

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：55201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820016

研究課題名(和文)多積層したクラッド箔の発熱を利用したアルミナイドの創製ならびに被覆と接合への適用

研究課題名(英文)Development of Aluminides using heating of multi-lamination cladding, and its application to surface coating and joining

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・准教授

研究者番号：20342545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：次世代の耐熱材料として期待されているアルミナイドを、多積層クラッドと熱処理を用いて、無加圧の条件下で作製するとともに、その形成過程を調査した。Alの融点である933Kの近傍で熱処理したところ、Ni-Al系およびFe-Al系のいずれの試料でも、積層させた枚数の多い試料で、厚いアルミナイドが形成されることを確認した。この結果は1273K以上の高温でも同様に得られることも確認し、本手法を表面被覆や接合に適用した。

研究成果の概要(英文)：Aluminides have been candidates for new materials using at high temperatures. In this study, aluminides were developed by combining a multi-lamination cladding with a heat treatment, and the formation process of the aluminides was investigated in detail. By heating at temperatures near the Al melting point, the thickness of the formed aluminides was increased by increasing the number of the laminated foils using Ni-Al and Fe-Al foils. The results were confirmed at high temperatures more than 1273K, and applied to the surface coating and joining.

研究分野：機械材料

キーワード：金属間化合物 アルミナイド 反応拡散 クラッド 熱処理

### 1. 研究開始当初の背景

1980年代から1990年代にかけて、現用のNi基やCo基超合金に代わる次世代の耐熱材料として、Ti-Al, Ni-Al, Fe-Al系の金属間化合物、即ちアルミナイドが注目された。アルミナイドは含有するAlに起因して軽量であり、高温ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の保護膜を形成して耐酸化性が向上する。さらには、金属間化合物の規則的な結晶構造に起因して、高温でも強度を維持することができる。しかしながら、金属間化合物に特有な難加工性の問題が改善されず、精密铸造や粉末冶金を用いて比較的小さなバルク状部品が製造されているものの、実用化は限定されたものであった。

そこで、加工性の問題を改善するプロセスとして、無加圧式積層クラッドと熱処理を組み合わせた製造プロセスを開発した。基材となるTi, Ni, Feの板とAl板を用意して、所定の化学組成になるように積み重ねて、積層クラッド材を準備する。続いて、これに熱処理を施すと、基材板とAl板の境界面にアルミナイドが生成し、これを恒温保持するとアルミナイドが成長する。加熱前に圧延を加える、加熱中にプレス鍛造を施すなどの、荷重を負荷しないため、無加圧式積層クラッドと呼んでいる。

本研究では、基材とAlが接する界面では燃焼合成により自己発熱が起り、局所的に温度が上昇していると考えた。この結果として、箔を多積層化すると、局所的な高温が得られ反応が促進されることが考えられた。そこで、多積層化が及ぼす反応過程への影響を調査するとともに、本手法を異種金属の接合に適用した。

### 2. 研究の目的

(1) Ni-Al系アルミナイドの形成を試み、多積層箔からなる試料を用いて、反応過程の解明と被覆への検討を行った。

(2) Fe-Al系アルミナイドの形成を試み、多積層箔からなる試料を用いて、反応過程の解明と被覆への検討を行った。

(3) TiとFeの接合に無加圧式クラッド法を適用するとともに、インサート材の効果を調査した。

### 3. 研究の方法

(1) 厚さ0.05mm、純度99.9%のNi箔と厚さ0.05mm、純度99.9%のAl箔を原材料として使用した。Ni箔は10mm×15mm、Al箔は9×14mmに切断した。厚さ0.05mmのNi箔16枚と厚さ0.05mmのAl箔15枚を交互に積層させ、これを厚さ0.5mmの純Ni板で上下から挟んだものを作製し、これをNi-16と称する。厚さ0.05mmのNi箔6枚と厚さ0.05mmのAl箔5枚を交互に積層させ、これを厚さ1.0mmのNi板で上下から挟んだものを、Ni-6と称する。

試料の酸化を防止するため、積層した試料は厚さ0.05mmのTa箔に包み込み、隙間が生じないようにステンレス製クリップで固定した。これらを石英ガラスに封入して、真空排気後に高純度Arガスを充填した。

ここで、NiとAlの密度である8.908g/cm<sup>3</sup>と2.699g/cm<sup>3</sup>、ならびに各々の原子量である58.69と26.98を用いてAl濃度を計算すると、試料の理論組成はNi-16及びNi-6のいずれでもNi-35.6at%Alとなる。

加熱温度は933Kから1473K、保持時間は180sから3.6ksとした。最初に、933Kから953Kの低温域における、金属間化合物の生成過程を調べた。続いて、高温域である1073Kから1473Kについて調べた。熱処理後は石英ガラスを炉内から取り出して、石英ガラス中で空冷した。得られた試料の中央を精密切断機で切断し、樹脂に埋め込んだ後に機械研磨した。鏡面仕上げとして、アルコールを滴下しながら粒径3μm、1μmのダイヤモンド砥粒で研磨し、さらにアルミナ研濁液で研磨した。試料の観察には、主に光学顕微鏡(OM)を使用した。なお、反応相の厚さはOM像に10μm間隔で80本の線を引き、これを平均して求めた。

(2) 厚さ0.05mmのSUS430箔と、厚さ0.05mm、純度99.9%のAl箔を原材料として使用した。SUS430箔は10mm×15mm、Al箔は9×14mmに切断した。積層の仕方はNi-Al系の試料と同様とし、SUS430箔16枚を使用したものをS-16、SUS箔6枚を使用したものをS-6と称する。多積層箔の試料は、S-16で厚さ0.5mmのSUS430板、S-6で厚さ1.0mmのSUS430板を用いて、上下から固定した。加熱条件および、試料の観察方法は前述と同様なものとした。

(3) 直径13mmの丸棒状S45C、厚さ1.2mmの板状の純鉄、厚さ1.0mmの板状の純Tiを用いた。S45Cは精密切断機を用いて、厚さ0.15mmとなるように切断した。純Tiと純鉄の寸法は10mm×10mmとした。厚さ0.05mmのNi箔とAl箔から、10mm×10mmの薄片を切断して、これをインサート材とした。純Tiと純鉄、および純TiとS45Cを重ね合わせ、酸化防止のためTa箔に包み込んだ。隙間が生じないようにするため、直径11.5mmの鉄製のボルトで押さえ込んだものを用意した。インサート材を用いる場合は、純Tiと鋼材の間に挟み込むようにした。

準備した試料を石英管に入れ、真空排気を行い、最後にArガスを充填した。加熱温度は1173Kとして、加熱時間は300s及び1.8ksとした。熱処理後は石英管を炉内から取り出して空冷した。走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて組織観察を行い、合わせて、付属しているエネルギー分散型特性X線元素分析装置により元素分析を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 図 1 に加熱温度 933K, 943K 及び 953K, 保持時間 300s で得られた試料の OM 像を示す. ここでは Al の融点近傍の低温域で加熱した結果を示す. いずれの試料でも, 中央の Al 相と上下の Ni 相間には反応相が確認できる. 図 1(a)より, Ni-6 を 933K で加熱した場合, Al 相は残留し, Al 相中や Ni 相側の界面から針状の晶出相( $\text{NiAl}_3$ )が生成した. さらに, Al 相と Ni 相の境界面には, 等軸粒が層状に生成した反応相( $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ )が  $6.2\mu\text{m}$  ほど生成していることが分かった. 図 1(c,e)より, 加熱温度を 943K と 953K へ上昇させると, 層状の反応相である  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  の厚さが増加した. これを測定すると, 943K で  $8.4\mu\text{m}$ , 953K で  $10\mu\text{m}$  であった. 次に, Ni-16 の試料を観察する. 図 1(b)より, 加熱温度 933K の場合, Ni-6 と同様な組織形態が見られ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  の厚さは  $10\mu\text{m}$  であった. 図 1(d,f)より,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  の厚さを求めると, 943K で  $11\mu\text{m}$ , 953K で  $13\mu\text{m}$  となった. 以上の結果より, いずれの加熱温度でも, 生成した反応相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  の厚さは Ni-16 の方が大きくなることが分かった.

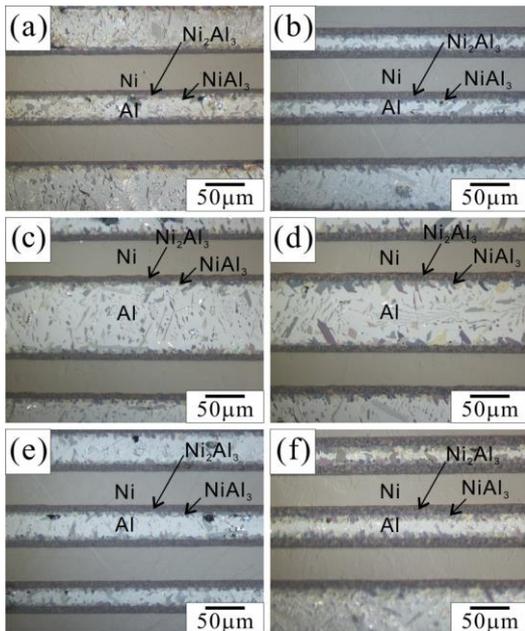


図 1 Ni-6(左)と Ni-16(右)を保持時間 300s で熱処理した試料の光学顕微鏡像 : (a,b) 933K, (c,d) 943K, (e,f) 953K.

加熱温度が 933K から 953K までの低温域で生成した  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  について, 厚さと時間の関係を放物線則に従い整理した. 得られた結果を図 2 に示す. 拡散が律速する反応相の成長では, 厚さが時間の平方に比例することから, 時間の平方を横軸とし,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  の厚さを縦軸とした. 図 2(a)より, 加熱温度 933K では, Ni-6 と Ni-16 のどちらも時間の経過に伴い, 直線的に厚さが増加しているとわかる. さらに, Ni-6 よりも Ni-16 の方が厚いことが分かる. 図 2(b,c)より, 加熱温度を 943K, 953K

へ上昇させても, 933K と同様の変化が見られることが分かる.

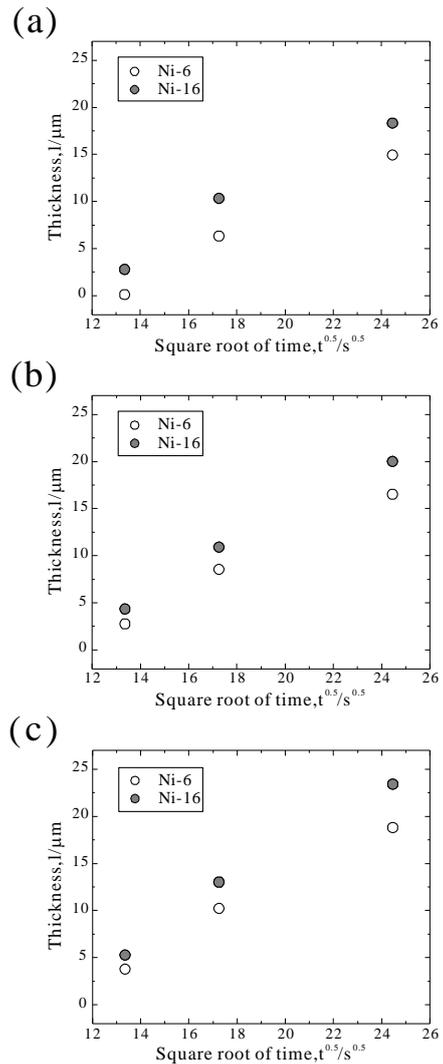


図 2  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  の厚さの時間変化: (a) 933K, (b) 943K, (c) 953K.

図 3 に加熱温度 1373K と 1473K, 保持時間 300s の試料の OM 像を示す. 図 3(a)より, Ni-6 を 1373K で加熱した場合, 加熱温度 933K から 953K で見られた  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  が消滅し, 紫色の NiAl の単一相と黄色の DP1 が生成した. 求められた厚さは NiAl が  $21\mu\text{m}$ , DP1 が  $7.1\mu\text{m}$  であった. ここで, DP1 相および後述の DP2 相は NiAl と  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の 2 相領域の Al 濃度を有していることが元素分析により分かったため, dual phase に因んで称している. 図 3(c)より, 加熱温度 1473K では, NiAl の厚さが  $16\mu\text{m}$ , DP1 が  $8.9\mu\text{m}$  であった. NiAl と DP1 に加えて, 縞模様を有した黄色のコントラストの反応相(DP2)が  $9.3\mu\text{m}$  ほど確認できた. DP2 は, DP1 に比べてさらに Al 濃度の低いことが分かっている. この結果, 加熱温度が上昇するに従い, NiAl 相は減少して, DP1 が増加し, さらに DP2 が生成することが分かった. NiAl は DP1 および DP2

の成長に従い、減少すると見られる。

次に、Ni-16 の試料を観察する。図 3(b)より、Ni-16 でも NiAl と DP1 が見られ、厚さは NiAl で  $31\mu\text{m}$ 、DP1 では  $7.8\mu\text{m}$  であった。図 3(d)より、加熱温度を  $1473\text{K}$  へ上昇させると、NiAl と DP1 及び DP2 が生成した。厚さは、NiAl で  $20\mu\text{m}$  に減少し、DP1 が  $9.2\mu\text{m}$ 、DP2 が  $9.8\mu\text{m}$  となった。前述の Ni-6 の値と比べると、Ni-16 の方が DP1 および DP2 で厚さが大きくなり、多積層による成長の促進が高温でも認められた。

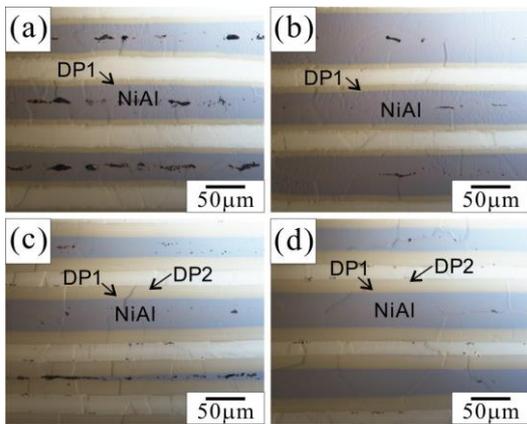


図 3 Ni-6(左)と Ni-16(右)を保持時間 300s で熱処理した試料の光学顕微鏡像：(a,b)  $1373\text{K}$ , (c,d)  $1473\text{K}$ .

いずれの試料でも、Ni 箔と Al 箔の多積層試料を固定する際に、上下に  $0.5\text{mm}$  もしくは  $1.0\text{mm}$  の厚い Ni 板を用いた。この Ni 板と多積層材との接合界面を観察したところ、多積層の部分と変化が無く、かつ剥離は認められなかった。また、加熱温度  $1473\text{K}$  で  $3.6\text{ks}$  保持すると、多積層材と Ni 板の界面にカーケンダールポイドが確認されたが、剥離までには至らなかった。以上の結果より、多積層材を表面被覆に利用することが可能であると分かった。

(2) 図 4 に加熱温度  $933\text{K}$ 、保持時間 300s, 480s, 600s で熱処理して得られた試料の OM 像を示す。視野の中央に見られる灰色の層が SUS430 箔であり、上下に見られる白色の層が Al となり、SUS430 と Al の間に見られる濃い灰色の層が生成した反応相である。図 4(a,b)より、保持時間 300s における S-16 では、層状に反応相が生成しているのに対して、S-6 では点状であり、層状になるまで生成していない。図 4(c,d,e,f)より、保持時間 480s 以上になると、いずれの試料でも層状の反応相が生成され、時間経過に従って層が成長していくことが分かる。反応相は元素分析の結果、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  であることが分かった。

生成した  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  の厚さを測定したところ、保持時間 480s の S-16 で  $16.7\mu\text{m}$ 、S-6 で  $12.7\mu\text{m}$  と求められた。保持時間 600s では、S-16 で  $26.2\mu\text{m}$ 、S-6 で  $22.5\mu\text{m}$  となった。

以上の結果より、Al の融点近傍である  $933\text{K}$  で加熱処理を行ったところ、多積層となる S-16 の方が、生成する  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  が厚いことが分かった。この結果は、加熱温度  $1173\text{K}$  および  $1273\text{K}$  で加熱処理を行い、 $\text{FeAl}$  が反応相として生成した場合でも見られた。また、多積層試料を固定する際に用いた SUS430 板と多積層材との接合界面を観察したところ、剥離は認められなかった。

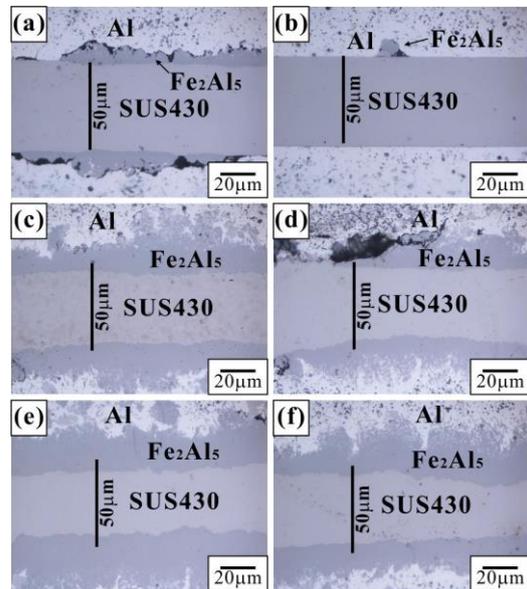


図 4 S-16(左)と S-6(右)を加熱温度  $933\text{K}$  で熱処理した試料の光学顕微鏡像：(a,b) 300s, (c,d) 480s, (e,f) 600s.

(3) 図 5 に加熱温度  $1173\text{K}$ 、保持時間 300s 及び  $1.8\text{ks}$  で得られた、Ti と純鉄の接合試料を示す。Al をインサート材に用いた場合、接合がなされず、試料の剥離が見られた。ここでは、Ni をインサート材とした場合の結果を示す。図 5(a)より、300s 保持後の Ti-Fe の接合界面には、金属間化合物は確認されなかったが、図 5(b)より、 $1.8\text{ks}$  保持後の Ti-Fe の接合界面に金属間化合物が確認された。金属間化合物  $\text{TiFe}$ 、 $\text{TiFe}_2$  と見られ、それらの厚さは、約  $1\mu\text{m}$  の薄い層であることも分かる。また、Ti 側には Fe 原子が固溶したとみられる、 $25\mu\text{m}$  程度の単一相が確認された。さらに、この単一相の上側には、針状組織が確認できた。図 5(c)より、Ni インサート材の Ti-Ni の接合界面に、 $3\mu\text{m}$  程度の金属間化合物が確認された。この金属間化合物は、Ti 側から順に  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ 、 $\text{TiNi}$ 、 $\text{TiNi}_3$  と見られる。また、Ti 中に、針状組織が確認された。Ni-Fe の接合界面においては、金属間化合物の生成は認められなかった。図 5(d)より、金属間化合物は図 5(c)と比べて成長していることが確認でき、厚さは  $10\mu\text{m}$  程度であった。 $\text{TiNi}_3$  の周囲を確認すると、ポイドの生成が認められた。一方、Ni-Fe の接合界面では、金属間化合物の形成は認められなかった。

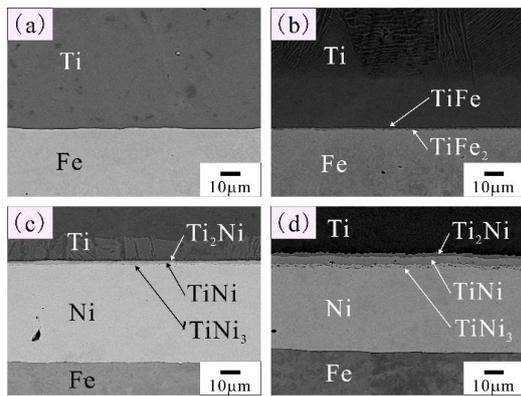


図5 加熱温度 1173K, 加熱時間 300s(左) 及び 1.8ks(右)で熱処理した試料の SEM 像 : (a,b)Ti-Fe, (c,d)Ti-Ni-Fe.

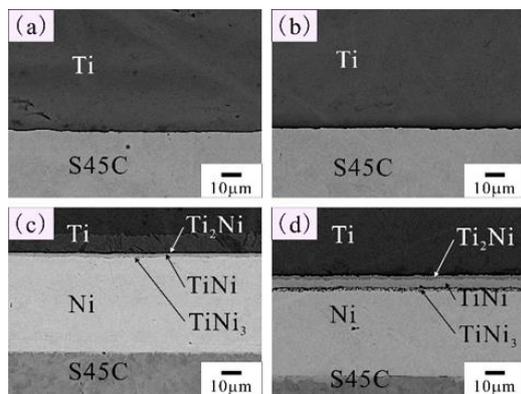


図6 加熱温度 1173K, 加熱時間 300s(左) 及び 1.8ks(右)で熱処理した試料の SEM 像 : (a,b)Ti-S45C, (c,d)Ti-Ni-S45C.

図6に加熱温度 1173K, 加熱時間 300s 及び 1.8ks で得られた Ti と S45C の接合試料を示す. 図 6(a)より, 300s 保持した Ti-S45C の接合界面には, 金属間化合物は確認されなかった. 図 6(b)より, 同じく 1.8ks 保持した試料でも金属間化合物は確認されなかった. また, Ti と純鉄の接合試料に見られた Ti 側の針状組織も見られなかった. この結果より, S45C に含まれる炭素の影響により, Fe 原子の Ti 側への拡散は抑制され, 金属間化合物が成長しにくいと見られる. 図 6(c)より, Ti-Ni の接合界面に, 3µm 程度の金属間化合物が確認された. 図 5(c)に示した Ti-純鉄の場合と同様に, Ti 側から順に  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi$ ,  $TiNi_3$  と見られる. Ni-S45C の接合界面においては, 化合物の生成は認められなかった. 図 6(d)より, Ti-Ni の接合界面に, 10µm 程度の金属間化合物が確認された. 図 6(c)と比べて, 金属間化合物が成長していることが確認された. Ni-S45C の接合界面においては, 化合物の生成は認められなかった.

## 5. 主な発表論文等 〔学会発表〕(計 7 件)

- ①原良介, 新野邊幸市, 多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, 日本機械学会中国四国支部, 2016.3.8, 松山市.
- ②山根諒, 新野邊幸市, 無加圧式積層クラッドと 2 段階熱処理を利用した SUS430 に対するアルミナ被膜の作製, 日本鉄鋼協会, 2015.9.17, 福岡市.
- ③山根諒, 新野邊幸市, 積層クラッドと熱処理を利用した SUS430 に対するアルミナ被膜の作製, 日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部, 2015.8.19, 広島市.
- ④山根諒, 新野邊幸市, 無加圧式積層クラッドを利用した Fe-Al 系傾斜機能材料の作製, 日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部, 2015.2.20, 岡山市.
- ⑤新野邊幸市, 野々村直人, 2 段階熱処理を利用した SUS430 に対する傾斜組成アルミナ被膜の作製, 日本鉄鋼協会, 2014.9.26, 名古屋市.
- ⑥新野邊幸市, 多積層クラッドを用いた Fe-Al 系および Ni-Al 系金属間化合物の作製, 日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部, 2014.8.21, 徳島市.
- ⑦新野邊幸市, 足立喬介, 積層クラッドを用いた Ni-Al 系金属間化合物の生成に及ぼす熱処理の影響, 日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部, 2013.8.19, 松山市.

## 6. 研究組織

### (1)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・  
准教授  
研究者番号 : 20342545