミナイドの製造⁽¹⁾ や Ni-Al 系アルミナイドの製造⁽²⁾、Mo-Al 系および Nb-Al 系アルミナイドによる基材被覆⁽³⁾などを報告した。すなわち、基材となる金属板 (図中の A) とアルミニウム板 (図中の B) を交互に積層させて、無加圧のままアルミニウムの融点以上に加熱する。溶融したアルミニウムが基材金属と反応拡散を起こし、境界面に金属間化合物 (図中の A_xB_y) が生成するとともに、保持時間を長くするとアルミナイドが成長する。しかしながら、Nb-Al 系アルミナイドなどの一部のアルミナイドでは、生成したアルミナイドの結晶粒間にボイドが形成され、緻密かつ層状の形態を有したアルミナイドではないことが分かった。

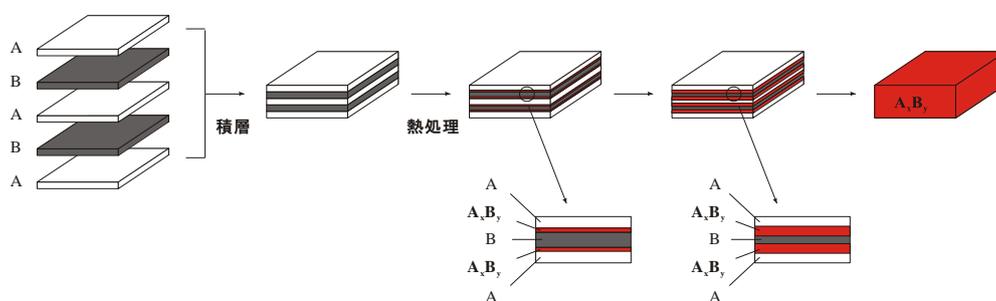


図 1 積層クラッドと熱処理を用いたアルミナイドおよびシリサイドの形成過程。

2. 研究の目的

本研究では、前述の課題を改善することを目的として、異種金属から構成される金属箔を基材金属とアルミニウムに追加して積層させて、アルミナイドの生成に及ぼす異種金属箔の影響を調査した。あわせて、高融点材料として期待されているシリサイドの形成を試み、同じく異種金属箔の影響を調査した。研究期間を 3 期に分け、第 1 期(2021 年)に高融点アルミナイド、第 2 期(2022 年)に軽量アルミナイド、第 3 期(2023 年)に高融点シリサイドの製造を行った。

3. 研究の方法

(1) 第 1 期となる 2021 年度には、Nb-Al 系および Mo-Al 系アルミナイドの形成過程に及ぼす異種金属箔の影響を調査した。これらのアルミナイドは Ni 基超合金などの既存の耐熱合金に比べて融点が高いことから、超高融点材料として期待されている。市販の Nb, Mo, Al 板を $10\text{mm}\times 15\text{mm}$ 程度の試験片に切断して、異種金属箔としては Ti, Fe, Ni, Mo の箔を採用して、 $10\text{mm}\times 15\text{mm}$ 程度に切断した。これらを Al の融点以上となる 700°C で加熱し、保持時間を 1h から 24h まで変化させて、組織の形成過程を調査した。得られた試料は精密切断機により中央部で切断して、切断面が観察面となるように熱硬化性樹脂に埋め込んだ後に、回転研磨機を用いて機械研磨を施し、ダイヤモンド砥粒およびコロイダル懸濁液を用いて鏡面に仕上げた。これらを光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により観察した。

(2) 第 2 期となる 2022 年度には、軽量耐熱材料として期待される Ti-Al 系および Fe-Al 系アルミナイドの形成を試み、アルミナイドの形成過程に及ぼす異種金属箔の影響を調査した。Ti-Al 系試料では厚さ 0.5mm の Al 板 2 枚を厚さ 0.01mm の異種金属箔で包み込み、厚さ 0.5mm の Ti 板 2 枚で上下から挟み込み、ステンレス製クリップにより固定した。異種金属箔としては Ni 箔、Fe 箔、SUS430 および SUS304 のステンレス鋼の箔を用いた。加熱温度は Al の融点の直上である 670°C もしくは 700°C とした。組織観察と観察試料の作製工程は第 1 期と同様とした。

(3) Si を構成元素とするシリサイドはアルミナイドに比べて、より高温域での耐酸化性や高温強度に優れている。そこで第 3 期となる 2023 年度には、異種金属箔をインサート材として用い、積層クラッドを利用したシリサイドの形成を試みた。基材金属には Mo を主として用い、シリサイドの中でも高融点を有する Mo-Si 系シリサイドの形成を試みた。10mm×10mm 程度に切断した厚さ 0.5mm の Mo 板を 2 枚、10mm×10mm および厚さ 1mm にカットされた市販の Si 板を 1 枚、さらに異種金属箔を用意して、Mo 基材板／異種金属箔／Si 板／異種金属箔／Mo 基材板の順に積層して、所定の温度域で加熱した。異種金属箔を用いず、Mo 基材板／Si 板／Mo 基材板の順に積層した場合、Si の融点である 1400℃程度に加熱して Si を熔融させる必要がある。しかしながら、異種金属箔を含めると、熔融温度が低下することにより、加熱温度を低下させることが期待できる。幾つかの異種金属箔を調査したところ、Ni を異種金属箔として Mo 系シリサイドを製造すると、シリサイドが Mo 基材に密着して生成することが分かった。そこで、Ni を異種金属箔として、Mo 系シリサイドの製造に及ぼす加熱条件の影響を調査した。

4. 研究成果

(1) Ti 箔もしくは Mo 箔を異種金属箔として積層した 3 元系の場合に限り、Nb-Al の 2 元系と異なる挙動が認められた。すなわち、Nb 基材と熔融した Al と異種金属箔の間で反応拡散が起こり、粒径 100nm オーダーの微細粒子からなるアルミナイドが形成され、この微細粒子は Nb 基材との密着性にも優れることが分かった。700℃で 24h 保持しても微細粒子は粒子の形態を保持しており、粒子間にボイドがあまり認められない。Ti 箔を積層させた試料に対して元素分析を行ったところ、微細粒子は 75at%Al の基本組成からなるアルミナイドで、Nb 以外にも Ti の含有を確認できた。一方で、Fe 箔と Ni 箔を用いた場合には、2 元系試料と比較して明確な差異が見られなかった。また、Mo-Al 系アルミナイドに対しては、Ti を異種金属箔として積層したが、基材と密着した微細粒子の形成は認められなかった。

(2) Ti-Al 系試料では、2 元系試料や Fe 箔を異種金属箔として用いたところ Al が側面に流れ出たが、Ni 箔やステンレス箔を用いたところ Al の流出がある程度抑制できた。いずれの試料でも粒子が Al 中に分布した組織が反応途中で形成され、Al が消滅して反応が終了すると、粒子が連結して Ti 基材上に層状に堆積し、2 元系試料と類似した形態となった。図 2 には 700℃で 1h 保持したときに得られた Ti 系アルミナイドの光学顕微鏡写真を示す。図 2(a)より Ni を異種金属箔として用いたところ、写真下部に位置する Ti 基材の上部側に層状の被覆層が形成されている。一方、図 2(b, c)に示す SUS430 と SUS304 を異種金属箔として用いたところ、視野中央部に Al が残存して、被覆層は図中の矢印で示す部位に限定して生成していた。また、SUS430 試料に比べて SUS304 試料に形成された被覆層の方が薄いことから、被覆層の生成速度は異種金属箔の種類に影響して、SUS304, SUS430, Ni の順に生成速度が大きくなり、とりわけ Ni 箔を利用すると保持時間 1h で反応が終了して基材が上下に分離していることが分かる。

第 1 期に実施した Nb-Al 系アルミナイドの形成過程と異なり、第 2 期に実施した Ti-Al 系試料では、第 3 元素である異種金属箔により微細粒子が形成しない。さらに、空洞が生じるなどの課題が見られた。しかしながら、純 Ni 箔を用いると共晶反応により Al 融液の熔融温度が低下し、Ni と Al だけが熔融して、Ti は熔融しない温度域が見られた。これにより、Al の融点以下である 650℃においても、Ni 箔を用いた場合にはアルミナイドが形成されることが分かった。

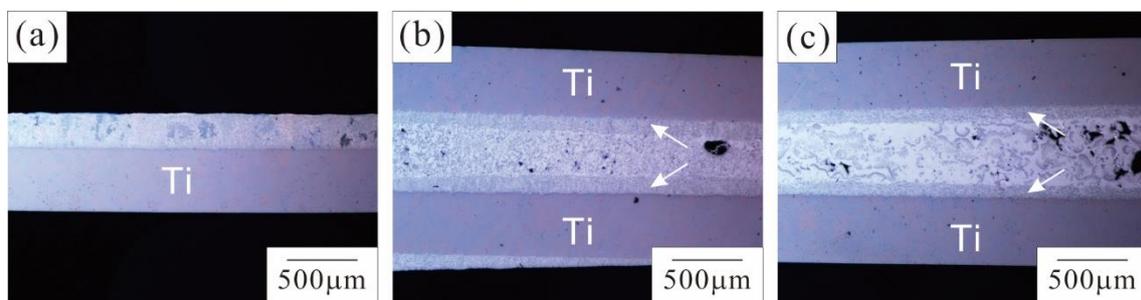


図 2 700℃で 1h 加熱して生成した Ti 系アルミナイドの光学顕微鏡写真：異種金属箔の種類 (a)Ni, (b)SUS430, (c) SUS304.

図 3 には 670°C で 1h 保持したときに得られた Fe 系アルミナイドの光学顕微鏡写真を示す。異種金属箔を用いたいずれの試料でも、Fe-Al 2 元系試料に見られる舌状形態を有した被覆層が形成され、構成相は Fe_2Al_5 であると見られる。図 3(a) より Ti を異種金属箔として用いたところ、舌状組織の上部、すなわち視野上部には空洞の多いアルミナイドが形成され、拡大写真から粒子形態を有する典型的な TiAl_3 が形成していた。すなわち、異種金属箔として Ti を用いた場合、Ti 箔と Fe 基材でそれぞれが単独にアルミナイドを形成し、 TiAl_3 と Fe_2Al_5 が生成したと見られる。同様に、図 3(b, c) に示す SUS430 と SUS304 を異種金属箔として用いた場合でも、Fe 基材側には典型的な舌状組織である Fe_2Al_5 が生成していることから、同じ Fe 鋼種であるステンレス鋼を用いても、アルミナイドの形成に影響を及ぼさないことが分かった。

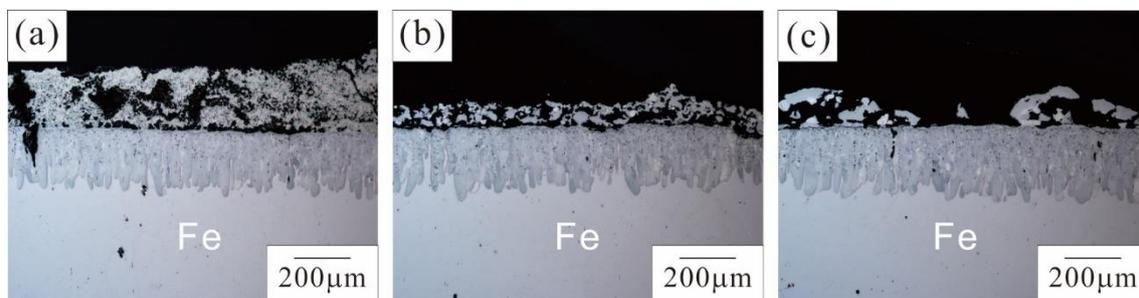


図 3 670°C で 1h 加熱して生成した Fe 系アルミナイドの光学顕微鏡写真：異種金属箔の種類 (a)Ti, (b)SUS430, (c) SUS304.

(3) Mo 板と Si 板のみを積層した Mo-Si 2 元系試料を 1410°C で加熱したところ、Si が溶融して Mo 基材との反応によりシリサイド層が生成した。シリサイド層は 2 相から構成され、元素分析の結果、主たる第 1 相は MoSi_2 、Mo 基材の境界に生成した第 2 相は Mo_5Si_3 であると特定ができた。比較試料として、Ni 板と Si 板のみを積層した Ni-Si 2 元系試料を 950°C で加熱したところ、 Ni_2Si を主たる構成相としたシリサイド層が生成した。一方、Ni 箔を含む Mo-Ni-Si 3 元系試料を 1000°C で加熱したところ、微細粒子が連結した被覆層が生成した。被覆層は Mo を 20at% 以上含むことから、1000°C で Mo 基材が Si と反応することが分かった。

【参考文献】

- (1) 新野邊幸市、井土祐希、瀧山直之：無加圧式クラッドと熱処理を用いた 2 元系 Fe-Al 金属間化合物の作製、日本金属学会誌、第 75 巻、第 4 号、2011 年、頁 213-222.
- (2) 新野邊幸市、竹下直也、澄郁夫：積層クラッドと熱処理を用いた Ni-Al 系金属間化合物の作製、日本金属学会誌、第 73 巻、第 3 号、2009 年、頁 216-225.
- (3) 新野邊幸市、澄郁夫、竹下直也：積層クラッドを用いた Mo および Nb に対するアルミナイド被膜の作製、日本金属学会誌、第 72 巻、第 6 号、2008 年、頁 457-463.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 米山太陽, 新野邊幸市
2. 発表標題 積層クラッドを用いた純Moのシリサイド被覆に及ぼすインサートNi箔の影響
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部 第55回若手フォーラム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 佐藤颯太, 新野邊幸市
2. 発表標題 インサート材を用いた純Tiに対するアルミナイド被覆層の作製
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部 第52回若手フォーラム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 柏木亨介, 新野邊幸市
2. 発表標題 インサート材を用いた純Feに対するアルミナイド被覆層の作製
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部 第52回若手フォーラム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 新野邊幸市, 佐藤颯太
2. 発表標題 積層クラッドと熱処理を用いた純Ti基材へのアルミナイド被覆に及ぼすインサート箔の影響
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K.Niinobe and D.Takeda
2. 発表標題 Development of Aluminide Layer on Nb Substrate Using Lamination Cladding of Al Sheet and Third Element Foil
3. 学会等名 INTERFINISH2020 20th world congress (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新野邊幸市, 武田大地
2. 発表標題 積層クラッドと熱処理を用いたNb基材へのアルミナイ ド被覆に及ぼすインサートTi箔の影響
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関